

Г. Н. Дульнев

В. В. Новиков

ПРОЦЕССЫ ПЕРЕНОСА В НЕОДНОРОДНЫХ СРЕДАХ



Ленинград
ЭНЕРГОАТОМИЗДАТ
Ленинградское отделение
1991

ББК 31.31

Д 81

УДК 536

Рецензент *В. Ф. Цветков*

Редактор *Е. Г. Никитина*

Д $\frac{2203020000-106}{051 (01)-91}$ 135-90

ISBN 5-283-04418-1

ПРЕДИСЛОВИЕ

Неоднородные среды (гетерогенные системы), к которым относятся и композиционные материалы, распространены в природе и широко используются в технике. Большое число исследователей занято изучением тепло- и электрофизических, диффузионных, магнитных и механических свойств неоднородных материалов в широком диапазоне изменения температур, в условиях наложения различных физических полей и т. д.

Этой проблемой исследователи занимаются более ста лет. Первые работы связаны с именами Максвелла и Рэлея. При изучении физико-механических свойств неоднородных сред было предложено значительное количество методов, приемов исследования, эмпирических и полуэмпирических формул и т. д. Удивительно, что многие результаты забывались и неоднократно переоткрывались в разное время и в разных странах. Внимательное знакомство с материалом приводило к выводу, что в данной области отсутствует единая концепция, общий метод анализа физико-механических свойств и отмечается информационная перенасыщенность. В таких случаях возникает стремление к обобщению материала и выработке общих подходов к проблеме. Наибольшее число таких работ опубликовано в период с 1960–1980 гг., среди них упомянем монографии немецкого специалиста по сушке О. Кришера, французского физика А. Миснара, советских исследователей А. Ф. Чудновского, Л. Л. Васильева, С. А. Танаевой, Е. А. Литовского, И. А. Пучкелевич, Т. Д. Шермергора, А. В. Лыкова. В 1974 г. вышла справочная книга Г. Н. Дульнева и Ю. П. Заричняка, в которой была показана перспективность методов теории обобщенной проводимости в сочетании с геометрическим моделированием структуры для расчета теплопроводности неоднородных сред. Авторы выделили среди многообразия методов наиболее продуктивные и дали их обоснование. За пятнадцать лет со дня выхода этой книги появилось много последователей предложенного подхода, которые успешно его применяли для определения различных физических и механических свойств неоднородных и композиционных материалов. В семидесятые годы полу-

чили развитие совершенно новые методы исследования процессов переноса, в частности, теория протекания, или перколяции, которая вызвала появление сотен статей и стимулировала прогресс ряда направлений физики твердого тела. Появилась возможность подняться на новый уровень обобщения и предложить метод, позволяющий с единых позиций анализировать не только тепло- и электропроводность неоднородных материалов, но и диффузионные, магнитные, механические свойства в широком диапазоне изменения температур, в условиях наложения различных физических полей, при фазовых переходах и т. д. Все это и составляет содержание предлагаемой книги, в которой обобщены результаты исследований процессов переноса, проведенных сотрудниками проблемной лаборатории теплофизики Ленинградского института точной механики и оптики. Авторы надеются, что им удалось в какой-то степени уменьшить информационное перенасыщение в рассматриваемой области, что и составляет одну из задач науки.

Главы 1—7 написаны Г. Н. Дульневим, 8—10 — В. В. Новиковым. Значительное число расчетов было выполнено Б. Л. Муратовой, она также оказала большую помощь в подготовке рукописи, за что авторы выражают глубокую признательность.

Замечания и пожелания по книге просьба направлять по адресу: 191065, Ленинград, Д-65, Марсово поле, 1. Ленинградское отделение Энергоатомиздата.

Авторы

ПРОВОДИМОСТЬ НЕОДНОРОДНЫХ СРЕД

1.1. ОБЪЕКТ ИССЛЕДОВАНИЯ

Рассмотрим системы, состоящие из малых однородных областей (компонентов), разграниченных поверхностями раздела. Такие системы называются неоднородными, или гетерогенными. Это композиционные, зернистые и волокнистые материалы, различные сплавы, композиты, металлокерамика и др.

В последние годы большое внимание в физике конденсированной среды уделено исследованию процессов переноса в материалах с неупорядоченной структурой — жидкостях, стеклах, сильно легированных полупроводниках, неоднородных проводниках. Примерами последних могут служить сильно спрессованные смеси проводящих и непроводящих материалов; двухфазные системы, в которых одна фаза обладает значительно большей проводимостью, нежели другая; микропористые стекла, поры которых заполнены различными веществами. Особый интерес представляют собой ультрадисперсные среды, состоящие из малых частиц с размерами $1 \cdot 10^{-9} - 1 \cdot 10^{-7}$ м.

Обилие работ по неупорядоченным средам обусловлено запросами техники и прежде всего приборостроения. Современная электроника и оптика требуют материалов со столь разнообразными характеристиками, что набор одних лишь чистых кристаллов становится явно недостаточным. К настоящему времени перечень известных природных и искусственно созданных веществ насчитывает около четырех миллионов наименований, к числу которых ежегодно добавляется около ста тысяч новых, что приводит к громадному количеству сочетаний известных веществ при образовании смесей с различной структурой и концентрацией компонентов. Поэтому наиболее перспективным представляется комплексное исследование свойств материалов: теоретическими методами предсказываются физические свойства смеси или композиционного материала и при необходимости результаты корректируются минимальным по трудоемкости числом экспериментов. Смесей можно классифицировать по разным признакам: по числу компонентов и их агрегатному состоянию, по характеру структуры, по физико-химическим процессам взаимодействия различных компонентов. Последний признак позволяет разделить различные смеси на механические и немеханические. Механическими будем называть такие смеси, в которых коэффициенты проводимости (теплопроводности, электропроводности, диффузии и др.) исходных компонентов не зависят

от их концентрации; в противном случае смеси будем называть немеханическими. В книге в основном рассматриваются механические смеси. При этом принят комбинированный метод исследования процессов переноса, включающий как феноменологический подход к расчету физических свойств, так и представления молекулярно-кинетической теории.

1.2. ТЕОРИЯ ОБОБЩЕННОЙ ПРОВОДИМОСТИ

Известно, что группа различных физических процессов описывается уравнениями типа

$$A = \Lambda B, \quad (1.1)$$

где A , B — некоторые векторные величины, а Λ — коэффициент переноса либо другой физический параметр материала.

В столбцах 2 и 4 табл. 1.1 записаны уравнения такого типа. Они связывают тепловой поток j_{qi} и градиент температуры ∇T_i ; поток электричества j_{ei} , электрическую индукцию D_i и напряженность электрического поля φ_i ; магнитную индукцию B_i и напряженность магнитного поля H_i ; поток массы j_{mi} и градиент концентрации ∇C_i и т. д. Следовательно, определение теплопроводности λ , электропроводности σ , магнитной проницаемости μ , диффузии D и некоторых других физических параметров гетерогенных систем можно свести к определению так называемого обобщенного коэффициента проводимости Λ . Структура последнего будет одинакова, если уравнения и условия однозначности (столбцы 2—4), описывающие данные явления, имеют одинаковый вид.

Из соотношения (1.1) и табл. 1.1 следует, что для определения эффективных характеристик неоднородного материала (НМ) необходимо определить распределение физических полей во всех компонентах (столбцы 2 и 3), а потом уже перейти к квазигомогенной среде (столбец 4). Ясно, что это очень трудная задача, для решения которой требуется детальная информация о геометрии, ориентации и расположении всех составляющих компонентов неоднородного материала. Воспользуемся эргодической гипотезой, согласно которой среднее по объему совпадает со средним по ансамблям. Иными словами, допускается, что эффективные свойства неоднородного материала не зависят от исследуемого образца, пока все образцы материала имеют одинаковую в статистическом отношении структуру. Итак, для определения эффективных свойств НМ нужна только статистическая информация о его внутренней структуре, которая не одинакова для различных образцов, полученных при близких условиях.

Рассмотрим, например, неоднородный материал, состоящий из двух сортов одинаковых изомерных частиц, заполняющих без пустот весь объем системы (такую систему будем в дальнейшем называть

Определение коэффициентов переноса

Физическое свойство материала	Уравнения для микрообласти (в компонентах)	Граничные условия на поверхности раздела компонентов	Уравнения для макрообластей гетерогенной системы
1	2	3	4
Теплопроводность λ	$j_{qi} = -\lambda_i \nabla T_i$ $\operatorname{div} j_{qi} = 0$	$\lambda_i \frac{\partial T_i}{\partial n} = \lambda_{i-1} \frac{\partial T_{i-1}}{\partial n}$	$\langle j_q \rangle = -\lambda \langle \nabla T \rangle$ $\operatorname{div} \langle j_q \rangle = 0$
Электропроводность σ	$j_{ei} = -\sigma_i \nabla \varphi_i$ $\operatorname{div} j_{ei} = 0$	$\sigma_i \frac{\partial \varphi_i}{\partial n} = \sigma_{i-1} \frac{\partial \varphi_{i-1}}{\partial n}$	$\langle j_e \rangle = -\sigma \langle \nabla \varphi \rangle$ $\operatorname{div} \langle j_e \rangle = 0$
Диэлектрическая проницаемость ϵ	$D_i = -\epsilon_i \nabla \varphi_i$ $\operatorname{div} D_i = 0$	$\epsilon_i \frac{\partial \varphi_i}{\partial n} = \epsilon_{i-1} \frac{\partial \varphi_{i-1}}{\partial n}$	$\langle D \rangle = -\epsilon \langle \nabla \varphi \rangle$ $\operatorname{div} \langle D \rangle = 0$
Магнитная проницаемость μ	$B_i = \mu H_i$ $\operatorname{div} B_i = 0$	$\mu_i \frac{\partial \varphi_i}{\partial n} = \mu_{i-1} \frac{\partial \varphi_{i-1}}{\partial n}$	$\langle B \rangle = -\mu \langle \nabla \varphi \rangle$ $\operatorname{div} \langle B \rangle = 0$
Диффузия D_i	$j_{im} = -D_i \nabla C_i$ $\operatorname{div} j_{im} = 0$	$D_i \frac{\partial C_i}{\partial n} = D_{i-1} \frac{\partial C_{i-1}}{\partial n}$	$\langle j_m \rangle = -D \langle \nabla C \rangle$ $\operatorname{div} \langle j_m \rangle = 0$

статистическим НМ). Для измерения эффективных свойств из данного материала изготовим серию образцов. Полученные образцы будут макроскопически одинаковы, однако, при детальном изучении оказывается, что в разных образцах распределение компонентов по объему может быть совершенно различно. Такая серия образцов называется ансамблем.

Эргодическая гипотеза утверждает, что для определения эффективных характеристик материала не нужно проводить усреднение по ансамблю, а достаточно провести усреднение по объему образца V . Поэтому под эффективными свойствами неоднородных материалов в дальнейшем будем понимать материальные характеристики C , связывающие два тензорных поля, усредненных по объему V (обозначим их $\langle j \rangle$ и $\langle \varphi \rangle$), линейными соотношениями, т. е.

$$\langle j \rangle = C \langle \varphi \rangle; \quad \langle \varphi \rangle = S \langle j \rangle, \quad (1.2)$$

где $j\varphi = I$; I — единичный тензор.

Угловые скобки $\langle \dots \rangle$ означают усреднение по объему V :

$$\langle f \rangle = \frac{1}{V} \iiint f(x, y, z) dx dy dz. \quad (1.3)$$

В частности, если тензорные поля j и φ вырождаются в векторные, то под C (или S) будем подразумевать коэффициент обобщенной проводимости Λ (см. табл. 1.1). Если j и φ — тензорные поля, то под C (или S) будем подразумевать тензоры модулей упругости, коэффициент теплового расширения и т. д. В книге в основном рассматриваются обобщенные коэффициенты проводимости Λ , связывающие два векторных поля $\langle j \rangle$ и $\langle \varphi \rangle$, а в гл. 9 и 10 — свойства материала C , связывающие два тензорных поля.

Как уже отмечалось, коэффициенты переноса для гетерогенных систем определяют в два этапа: на первом изучают распределение поля в компонентах системы с учетом граничных условий, на втором — находят на основе суперпозиции полей компонентов средние поля по объему всей системы. Для i -й области (компонент i) поток $j_i(r)$ связан с потенциалом $\varphi_i(r)$ уравнением (столбец 2 табл. 1.1)

$$j_i(r) = -\Lambda_i \nabla \varphi_i(r), \quad (1.4)$$

где $r = x i + y j + z k$ — радиус-вектор точки в объеме V .

Средние по объему системы V физические поля определяются зависимостями (см. столбец 4 табл. 1.1)

$$\langle j \rangle = \frac{1}{V} \int_V j_i dV; \quad \langle \nabla \varphi \rangle = \frac{1}{V} \int_V \nabla \varphi_i dV; \quad \langle j \rangle = -\Lambda \langle \nabla \varphi \rangle. \quad (1.5)$$

Таким образом, эффективный коэффициент обобщенной проводимости Λ является функцией проводимостей компонентов Λ_i и их концентраций m_i , т. е.

$$\Lambda = f(\Lambda_i, m_i). \quad (1.6)$$

Установление вида этой функциональной зависимости и является задачей обобщенной теории проводимости.

Решение системы уравнений (1.4)–(1.6) для гетерогенной системы связано с большими математическими трудностями и возможно для простейших структур. Поэтому прибегают к моделированию структуры гетерогенной системы, а также к различным математическим приближениям. Более чем за столетнее изучение физических свойств гетерогенных систем было предложено множество моделей и уравнений для определения Λ . При этом для получения нового результата использовались различные методы решения, однако часто поздние работы повторяют более ранние или полученный результат не имеет преимуществ по сравнению с предшествующими работами. Для объяснения такого положения продолжим анализ поставленной задачи.

В качестве примера рассмотрим двухкомпонентную систему. Из выражения (1.5) для среднего потока следует

$$\begin{aligned} \langle j \rangle &= \frac{1}{V} \int_V j_i dV = \frac{1}{V} \left[\int_{V_1} j_1 dV_1 + \int_{V_2} j_2 dV_2 \right] = \\ &= - \frac{1}{V} \left[\int_{V_1} \Lambda_1 \nabla \varphi_1 dV_1 + \int_{V_2} \Lambda_2 \nabla \varphi_2 dV_2 \right] = \\ &= - \left[\frac{V_1}{V} \Lambda_1 \frac{1}{V_1} \int_{V_1} \nabla \varphi_1 dV_1 + \frac{V_2}{V} \Lambda_2 \frac{1}{V_2} \int_{V_2} \nabla \varphi_2 dV_2 \right] = \\ &= -(\Lambda_1 m_1 \langle \nabla \varphi_1 \rangle + \Lambda_2 m_2 \langle \nabla \varphi_2 \rangle). \end{aligned}$$

Итак,

$$\langle j \rangle = -\Lambda_1 m_1 \langle \nabla \varphi_1 \rangle - \Lambda_2 m_2 \langle \nabla \varphi_2 \rangle. \quad (1.7)$$

Здесь $m_1 = V_1/V$, $m_2 = V_2/V$ — объемные концентрации компонентов.

Найдем средний по объему градиент $\langle \nabla \varphi \rangle$. Из уравнения (1.5) следует, что

$$\langle \nabla \varphi \rangle = m_1 \langle \nabla \varphi_1 \rangle + m_2 \langle \nabla \varphi_2 \rangle. \quad (1.8)$$

Запишем последние выражения с учетом уравнения (1.5) в безразмерном виде:

$$\left. \begin{aligned} \Lambda &= \Lambda_1 m_1 \Psi_1 + \Lambda_2 m_2 \Psi_2; \\ m_1 \Psi_1 + m_2 \Psi_2 &= 1; \quad \Psi_i = \langle \nabla \varphi_i \rangle / \langle \nabla \varphi \rangle / \langle \nabla \varphi \rangle^2, \quad i = 1, 2. \end{aligned} \right\} \quad (1.9)$$

Система двух уравнений (1.9) содержит три неизвестных. Для замыкания системы уравнений необходима дополнительная информация, например, сведения о структуре гетерогенной системы, данные специально поставленного эксперимента и т. д. Решение проблемы замыкания позволило, как будет показано далее, объяснить многообразие методов и приемов при определении коэффициентов переноса смесей.

Рассмотрим простейшую структуру — системы неограниченных пластин (слоистая структура). Если слои параллельны потоку $\langle j \rangle$, то $\Psi_1 = \Psi_2 = 1$ и

$$\Lambda = m_1 \Lambda_1 + m_2 \Lambda_2. \quad (1.10)$$

Если слои перпендикулярны потоку, то

$$\begin{aligned} \Lambda_1 \langle \nabla \varphi_1 \rangle &= \Lambda_2 \langle \nabla \varphi_2 \rangle \quad \text{или} \quad \Psi_1 = \Psi_2 \Lambda_2 / \Lambda_1; \\ \Lambda &= (m_1 / \Lambda_1 + m_2 / \Lambda_2)^{-1}. \end{aligned} \quad (1.11)$$

Рассмотрим бинарные неоднородные среды, компоненты которых могут быть распределены в пространстве как хаотически, так и упорядоченно. При этом неоднородная среда может быть изотропной и анизотропной; примеры изотропных и анизотропных бинарных систем представлены на рис. 1.1. Более подробно рассмотрим системы, представленные на рис. 1.1, *г*, у которых с изменением концентрации изменяется характер структуры. Для исследования свойств таких материалов в последние годы широко применяются методы статистического анализа

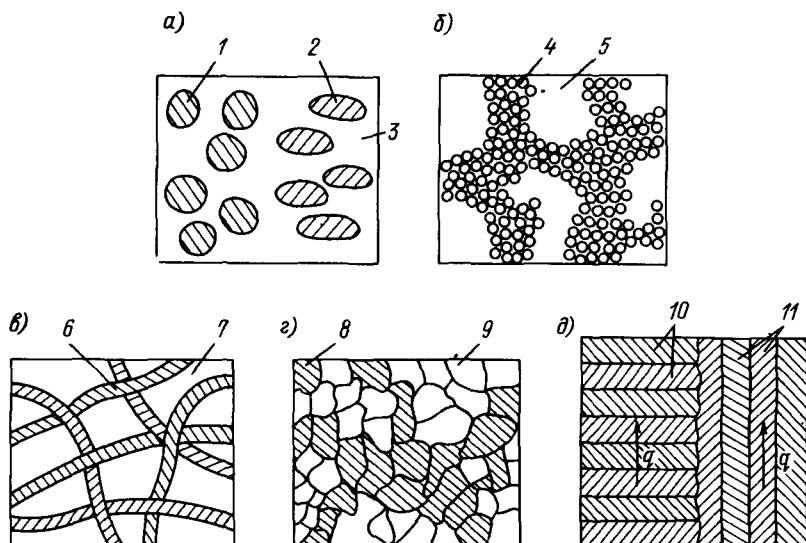


Рис. 1.1. Структуры изотропных бинарных систем: *а* — изолированные изомерные включения 1 и анизотропно ориентированные включения 2 в непрерывном компоненте 3; *б* — зернистые системы с непрерывным каркасом 4 и порами 5; *в* — волокнистые системы из волокон 6 и пор 7; *г* — статистически неоднородные (микро-неоднородные) системы из близких по размерам компонентов 8 и 9; *д* — слоистые системы из компонентов 10 и 11, параллельных и перпендикулярных потоку q

с помощью ЭВМ, которые известны в литературе как теория протекания или процессы перколяции (percolation processes). Из работ [65, 79, 80] стала ясна общая топологическая картина изменения структуры гетерогенной системы с изменением концентрации компонентов. На рис. 1.1, *г* представлена бинарная смесь, без пустот заполняющая пространство, причем заштрихованные области обладают повышенной проводимостью, а светлые — идеальные изоляторы.

Представим, что в начальный момент все пространство заполнено изолятором (рис. 1.2, *а*), а затем случайным образом вводятся вкрапления проводника. Как показали выполненные на ЭВМ методом Монте-Карло расчеты, при малой концентрации проводящего компонента m_m проводящие области появляются одиночно или в виде небольших скоплений, или кластеров. По мере возрастания m_m появляются и большие скопления, которые вместе с малыми образуют так называемые изолированные кластеры (ИК). Когда концентрация m_m приближается к критической $m_{кр}$ ($m_m \rightarrow m_{кр}$), большие кластеры начинают сливаться друг с другом и возникают скопления причудливой формы, разделенные друг от друга узким непроводящим пространством.

При $m_m = m_{кр}$ ИК сливаются и образуют так называемый бесконечный кластер (БК); система становится проводящей (рис. 1.2, *б*). По мере возрастания $m_m > m_{кр}$ бесконечный кластер увеличивается, поглощая меньшие кластеры, и проводящие цепочки пронизывают всю систему, образуя структуру с взаимопроникающими компонентами (рис. 1.2, *в*). Значение $m_m = m_{кр}$ носит название порога протекания, или порога перколяции. При $m_m = m_{кр}$ в рассмотренной системе проводник — идеальный изолятор проводимость мгновенно

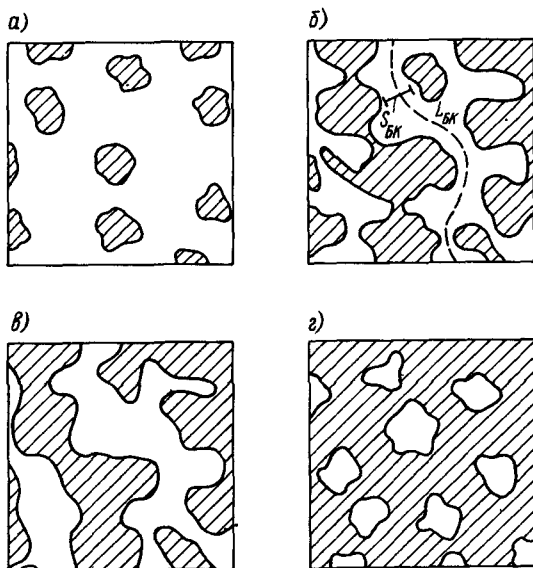


Рис. 1.2. Модель бинарной неоднородной системы: *а* — металлические ИК ($m_m < m_{кр}$); *б* — появление БК из металла ($m_m \geq m_{кр}$); *в* — взаимопроникающие компоненты ($m_m = m_1 = 0,5$); *г* — БК из металла, ИК из диэлектрика

возрастает от нуля до некоторого значения и далее с ростом концентрации m_m увеличивается монотонно. Это явление получило название прыжковой проводимости. В работах [72, 79, 80] показано, что существование порога перколяции представляет собой общее явление, присущее как системам без регулярной структуры, так и решеточным моделям. При достаточно больших значениях m_m возникает система металлическая основа — изолированные включения диэлектрика (рис. 1.2, з), и, наконец, при $m_m = 1$ вся система становится однородной и проводящей.

Эффективная проводимость Λ двухкомпонентной, крайне неоднородной системы с $\nu = \Lambda_d / \Lambda_m = 0$, состоящей из смеси идеальных диэлектриков и проводников с проводимостями Λ_d и Λ_m , может быть описана с помощью следующих машинно-эмпирических формул [79]:

$$\begin{aligned} m_c < m_m \leq 0,5; \quad \Lambda / \Lambda_m &= A (m_m - m_c)^k; \\ m_m < m_c; \quad \Lambda / \Lambda_d &= 1 / (1 - 5 m_m); \\ m_c &= 0,15 \pm 0,03; \quad k = 1,8 \pm 0,2; \quad A = 1,16. \end{aligned} \quad (1.12)$$

1.4. МЕТОДЫ ЗАМЫКАНИЯ УРАВНЕНИЙ ПРОВОДИМОСТИ

Многообразие методов. Сформулированная в § 1.2 проблема замыкания системы уравнений обуславливает большое число методов и приемов исследования проводимости неоднородных систем. Способы замыкания системы уравнений определяют дальнейший путь исследования и приводят к появлению множества методов и формул.

Известные способы замыкания уравнений можно объединить в следующие группы:

- использование экспериментальных данных (полуэмпирические методы);

- методы эффективной среды и интегральный;

- асимптотические методы;

- метод конструирования функций;

- геометрическое моделирование структуры неоднородной системы.

При анализе моделей и формул будем исходить из общих требований, которым они должны удовлетворять: адекватность модели и реальной системы; возможность получения физически правильных результатов в предельных случаях; отсутствие внутренних противоречий в теоретической схеме; удовлетворительное соответствие результатов расчета экспериментальным данным в широком диапазоне изменения определяющих параметров.

Полуэмпирические методы. В ряде работ информацию для замыкания уравнений (1.9) получают из экспериментальных данных. В этом случае в выражение для Λ вводится один или несколько экспериментальных параметров.

Приведем способ экспериментального определения функции Ψ_i , предложенный в работе [2]. Если первое уравнение в системе (1.9) почленно разделить на второе, то получим

$$\frac{\Lambda}{\Lambda_1} = \left(1 + \frac{m_2}{m_1} \frac{\Psi_2}{\Psi_1}\right)^{-1} + \nu \left(1 + \frac{m_1}{m_2} \frac{\Psi_1}{\Psi_2}\right)^{-1}; \quad \nu = \frac{\Lambda_2}{\Lambda_1}. \quad (1.13)$$

В работе [2] на основе обработки экспериментальных данных зависимость Ψ_1/Ψ_2 аппроксимировалась для твердопористых систем в виде $\Psi_1/\Psi_2 = K_0 + (1 - K_0)\nu^n$, для зернистых систем — в виде $\Psi_1/\Psi_2 = K_0 + (1 - K_0)(2/3 + 1/3\nu^n)^{-1}$, где K_0 и n — константы, определяемые из опыта.

Было установлено, что для изученных в литературе [53] твердопористых систем значения K_0 и n изменялись в диапазонах $K_0 = 0 \div 0,315$; $n = 0,33 \div 0,6$. При этом обрабатывались опыты по десяти различным материалам, пористость которых менялась от 0,15 до 0,85. Для шести зернистых систем ($m = 0,38 \div 0,76$) значение K_0 лежит в диапазоне $0 \div 0,06$, а значение n — в диапазоне $0,5 \div 0,98$. Следовательно, для каждой конкретной системы необходимо определять K_0 и n , так как нельзя выбрать два экспериментальных значения K_0 и n , с помощью которых можно было бы описать эффективную теплопроводность даже одного класса материалов. Это связано с тем, что Ψ_i зависит от многих параметров: от пористости, размеров пор, температуры, давления, контактной проводимости между зернами и других, что затрудняет отдельный учет влияния параметров на Λ без информации о структуре системы. При этом невозможно аналитически определить пределы применимости Λ при определении Ψ_i из опыта. Следовательно, экспериментальное определение Ψ_i для расчета Λ имеет ограниченные возможности.

Метод эффективной среды. Неоднородная система моделируется произвольно выбранной частицей, окруженной средой с эффективными (искомыми) свойствами. Необходимо определить Ψ_1 или Ψ_2 в (1.9), что должно позволить найти эффективную проводимость Λ . При изложении этого раздела по возможности будем отвлекаться от математических преобразований, используемых различными авторами, разрабатывающими данный метод [8, 42]. Функцию Ψ_1 определим из известных формул для частицы с диэлектрической проницаемостью ϵ_1 , погруженной в среду с эффективной диэлектрической проницаемостью ϵ [42]:

$$E_1 = \frac{2\epsilon}{\epsilon_1 + 2\epsilon} E, \quad (1.14)$$

где E_1 , E — напряженности электрического поля в частице и в среде соответственно.

На основании аналогии между электростатикой и тепло- и электропроводностью можно E_1 и E заменить на градиенты потенциалов $\langle \nabla \varphi \rangle$ и $\langle \nabla \varphi_1 \rangle$, а ϵ_1 и ϵ — на коэффициенты проводимости Λ_1 и Λ , т. е.

$$\langle \nabla \varphi_1 \rangle = \frac{3\Lambda \langle \nabla \varphi \rangle}{\Lambda_1 + 2\Lambda} \quad \text{или} \quad \Psi_1 = \frac{3N}{2N+1}, \quad N = \frac{\Lambda}{\Lambda_1}. \quad (1.15)$$

Решая (1.9) и (1.15) относительно N , получим

$$N = \Lambda/\Lambda_1 \left\{ \left[(3m_1 - 1) + (3m_2 - 1)\nu \right] / 4 \right\} + \sqrt{\left[(3m_1 - 1) + (3m_2 - 1)\nu \right]^2 / 16 + (\nu/2)}. \quad (1.16)$$

Выражение (1.16) для N было впервые получено в 1935 г., а затем неоднократно выводилось заново [8, 42] и в отечественной литературе известно как уравнение Кондорского – Оделевского [22].

Необходимо отметить, что авторы [8, 42] использовали различные подходы и математические методы, однако основывались на одной и той же модели эффективной среды, что привело к получению тождественных выражений для N . Это подтверждает важность проблемы замыкания уравнений переноса. Если при замыкании уравнений (1.9) будет использована одинаковая информация о структуре системы (одинаковые модели), то выражения для N также будут одинаковы. Основные недостатки модели эффективной среды: при $\nu = 0$ и $m_1 < 0,3$ $N < 0$, что противоречит физическому смыслу (отрицательная теплопроводность); при $\nu < 10^{-2}$ наблюдается расхождение с экспериментальными данными [49], так как не учитываются поверхностные и контактные явления на границе раздела компонентов, которые иногда определяют процессы переноса в гетерогенных системах.

Если принять, что диэлектрическая проницаемость частицы ϵ_2 , окружающей среды ϵ_1 , то (1.14) запишем следующим образом:

$$E_1 = \frac{3\epsilon_1 < E >}{\epsilon_2 + 2\epsilon_1} \quad \text{или} \quad \psi_1 = \frac{3\Lambda_2}{\Lambda_1 + 2\Lambda_2} \quad (1.17)$$

Решая (1.9) и (1.17) относительно N , получим выражение для эффективного коэффициента проводимости, справедливое при малых концентрациях дискретного компонента, т. е. при $m_1 \ll 1$,

$$N = 1 + m_2 \frac{3(\nu - 1)}{\nu + 2}, \quad \nu = \frac{\Lambda_2}{\Lambda_1}. \quad (1.18)$$

Интегральный метод. Впервые этот метод был предложен Бругманом, а затем заново использовался В. В. Скороходом в [66]. В рамках интегрального метода рассматривается приращение проводимости смеси при введении в нее малой порции дисперсных частиц с объемом dn на единичный объем и составляется дифференциальное уравнение для $d\Lambda$. Эта задача решается так же, как электростатическая [8].

Изменение эффективного коэффициента обобщенной проводимости при малой добавке второго (дискретного) компонента согласно (1.18) можно записать в виде

$$\Delta\Lambda = \Lambda - \Lambda_1 = \frac{3(\Lambda_2 - \Lambda_1)\Lambda_1}{\Lambda_2 + 2\Lambda_1} \Delta n, \quad \Delta n = \frac{\Delta V_2}{V}. \quad (1.19)$$

Пусть V_2 — объем, занимаемый вторым компонентом, добавка к нему объема ΔV_2 приводит к изменению исходной объемной концентрации m_2 на m_2^* :

$$m_2^* = \frac{V_2 + \Delta V_2}{V_1 + V_2 + \Delta V_2}. \quad (1.20)$$

Тогда из (1.20) получаем

$$m_2^* = \frac{m_2 + \Delta n}{1 + \Delta n},$$

откуда приращение объемной концентрации

$$\Delta m_2 = m_2^* - m_2 = (1 - m_2) \Delta n,$$

или в дифференциальной форме

$$dm_2 = (1 - m_2) dn.$$

Подставляя последнее выражение в (1.19), получим

$$d\Lambda = \frac{3(\Lambda_2 - \Lambda_1)\Lambda_1}{\Lambda_2 + 2\Lambda_1} \frac{dm_2}{1 - m_2}. \quad (1.21)$$

Затем так же, как и в методе эффективной среды, принимается, что каждая частица окружена средой с эффективными свойствами, т. е. в (1.21) заменяется Λ_1 на Λ :

$$d\Lambda = \frac{3(\Lambda_2 - \Lambda)\Lambda}{\Lambda_2 + 2\Lambda} \frac{dm_2}{1 - m_2}.$$

Интегрируя это выражение с учетом условия $\Lambda|_{m_2=0} = \Lambda_1$, получим

$$\frac{\Lambda - \Lambda_2}{\Lambda_1 - \Lambda_2} \left(\frac{\Lambda_1}{\Lambda} \right)^{1/3} = (1 - m_2). \quad (1.22)$$

Из (1.22) следует, что при $\Lambda_1 = 0$ эффективный коэффициент $\Lambda = 0$ при любых значениях m_2 ; этот результат неверен и ограничивает использование рассматриваемого метода.

Сочетание методов теории протекания и эффективной среды. В § 1.3 было показано, как изменяется геометрическое строение гетерогенной системы с изменением концентрации компонентов, и на основе теории протекания объяснен прыжковый переход от системы с ИК к системе с БК. Там же приведены формулы (1.12) для эффективной проводимости Λ двухкомпонентной, крайне неоднородной ($\Lambda_d/\Lambda_m = 0$) системы.

В работах [79, 91] обобщены результаты теории на случай $\Lambda_d/\Lambda_m = 0$ и $0 \leq m_m \leq 1$. Для трех диапазонов концентрации рекомендованы зависимости $\Lambda/\Lambda_d = f(m_m)$ при $\Lambda_d/\Lambda_m = 5 \cdot 10^{-4}$:

$$\Lambda/\Lambda_d = (1 - 5m_m)^{-1}, \quad m_m < m_{кр},$$

$$\Lambda/\Lambda_d = 1,6(m_m - m_{кр})^{1,6}, \quad m_{кр} \leq m_m < 0,5.$$

Если $m_m > 0,5$, то Λ рекомендуется определять по формуле (1.16), полученной для эффективной среды. Если $3 \cdot 10^{-2} \leq \nu \leq 1$, то во всем диапазоне концентрации также рекомендуется формула (1.16).

Асимптотические методы и конструирование функций. В асимптотических методах используется последовательное приближение, когда принятая математическая модель исследуется и дополняется до тех пор, пока не будет получено возможно лучшее соответствие между теоретическими и экспериментальными данными.

В работе [42] при определении Λ не использовалась модель структуры гетерогенной системы, а авторы основывались на разложении в ряд по малому параметру потоков $j(r)$, градиентов $\nabla \varphi(r)$ и коэффициентов проводимости $\Lambda(r)$. В данной группе методов необходимым условием определения Λ является наличие малого параметра, выделение которого возможно, если выполняются два условия:

$\delta \Lambda \rightarrow 0$ при любых значениях $\delta(\nabla \varphi) < \infty$, т. е. когда разность между проводимостями компонентов смеси $\Delta \Lambda = \Lambda_1 - \Lambda_2$ мала по сравнению со значениями Λ_1 и Λ_2 ;

$\delta(\nabla \varphi) \rightarrow 0$ при любых значениях $\delta \Lambda < \infty$. Это будет выполняться, если локальные значения градиента $\nabla \varphi(r)$ не сильно отличаются от среднего значения $\langle \nabla \varphi \rangle$.

При выполнении этих условий эффективная проводимость может быть определена в виде [49]

$$\Lambda = \langle \Lambda \rangle \left[1 - \frac{1}{3} \frac{\langle (\Lambda - \langle \Lambda \rangle)^2 \rangle}{\langle \Lambda \rangle^2} + \left(\frac{1}{3} \right)^2 \frac{\langle (\Lambda - \langle \Lambda \rangle)^3 \rangle}{\langle \Lambda \rangle^3} - \dots \right] \quad (1.23)$$

Существенным недостатком данного метода является то, что не учитывается структура смеси, и, например, для сферических, волокнистых, эллипсоидальных частиц выражение для Λ имеет одинаковый вид, в то время как эксперимент показывает различную для таких систем зависимость Λ от концентрации.

В методах конструирования функций вид Λ определяется не из решения физической задачи, а путем формального конструирования функций, удовлетворяющих предельным условиям и ряду качественных требований, таких, как инвариантность по отношению к компонентам и обратимость выражений.

Метод конструирования функций развивался Лихтенкером и его сотрудниками в 1910–1930 годах. Анализ этих работ подробно проведен в [22], где показано, что полученные формулы для $N = \Lambda / \Lambda_1$ при предельных переходах дают неверные результаты.

При выборе материала для решения каких-либо технических задач или при планировании эксперимента может возникнуть необходимость оценки границ эффективных свойств неоднородного материала. При этом, естественно, следует стремиться к простоте оценочных формул для Λ и пытаться получить по возможности узкий диапазон значений проводимости. Рассмотрим известные двусторонние оценки проводимости для статистически неоднородных материалов, полученные, как правило, с помощью вариационных методов. Интервал возможных значений для Λ , полученный в шестидесятые годы З. Хашиным и С. Штрикманом [49], имеет вид

$$\nu \left[1 + \frac{m_1}{\nu/(1-\nu) + m_2/3} \right] \leq \frac{\Lambda}{\Lambda_1} \leq 1 + \frac{m_2}{(\nu-1)^{-1} + m_1/3}. \quad (1.24)$$

Двусторонние оценки Λ в семидесятые годы были проведены Т. Д. Шермергором и его сотрудниками и привели к следующим результатам [31, 77]:

$$m_1 + \nu m_2 - \frac{m_1 m_2 (1-\nu)^2}{\nu + \nu m_1 + m_2} \leq \frac{\Lambda}{\Lambda_1} \leq m_1 + \nu m_2 - \frac{m_1 m_2 (1-\nu)^2}{1 + \nu m_1 + m_2};$$

$$\nu = \Lambda_2 / \Lambda_1. \quad (1.25)$$

На рис. 1.3 приведены результаты расчетов по формулам (1.24) и (1.25) зависимости $\Lambda/\Lambda_1 = f(m_2)$ при $\nu = 0$ для электропроводности металло-аммиачных растворов, состоящих из хаотически распределенных областей с металлической и неметаллической проводимостью; там же приведены экспериментальные данные [49]. Заметим, что крайние границы проводимости можно получить для сложных структур с параллельными и перпендикулярными направлению потока слоями по формулам (1.10) и (1.11).

Сделанные в рамках вариационного метода оценки Λ имеют общую особенность: при $\nu \rightarrow 0$ разница между верхней и нижней оценками увеличивается и достигает порядков значений Λ_1 .

Дальнейшее уточнение интервала возможных значений проводимости неоднородных сред было проведено в восьмидесятых годах В. В. Новиковым, который использовал новый подход, основанный на неравенствах функционального анализа [49].

Рассмотрим двухкомпонентные статистически неоднородные материалы с идеальными контактами между компонентами, например, хаотические структуры типа спрессованных или спеченных беспористых смесей из порошковых компонентов. При этом пусть известны исходные свойства компонентов Λ_1 , Λ_2 и их объемные концентрации m_1 ,

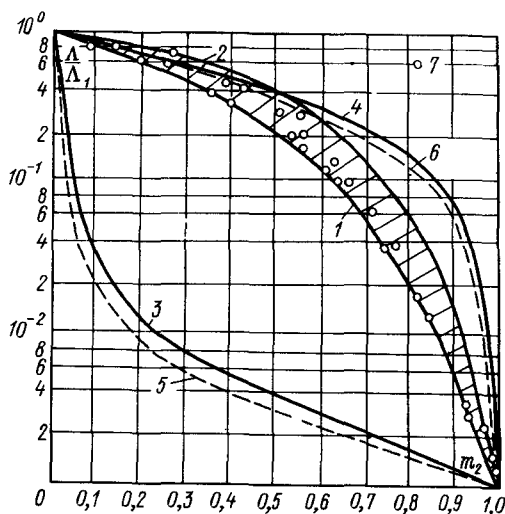


Рис. 1.3. Зависимость относительной проводимости Λ/Λ_1 бинарной смеси от концентрации m_2
 1, 2 – расчеты по формуле (1.26); 3, 4 – расчеты по формуле (1.25); 5, 6 – (1.24); 7 – экспериментальные данные по электропроводности металло-аммиачных растворов

m_2 . Тогда оценку возможных значений проводимости такого материала можно выполнить по формуле

$$(m_1 + \nu \frac{1}{1+\delta} m_2)^{1+\delta} < \frac{\Lambda}{\Lambda_1} < (m_1 + \nu \frac{1}{\delta} m_2)^{\delta}; \quad \delta = \frac{\bar{\delta}}{d}, \quad (1.26)$$

где $\bar{\delta}$ – среднее расстояние между наиболее проводящими частицами;
 $\bar{d}$ – средний линейный размер частиц.

Параметр δ связан с объемной концентрацией m_1 наиболее проводящих частиц зависимостью

$$\delta = \bar{\delta}/\bar{d} = 1,2 m_1^{-1/3}. \quad (1.27)$$

Для многокомпонентных микронеоднородных материалов оценку Λ следует проводить по формуле

$$\frac{1}{(<\Lambda_n^{1+\delta} >^{1+\delta})} < \Lambda < \frac{1}{(<\Lambda_b^{\delta} >^{\delta})}. \quad (1.28)$$

Во всех случаях объемная концентрация m_1 относится к наиболее проводящему компоненту, поэтому $\Lambda_1 > \Lambda_i$, все остальные индексы

выбираются произвольно. На рис. 1.3 кривые 1 и 2 построены по формуле (1.26) и показывают, что это неравенство приводит к более узкому интервалу значений Λ по сравнению с зависимостями (1.24) и (1.25). Наблюдается достаточно хорошее согласие экспериментальных данных и результатов расчета по формуле (1.26); кроме случаев $\nu = 0$ и $m_1 < 0,2$, так как формула (1.26) не учитывает скачка проводимости из-за применения монотонных функций при ее выводе.

Анализ различных методов определения эффективных свойств неоднородных сред позволяет сделать следующие выводы:

важную роль играет не столько математический метод, сколько структурная модель неоднородного материала, позволяющая наиболее корректно провести замыкание системы уравнений (1.4);

теоретическое определение эффективных свойств должно базироваться на выборе наиболее адекватной структурной модели и по возможности простого математического описания.

Эти выводы являются определяющими, и в дальнейшем будут рассматриваться только те методы, которые основаны на структурных моделях. Наш опыт показывает, что все известные иные методы не конкурентоспособны с методами моделирования структуры.

Для иллюстрации последовательности вычислений при оценке по формулам (1.26)–(1.28) рассмотрим следующий пример. Исходные данные: $\Lambda_1 \approx 1$; $m_1 = 0,3$; $\Lambda_2 = 3 \cdot 10^{-2}$; $m_2 = 0,3$; $\Lambda_3 = 1 \cdot 10^{-3}$; $m_3 = 0,4$; $\Lambda_i > \Lambda_j$, $i = 2, 3$.

Определим вначале нижнюю границу эффективного коэффициента проводимости Λ_H согласно (1.28):

$$\Lambda_H = < \Lambda^{1/(1+\delta)} > (1+\delta) = \\ = (\Lambda_1^{1/(1+\delta)} m_1 + \Lambda_2^{1/(1+\delta)} m_2 + \Lambda_3^{1/(1+\delta)} m_3) (1+\delta).$$

Из выражений (1.26) и (1.27) следует, что $\delta = 1,77$. Тогда $\Lambda_H = 0,089$.

Верхняя граница эффективного коэффициента проводимости Λ_B согласно (1.28)

$$\Lambda_B = < \Lambda^{1/\delta} >^\delta = (\Lambda_1^{1/\delta} m_1 + \Lambda_2^{1/\delta} m_2 + \Lambda_3^{1/\delta} m_3)^\delta = 0,15.$$

Таким образом $\Lambda_H < \Lambda < \Lambda_B$, т. е. $0,089 < \Lambda < 0,150$.

1.6. ТЕМПЕРАТУРОВОДНОСТЬ НЕОДНОРОДНЫХ СРЕД

Замена неоднородной среды квазиоднородной с эффективными свойствами позволяет рассчитывать нестационарные температурные поля на основании уравнения теплопроводности

$$\frac{1}{a} \frac{\partial t}{\partial \tau} = \nabla^2 t \quad (1.29)$$

с соответствующими граничными и начальными условиями.

Эффективная теплопроводность неоднородной системы определяется методами теории обобщенной проводимости, рассмотренными в предыдущих главах, и равна коэффициенту пропорциональности между средним потоком $\langle j \rangle$ и градиентом температуры $\langle \nabla t \rangle$

$$\langle q \rangle = -\lambda \langle \nabla t \rangle.$$

Эффективную объемную теплоемкость определяют по аддитивной формуле

$$c\rho = \sum_{i=1}^k c_i m_i \rho_i, \quad (1.30)$$

а эффективную температуропроводность находят по формуле, справедливой для однородного тела,

$$a = \lambda / (c\rho). \quad (1.31)$$

Такой подход при анализе температурных полей неоднородных систем широко известен, однако общее его обоснование не приводится. Ниже изложены результаты работы [30] по исследованию погрешности перехода к квазиоднородному телу для расчета нестационарных температурных полей и устанавливаются границы применимости модели (1.29) – (1.31).

Рассмотрим вначале точную формулировку задачи о температурном поле системы из компонентов со свойствами $\lambda_i, a_i, (c\rho)_i$, где $i = 1, \dots, k$. Температурное поле системы описывается с помощью k дифференциальных уравнений

$$\frac{1}{a_i} \frac{\partial t_i}{\partial \tau} = \nabla^2 t_i$$

с условиями на всех границах S_i раздела компонентов

$$\lambda_i \left. \frac{\partial t_i}{\partial n} \right|_{S_i} = \lambda_{i+1} \left. \frac{\partial t_{i+1}}{\partial n} \right|_{S_i}, \quad t_i \Big|_{S_i} = t_{i+1} \Big|_{S_i},$$

и соответствующими условиями на внешних границах системы и начальными условиями.

Основным методом исследования в [30] выбрано сравнение точного и приближенного решений и формулировка на этой основе определения квазиоднородного тела. До сих пор квазиоднородным телом называли модель, удовлетворяющую системе уравнений (1.29) – (1.31), однако необходимо сформулировать дополнительное условие к температурному полю квазиоднородного тела. Можно предложить различные требования, например, равенство среднеобъемных температур t_V квазиоднородного тела и t_{VH} неоднородной системы

$$t_V(r) = t_{VH}(r), \quad (1.32)$$

или равенство нестационарных тепловых потоков, поглощаемых квазиоднородным телом и гетерогенной системой.

$$\int \frac{\partial t}{\partial n} dS = \sum_{i=1}^k \int \lambda_i \frac{\partial t_i}{\partial n} dS_i, \quad (1.33)$$

или минимизировать среднюю квадратическую погрешность определения температурного поля

$$\sigma^2 = \frac{1}{V(\tau_1 - \tau_0)} \int_{\tau_0}^{\tau_1} \int_V (t - t_H)^2 dV d\tau. \quad (1.34)$$

В данных определениях налагаются условия на некоторую интегральную характеристику системы, можно предложить и другие условия.

Рассмотрим простейшее неоднородное тело, состоящее из N слоев, расположенных параллельно (индексы $\parallel$) и перпендикулярно (индексы $\perp$) потоку теплоты. Введем безразмерные критериальные величины

$$\Theta(\bar{x}, Fo) = \frac{t(\bar{x}, Fo) - t_0}{t_c - t_0}; \quad Fo = \frac{a\tau}{l^2}; \quad \bar{x} = \frac{x}{l}, \quad (1.35)$$

где t_0, t_c — температуры начальная и среды; l — общая толщина пакета пластин.

Запишем в терминах (1.35) значения средней квадратической погрешности $\sigma_{\perp}^2$ и $\sigma_{\parallel}^2$ для моделей с нормальной и параллельной потоку системами слоев:

$$\sigma_{\perp}^2 = \int_0^1 (\Theta_H - \Theta)^2 d\bar{x} = \varphi(\nu, \beta, m_1, N, Fo); \quad (1.36)$$

$$\sigma_{\parallel}^2 = \frac{1}{\epsilon} \int_0^{\epsilon} \int_0^1 (\Theta_H - \Theta)^2 d\bar{x} dy = \Psi(\nu, \beta, m_1, \epsilon, Fo), \quad (1.37)$$

$$\epsilon = h/l, \quad \nu = \lambda_2/\lambda_1, \quad \beta = a_2/a_1, \quad m_1 = l_1/l.$$

Условия (1.32), (1.33) здесь не рассматриваются, так как они приводят к меньшим значениям погрешности по сравнению с σ . Погрешность зависит от условий теплообмена на внешних границах системы, поэтому анализировались следующие различные случаи:

тепловой удар на одной из граней

$$\Theta(0, Fo) = 1; \quad \Theta(1, Fo) = 0; \quad \Theta(\bar{x}, 0) = 0; \quad (1.38)$$

тепловой удар при изоляции задней грани

$$\Theta(0, Fo) = 1; \quad \frac{\partial \Theta(1, Fo)}{\partial \bar{x}} = 0; \quad \Theta(\bar{x}, 0) = 0; \quad (1.39)$$

тепловой удар на обеих гранях

$$\Theta(0, Fo) = 1; \quad \Theta(1, Fo) = 1; \quad \Theta(\bar{x}, 0) = 0; \quad (1.40)$$

при граничных условиях третьего рода на одной из граней и изоляции другой для параллельного потоку расположения пластин

$$\left(\frac{\partial \Theta_i}{\partial \bar{x}} + \frac{\lambda}{\lambda_i} \text{Bi} \Theta_i \right) \bar{x} = 0 = 0; \quad \frac{\partial \Theta_i}{\partial \bar{x}} \bigg|_{\bar{x}=1} = 0; \quad i = 1, 2. \quad (1.41)$$

Во всех случаях концентрации компонентов принимались $m_1 = m_2 = 0,5$, так как при этом условии погрешность достигает максимальных значений.

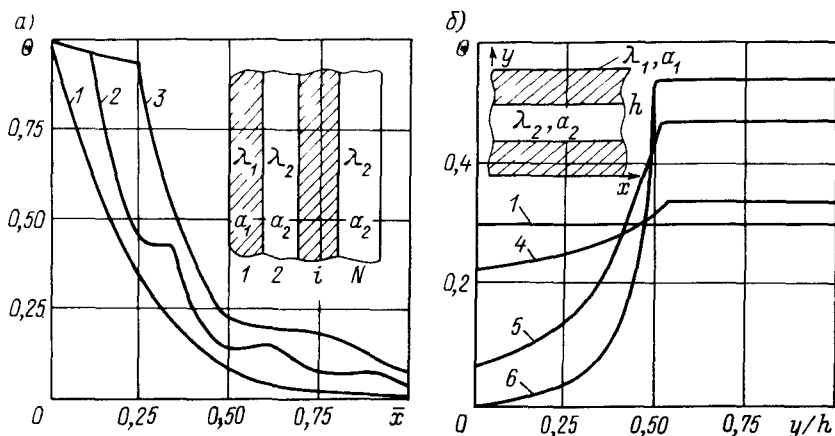


Рис. 1.4. Температурные поля квазиоднородного тела и системы пластин: а – перпендикулярных потоку теплоты при $\nu = 10^{-2}$; $\beta = 10^{-2}$; $Fo = 0,05$; б – параллельных потоку теплоты в сечении $\bar{x} = 1$ при $\nu = 10^{-2}$; $\beta = 10^{-2}$; $Fo = 0,25$ 1 – квазиоднородное тело; 2 – $N = 8$; 3 – $N = 4$; 4 – $\epsilon = 0,1$; 5 – $\epsilon = 0,2$; 6 – $\epsilon = 0,5$

Приведем основные результаты расчетов логрешности. В стационарном и нестационарном режимах при краевых условиях (1.38)–(1.41) распределение температур в составной пластине имеет вид ломаной линии (рис. 1.4, а), а погрешности $(\sigma_{\perp})_{\text{ст}}$ и $\sigma_{\perp}$ будут

$$(\sigma_{\perp})_{\text{ст}} = \frac{|1 - \nu|}{\sqrt{3N(1 + \nu)}}; \quad \sigma_{\perp} = (\sigma_{\perp})_{\text{ст}} \left(1 + \frac{0,055}{Fo \sqrt{N}} \right). \quad (1.42)$$

Расчеты проводились при изменении аргументов в следующих пределах: $\nu = 10^{-3} \div 1$; $\beta = 10^{-3} \div 10^3$; $N = 2 \div 24$; $Fo = 0,02 \div \infty$. Приведенные рекомендации по оценке погрешности справедливы при $N \geq 4$, а при $N = 2$ модель квазиоднородного тела неприменима. Для пластин, параллельных потоку теплоты, рассматривалась система пластин с размерами l (макроразмер) и h (микроразмер), состоящая из двух компонентов со свойствами λ_i , $(c\rho)_i$, α_i (рис. 1.4, б). Теплопроводность такой системы согласно формуле (1.10) $\lambda = m_1 \lambda_1 + m_2 \lambda_2$; объемная теплоемкость определяется по формуле (1.30), а температуропроводность – по формуле (1.31), приводящей к выражению

$$\frac{a}{\alpha_1} = \frac{m_1 + \nu m_2}{m_1 + \nu m_2 / \beta}, \quad \nu = \frac{\lambda_2}{\lambda_1}. \quad (1.43)$$

Задача решалась численным методом с применением локально-одномерной схемы [64]; погрешность расчетов $\Delta \theta = 0,02 - 0,03$. Расчеты показали, что погрешность (1.37) достигает максимальных значений при граничных условиях (1.39), которые в дальнейшем и будут рассматриваться для условий $m_1 = m_2 = 0,5$.

Для оценки $\sigma_{||}$ построены машинно-эмпирические зависимости с помощью полного трехфакторного плана эксперимента [1] в следующем интервале изменений параметров:

$$\nu = 10^{-3} \div 10^{-1}; \quad \beta = 10^{-3} \div 10^{-1}; \quad \epsilon = 0,05 \div 0,2; \quad Fo = 0,05 \div 0,5;$$

$$\sigma_{||} = 0,014 (1 + \lg \beta) \lg \nu + \epsilon (0,28 + 0,12 \lg \nu + 0,18 \lg \beta + 0,22 \lg \nu \lg \beta). \quad (1.44)$$

$$\text{При } \nu = 10^{-2} \div 10; \quad \beta = 10^{-1} \div 1; \quad \epsilon = 0,1 \div 0,5; \quad Fo = 0,05 \div 0,5$$

$$\sigma_{||} = (0,075 \lg \nu - 0,13) \epsilon \lg \beta. \quad (1.45)$$

Для более сложных систем (например, структура с взаимопроникающими компонентами) можно предложить оценку

$$\sigma \leq \max \left\{ \sigma_{\perp}, \quad \sigma_{||} \right\}. \quad (1.46)$$

Глава вторая

МЕТОДЫ МОДЕЛИРОВАНИЯ СТРУКТУРЫ НЕОДНОРОДНЫХ СРЕД

2.1. МЕТОД ЭЛЕМЕНТАРНОЙ ЯЧЕЙКИ

Сущность метода. В методах моделирования структуры возможны различные подходы к решению задачи. Наиболее распространенным является метод перехода к элементарной ячейке.

Дальнейшие рассуждения базируются на следующем предположении, обоснование которого приведено в работе [22]: эффективные коэффициенты проводимости систем с упорядоченной и хаотической структурами равны друг другу, если эти структуры адекватны, а свойства компонентов и их концентрации одинаковы (понятие адекватности следует уточнять для каждого класса структур). Если реальные гетерогенные структуры упорядочены, то необходимость в данном предположении отпадает.

Рассмотрим более подробно предположения об адекватности с позиции процессов переноса в упорядоченных и хаотических неоднородных средах.

Упорядоченная структура обладает дальним порядком; в этом случае возможно выделить элементарную ячейку, геометрические и физические свойства которой, по определению, равны соответствующим свойствам всей системы.

В качестве примера рассмотрим двухкомпонентную хаотическую систему с изолированными включениями (рис. 2.1, а). Гипотеза об адекватности хаотической и упорядоченной структур предполагает,

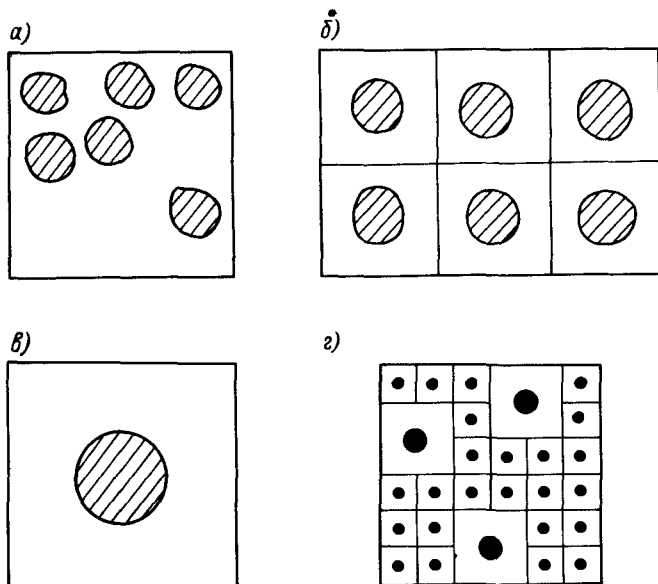


Рис. 2.1. Структура материала с изолированными включениями: а, б – хаотическая и соответствующие ей упорядоченные структуры; в – элементарная ячейка; г – включения разных размеров

что структуры рис. 2.1, а и рис. 2.1, б характеризуются одинаковыми эффективными свойствами, если свойства компонентов и их концентрации одинаковы.

В § 1.2 на основании эргодической гипотезы утверждалось, что для определения эффективных свойств неоднородного материала не нужно проводить усреднение по ансамблю, а достаточно провести усреднение по объему образца V . В этом случае обе структуры (рис. 2.1) являются адекватными, так как обладают одинаковыми средними структурными характеристиками, а именно: размерами включений и расстояниями между ними; формой и объемными концентрациями; условиями взаимодействия между компонентами. Заметим, что при выделении элементарной ячейки не обязательно переходить к упорядоченной структуре.

В рассматриваемом случае неоднородности одного вида расположены на одинаковом расстоянии друг от друга и элементарная ячейка (рис. 2.1, в) обладает свойством представительного элемента, т. е. минимального объема неоднородной системы, физические и геометрические свойства которого соответствуют свойствам всего массива.

Рассмотрим теперь структуру, в которой включения различных размеров распределены хаотично (рис. 2.1, г). Предположим, что каждое

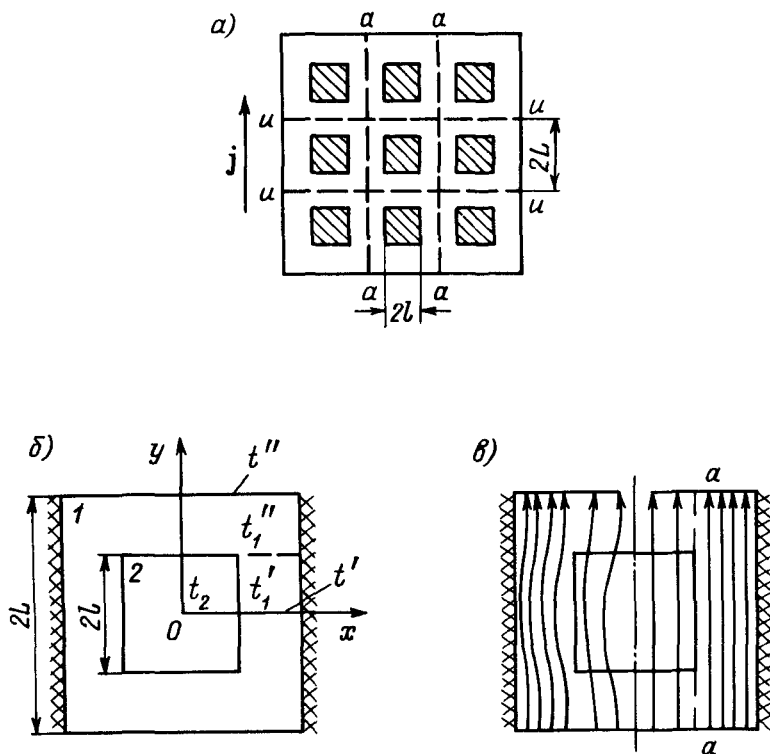


Рис. 2.2 Структура с неограниченными брусками квадратного сечения: a – сечение структуры; б – элементарная ячейка; в – реальное (слева) и линеаризованное (справа) распределение линий тока

включение окружено поверхностью S_n , целиком лежащей в связующем и ограничивающем объеме V_n так, что $m_i = V_i/V_n$, где V_i – объем включений. Допускается, что объем имеет форму кубов всех размеров (от некоторых конечных до исчезающих малых) и ими можно заполнить весь объем материала V . В этом случае шар в кубе является элементарной ячейкой, которая и будет представительным объемом, так как здесь соблюдается равенство средних геометрических параметров в элементарной ячейке и во всей системе.

Следовательно, при построении структурной модели неоднородного материала необходимо соблюдать равенство средних геометрических параметров в модели и реальном материале.

Для определения эффективной проводимости неоднородной системы удобно проводить анализ процессов в элементарной ячейке этой системы. Приведем для одной из простейших гетерогенных структур точную формулировку задачи и схему ее решения. Возьмем систему

из матрицы, в которой находятся неограниченные брусья квадратного сечения, упорядоченно расположенные в узлах, как это показано на рис. 2.2, а. Рассмотрим протекание теплового потока j через эту систему и определим ее эффективную теплопроводность Λ , если теплопроводности Λ_1, Λ_2 компонентов и их объемные концентрации m_1, m_2 известны, причем $m_1 = (l_1/L)^2$, $m_1 + m_2 = 1$. С помощью адиабатических (а-а) и изотермических (и-и) сечений выделяем элементарную ячейку (рис. 2.2, б).

Поверхности $x = 0, L$ в ячейке являются адиабатическими, а $y = 0, L$ — изотермическими с температурами t' и t'' . В левой части рис. 2.2, в для случая $\Lambda_2 < \Lambda_1$ показано реальное распределение линий тока; искривленный характер этих линий потребует для их описания довольно громоздких математических выкладок. По определению тепловое сопротивление элементарной ячейки (рис. 2.2, б) $R = (t' - t'')/Q = (t_1|_{y=0} - t_1|_{y=L})/Q$, где Q — тепловой поток, проходящий через изотермическую поверхность. Так как поверхность $y = 0$ является, по определению, изотермической, то ее температуры t_1 и t_2 в областях 1 и 2 равны между собой, т. е. $t_1|_{y=0} = t_2|_{y=0} = t'$. Если ввести понятие эффективной теплопроводности Λ плоской элементарной ячейки, то ее тепловое сопротивление $R = L/(\Lambda L) = \Lambda^{-1}$. Объединив оба выражения для R , получим

$$\Lambda = Q/(t_1|_{y=0} - t_1|_{y=L}). \quad (2.1)$$

Следовательно, задача свелась к определению $t_1(x, y)$. Симметрия ячейки позволяет рассматривать ее четвертую часть (рис. 2.2, б), которую разобьем на три части, а температуры обозначим t_2 ($0 \leq x \leq l$, $0 \leq y \leq l$); t_1' ($l \leq x \leq L$, $0 \leq y \leq l$); t_1'' ($0 \leq x \leq L$, $l \leq y \leq L$). Температурные поля указанных областей описываются уравнениями $\frac{\partial^2 t}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 t}{\partial y^2} = 0$ ($t = t_1' = t_1'' = t_2$) и следующими граничными условиями:

условия адиабатности поверхностей

$$\left. \frac{\partial t_2}{\partial x} \right|_{x=0} = \left. \frac{\partial t_1'}{\partial x} \right|_{x=0} = 0; \quad \left. \frac{\partial t_1'}{\partial x} \right|_{x=l} = \left. \frac{\partial t_1''}{\partial x} \right|_{x=L} = 0;$$

условия изотермичности поверхности $t_2|_{y=0} = t_1'|_{y=0} = t'$;

условия равенства температур и тепловых потоков на границах между областями

$$t_2|_{x=l} = t_1'|_{x=l}; \quad t_2|_{y=l} = t_1''|_{y=l};$$

$$\lambda_2 \left. \frac{\partial t_2}{\partial x} \right|_{x=l} = \left. \frac{\partial t_1'}{\partial x} \right|_{x=l}; \quad \lambda_2 \left. \frac{\partial t_2}{\partial y} \right|_{y=l} = \lambda_1 \left. \frac{\partial t_1''}{\partial y} \right|_{y=l};$$

$$t_1' \big|_{y=l} = t_1'' \big|_{y=l}; \quad \frac{\partial t_1'}{\partial y} \bigg|_{y=l} = \frac{\partial t_1''}{\partial y} \bigg|_{y=l}.$$

Решив систему дифференциальных уравнений совместно с условиями на границах, найдем температурные поля $t_1(x, y)$, $t_2(x, y)$, а также тепловой поток

$$Q = -\lambda \int_0^L \frac{\partial t_1}{\partial y} \bigg|_{y=L} dx.$$

Зная выражения для $t_1(x, y)$ и Q , из формулы (2.1) получим аналитическое выражение для теплопроводности Λ . Заметим, что сложность математического анализа позволила рассмотреть весьма ограниченный класс структур с замкнутыми включениями; формулы при этом получались очень громоздкими.

Метод сечений Рэлея. Стремление найти более простые аналитические выражения для Λ привело к появлению многочисленных приближенных приемов решения задачи. Наиболее плодотворным оказался метод сечений Рэлея [22].

Разобьем кусочно-составное тело (элементарную ячейку) вспомогательными бесконечно тонкими поверхностями, одни из которых изопотенциальны, а другие — непроницаемы для линий тока. Такое дробление позволяет линеаризовать исходное потенциальное поле, что существенно упрощает решение задачи. На рис. 2.2, в слева показан реальный характер линий тока в элементарной ячейке при $\Lambda_2 < \Lambda_1$, а справа — линеаризованный за счет введения адиабатической (непроницаемой) поверхности а—а.

В зависимости от выбранного способа разбиения получаются различные значения эффективной проводимости: при изопотенциальном разбиении — $\Lambda_{\text{и}}$, для непроницаемых поверхностей — $\Lambda_{\text{а}}$. Истинное значение Λ , как показано в работе [22], имеет промежуточное значение $\Lambda_{\text{и}} > \Lambda > \Lambda_{\text{а}}$. Возможно подобрать такую комбинацию (комбинированное дробление) разбиения тела двумя типами плоскостей, при которой полученная эффективная проводимость $\Lambda_{\text{к}}$ будет мало отличаться от Λ , т. е. $\Lambda_{\text{к}} \approx \Lambda$. Последнее утверждение обычно проверяют, сопоставляя $\Lambda_{\text{и,а,к}}$ со значениями Λ , полученными при численном решении системы дифференциальных уравнений, описывающих процессы переноса через элементарную ячейку [22].

Рассмотрим применение метода перехода к элементарной ячейке для ряда структур гетерогенных систем.

Изолированные компоненты. В работе [22] обосновано следующее важное утверждение: форма изометрического включения несущественно влияет на эффективную проводимость. Поэтому целесообразно выбирать ту форму включения, которая является наиболее простой для анализа. В дальнейшем это утверждение будет обосновано.

Если включение во всех направлениях имеет примерно одинаковые размеры (куб, шар, тетраэдр и т. д.), то проще всего исследования проводить с включениями кубической формы. Если включения имеют вытянутую форму (параллелепипеды, эллипсоиды, ограниченные цилиндры и т. д.), то целесообразно остановиться на параллелепипеде.

Элементарная ячейка модели гетерогенной изотропной системы с изолированными кубическими включениями изображена на рис. 2.3, где показаны два возможных способа разбиения ячейки изопотенциальными а—а. Каждому разбиению соответствует своя схема соединения сопротивлений потоку; значения последних вычисляются по простейшей формуле $R_i = l_i / (\Lambda_i S_i)$, где l_i , S_i — длина линий тока i -го элемента и площадь его поперечного сечения; Λ_i — удельная проводимость этого элемента. Из схемы соединений определяется общее сопротивление элементарной ячейки $R = \varphi(R_i)$; оно может быть определено также по формуле $R = L / (\Lambda S)$, где L , S — общая длина и площадь

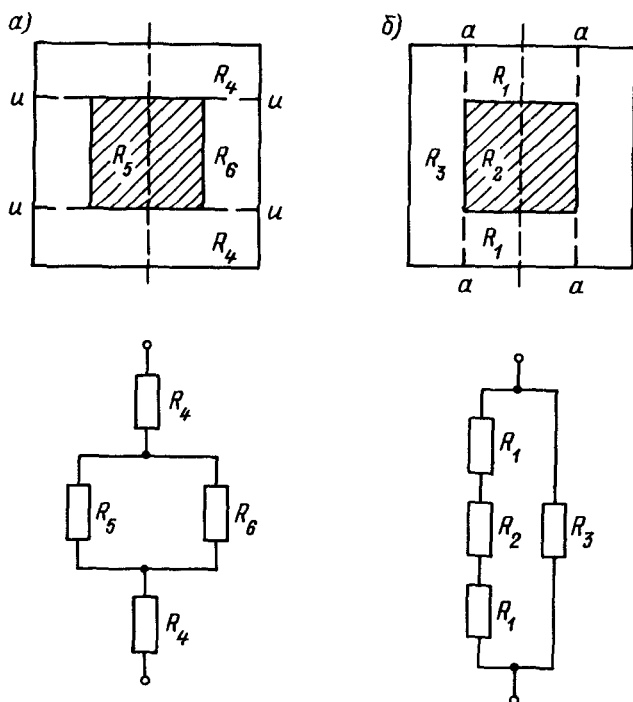


Рис. 2.3. Элементарная ячейка структуры с кубическими включениями и схемы соединения сопротивлений различных областей половины ячейки: а — изотермическое; б — адиабатическое дробление

поперечного сечения элементарной ячейки; Λ — искомая эффективная удельная проводимость этой ячейки.

Приравняв $L/(\Lambda S) = \varphi [l_i / (\Lambda_i S_i)]$ и проведя несложные преобразования, найдем аналитический вид зависимости (1.6) между эффективной проводимостью Λ , проводимостями компонентов Λ_i и их концентрациями m_i . Дробление ячейки адиабатическими (непроницаемыми для линий тока) плоскостями приводит к формуле

$$N_a = \frac{\nu - (\nu - 1) (1 - m_2^{2/3}) m_2^{1/3}}{\nu - m_2^{1/3} (\nu - 1)} ; \quad N_a = \frac{\Lambda_a}{\Lambda_1} ; \quad \nu = \frac{\Lambda_2}{\Lambda_1} . \quad (2.2)$$

Иное выражение для N_n получается при изотермическом дроблении элементарной ячейки:

$$N_n = \frac{1 + (\nu - 1) m_2^{2/3}}{1 + (\nu - 1) m_2^{2/3} (1 - m_2^{1/3})} ; \quad N_n = \frac{\Lambda_n}{\Lambda_1} . \quad (2.3)$$

В литературе наибольшее распространение получила формула Оделевского, в которой принято промежуточное значение $N_a < N_0 < N_n$ [22],

$$N_0 = 1 - m_2 \left(\frac{1}{1 - \nu} - \frac{1 - m_2}{3} \right)^{-1} . \quad (2.4)$$

Комбинированное дробление адиабатическими и изотермическими плоскостями приводит к формуле [29]

$$N_k = \left[1 - \frac{m_2}{(1 - \nu)^{-1} - (1 + m_2) (1 - m_2^{1/3}) (1 + m_2^{1/3})^{-1}} \right] , \quad (2.5)$$

результаты вычислений по которой практически совпадают как с данными численного расчета, так и с вычислением N_0 по формуле Оделевского. Сравним результаты расчетов зависимости $N = f(\nu, m_2)$ по формулам (2.2)–(2.5) с численными расчетами на ЭВМ. Расчет проводился для $1/16$ части кубической элементарной ячейки с включениями в форме куба, дипирамиды и сферы. Ячейка разбивалась на $16 \times 16 \times 16 = 4096$ частей так, что содержала 2176 узлов. На основании результатов вычислений можно сделать выводы: кривая N_k занимает промежуточное положение между кривыми N_a и N_n , соответствующими изотермическому и адиабатическому дроблению элементарной ячейки. Зависимость $N_k = f(\nu, m_2)$, вычисленная по формуле (2.5), практически совпадает с данными численных расчетов. Из расчетов также следует незначительное влияние формы изометрического (близкие значения размеров в различных направлениях) включения на проводимость.

Рассмотрим анизотропное включение в форме параллелепипеда в кубической элементарной ячейке при направлении потока параллельно граням. В работе [22] приведена полученная Ю. П. Заричняком зависимость для эффективной проводимости при адиабатическом дроблении такой элементарной ячейки:

$$N_a = \frac{\Lambda_a}{\Lambda_1} = 1 - \frac{m_2}{K_x} + \frac{\nu m_2}{K_x [K_x + \nu (1 - K_x)]}; \quad \nu = \frac{\Lambda_2}{\Lambda_1}, \quad (2.6)$$

где $K_i = l_i/L_i$ — концентрации в направлении $i = x, y, z$; Λ_1, Λ_2 — проводимости непрерывного компонента и включения.

Можно показать, что $K_y K_z = m_2/K_x$ и при $K_y K_z = 1$ включения образуют сплошные пластины, перпендикулярные потоку. Если $K_x = 1$, то включения образуют сплошные брусья или пластины, параллельные потоку. В этих случаях формула (2.6) преобразуется в формулы, характеризующие наибольший и наименьший изолирующий эффект, (1.10) и (1.11). Если $K_x = K_y = K_z = K$, то $K = m_2^{1/3}$, включения приобретают форму куба и формула (2.6) переходит в (2.2).

Более общий случай для анизотропного включения приведен в § 2.4.

Взаимопроникающие компоненты (постоянное сечение брусьев).

На рис. 1.1, б, г представлена на плоскости модель структуры с взаимопроникающими компонентами, а на рис. 2.4 — упорядоченная пространственная решетка и $1/8$ часть ее элементарной ячейки. Разбив эту ячейку изотермическими а-а и адиабатическими б-б и в-в плоскостями, а также применив комбинированное сечение, получим различные схемы

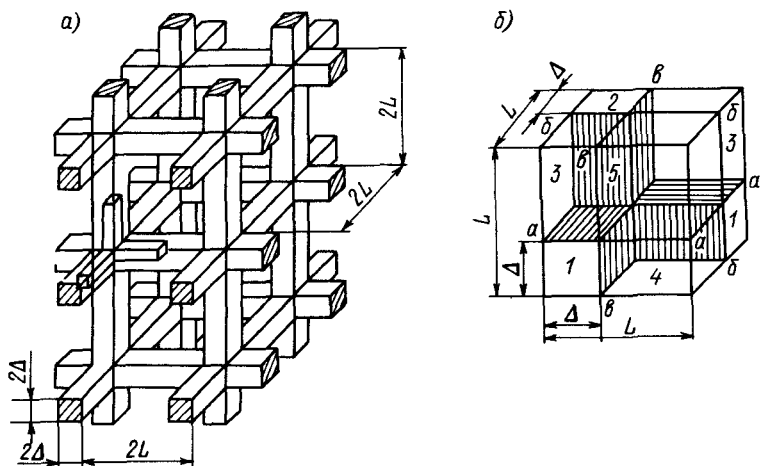


Рис. 2.4. Структура с взаимопроникающими компонентами (а) и $\frac{1}{8}$ часть ее элементарной ячейки (б)

соединения тепловых сопротивлений частей (1, 2, 3, 4, 5) элементарной ячейки.

Зависимость $\Lambda = f(\Lambda_i, m_i)$ для изотермического дробления была получена Ван-Фреем в 1935 г., для адиабатического дробления — Г. Н. Дульневым в 1965 г. [22], для комбинированного сечения — Г. Н. Дульневым и В. В. Новиковым в 1977 г. [29]. Эти зависимости имеют вид

$$N_{\text{и}} = \left[\frac{1-c}{c^2 + \nu(1-c)^2} + \frac{c}{c(2-c) + \nu(1-c)^2} \right]^{-1}; \quad (2.7)$$

$$N_{\text{а}} = c^2 + \nu(1-c)^2 + 2\nu c(1-c)(\nu c + 1 - c)^{-1}; \quad (2.8)$$

$$N_{\text{к}} = \frac{c^2 + \nu c(1-c)}{\nu c(1-c) + (1-c+c^2)} + \nu \frac{c(1-c) + \nu(1-c)^2}{c(1-c) + \nu(1-c+c^2)}. \quad (2.9)$$

Здесь c — положительный корень кубического уравнения

$$2c^3 - 3c^2 + 1 = m_2; \quad (2.10)$$

$$c = 0,5 + A \cos \frac{\varphi}{3}, \quad 270^\circ \leq \varphi \leq 360^\circ.$$

При $0 \leq m_2 \leq 0,5$ $A = -1$ и $\varphi = \arccos(1 - 2m_2)$; при $0,5 \leq m_2 \leq 1$ $A = 1$ и $\varphi = \arccos(2m_2 - 1)$.

На рис. 2.5 приведена графическая зависимость (2.10), которой удобно пользоваться при расчетах. Заметим, что в геометрическом

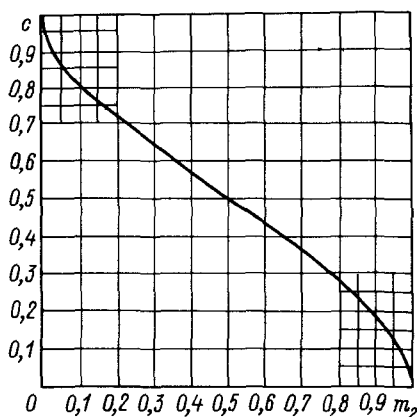


Рис. 2.5. Зависимость $c = f(m_2)$, построенная по формуле (2.10)

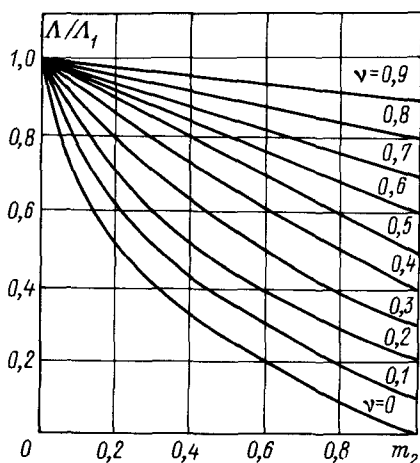


Рис. 2.6. Зависимость $N = N(\nu, m_2)$ для бинарных смесей с взаимопро-никающими компонентами

смысле параметр $c = \Delta/L$ является отношением размера Δ бруса к размеру L элементарной ячейки.

Сравнение значений N_K , полученных из выражения (2.9), с результатами численного анализа показало, что в самом неблагоприятном случае ($\nu = 0$) расхождение не превышает 6,5%, т. е. сопоставимо с погрешностью численных расчетов.

Расхождение результатов расчетов по формулам (2.7) и (2.8) в неблагоприятном случае ($\nu = 0$) достигает 45%, а расхождение между точным значением N_T и вычисленным по формуле (2.8) N_a для адиабатического дробления — 30%. Заметим, что разница между кривыми N_K , N_a и N_T с ростом ν становится малоощутимой. Например, как показали численные расчеты, при $\nu = 0,5$ кривые N_a и N_K расходятся менее чем на 7%. Сопоставление расчетов по формуле (2.8) с результатами многочисленных экспериментов для систем с $\nu \neq 0$ приводит к хорошему результату. Это обстоятельство оправдывает широкое применение формулы (2.8) при исследовании процессов переноса. На рис. 2.6 приведена зависимость $N_a = f(\nu, m_2)$, рассчитанная по формулам (2.8) и (2.10).

Как будет показано в § 6.1, характеристики волокнистых материалов могут быть рассчитаны с помощью модели взаимопроникающих компонентов, на основании которой была получена аналитическая зависимость $N = \Lambda/\Lambda_1 = f(\nu, m_2)$.

Взаимопроникающие компоненты (переменное сечение брусьев). Возможны структуры с резкими сужениями одного из компонентов — это, как правило, материалы с трещинами. Модель такой структуры можно представить в виде системы с взаимопроникающими компонентами, брусья которых содержат сужения. На рис. 2.7 изображена восьмая часть элементарной ячейки такой системы. Основания элементарной ячейки являются изотермическими, а боковые грани — адиабатическими плоскостями. Внутри ячейка разбивается на отдельные участки двумя парами адиабатических плоскостей (штрихпунктирная линия на рис. 2.7), параллельных ее боковым граням и общему направлению потока теплоты.

Будем считать, что общий тепловой поток Q , проходящий через рассматриваемую восьмую часть элементарной ячейки, состоит из нескольких взаимосвязанных потоков $Q_1, \dots, Q_4$, проходящих через ее отдельные участки. Поток теплоты Q_1 входит в центральный брус ячейки через пятно контакта (шейку), площадь которого в модели равна a^2 , а затем растекается по всему поперечному сечению бруса. Поток Q_2 входит через зазор (трещину) с поперечным сечением $\Delta^2 - a^2$; поток Q_3 последовательно проходит области 1 и 2; поток Q_4 проходит только через область 2.

В [22] приведены значения сопротивлений отдельных участков элементарной ячейки R_i и по указанному выше методу найдена эффективная проводимость рассматриваемой элементарной ячейки

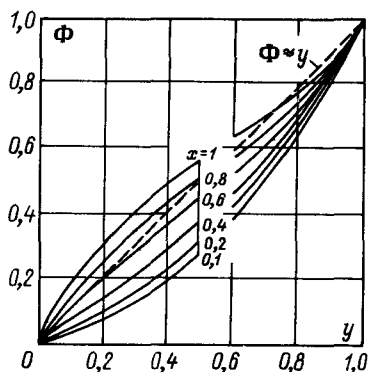


Рис. 2.8. Зависимость $\Phi = \Phi(x, y)$, где
 $x = \frac{\Delta}{\sqrt{\pi L}}$; $y = \frac{a}{\Delta}$

структуру с взаимопроникающими компонентами с брусками постоянного сечения.

Если компонент в порах и трещинах является непроводящим ($\nu = 0$, $\nu_3 = 0$), то

$$\frac{\Lambda}{\Lambda_1} = c^2 M; \quad M = y^2 [0,5 \bar{\delta} + (1 - 0,5 \bar{\delta}) \Phi]^{-1}. \quad (2.12)$$

При малых относительных размерах пятна контакта ($y < 5 \cdot 10^{-2}$) определение функции Φ из графика рис. 2.8 может привести к существенной погрешности. В этих случаях удобно использовать (погрешность не более 6%) приближенное выражение

$$\Phi \approx 0,017 + 0,4y. \quad (2.13)$$

Если относительные размеры фактического пятна контакта велики ($y > 0,1$), то для грубой оценки можно принять

$$\Phi \approx y, \quad (2.14)$$

а погрешность такого представления Φ легко установить с помощью кривых на рис. 2.8, где зависимость (2.14) изображена штриховой прямой.

Анизотропные трещиноватые структуры с взаимопроникающими компонентами. Материалы с сообщающимися порами, полученные прессованием, газоплазменным или плазменным напылением, часто имеют анизотропное строение. Оно вызвано деформацией исходных изомерных частиц (сплющивание, растягивание) в результате внешних воздействий (рис. 2.9, а).

Степень анизотропности может быть различной по всем трем главным осям, но во многих практически важных случаях достаточно учесть анизотропию в одном из направлений (например, перпендикулярном поверхности напыления). Пусть весь напыленный материал состоит из близких по форме частиц, контактирующих друг с другом. Обозначим $S_\Phi = 4y_2$ поперечное сечение фактического пятна

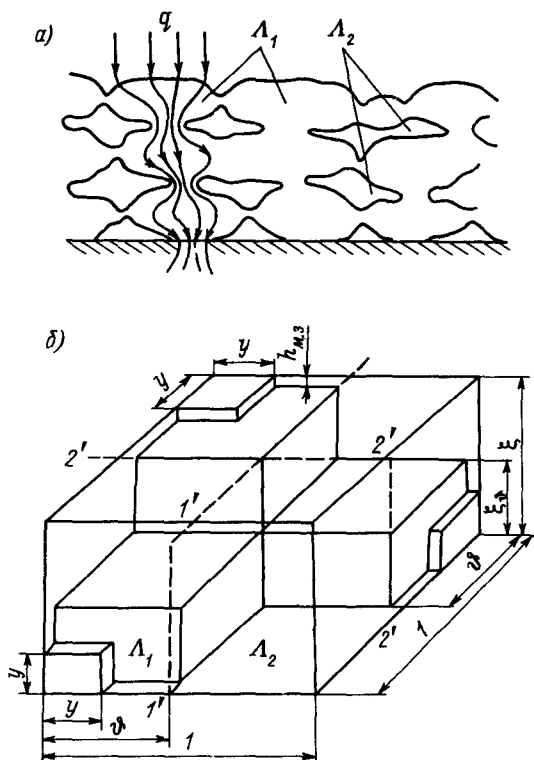


Рис. 2.9. Структура анизотропного трещиноватого материала (а) и $\frac{1}{8}$ часть элементарной ячейки (б)

контакта, которое может быть оценено либо прямым путем при анализе микрошлифов, либо косвенно по результатам измерения механических свойств.

Элементарная ячейка анизотропной системы с сообщающимися порами по аналогии с моделью для систем с взаимопроникающими компонентами представлена на рис. 2.9, б и отражает такие существенные черты геометрии изучаемого материала, как деформируемость частиц, сужения поперечного сечения и микрозазоры на стыке частиц. Такая элементарная ячейка была рассмотрена Ю. П. Заричняком и описана в [22], где с помощью дробления вертикальными адиабатическими плоскостями $1'-1'$ и $2'-2'$, было получено следующее выражение для проводимости Λ_{ξ} анизотропной трещиноватой структуры в направлении ξ минимального размера частиц:

$$\frac{\Lambda_{\xi}}{\Lambda_1} = \frac{y_1^2 \xi}{h_{M,3} + \Phi(\xi - h_{M,3})} + \frac{(c^2 - y_1^2) \xi}{\xi - h_{M,3} + (h_{M,3}/\nu)} + \nu_2 (1 - c)^2 + \frac{2\nu_2 c (1 - c)}{\nu_2 c + 1 - c}; \quad \nu_2 = \frac{\Lambda_2}{\Lambda_1}; \quad \nu_{M,3} = \frac{\Lambda_{M,3}}{\Lambda_1}. \quad (2.15)$$

Здесь $h_{м.з}$ – половина средней толщины микрозазора; $y_1 = \sqrt{S_{\Phi}/S}$ – относительный размер фактического пятна контакта; S – площадь поперечного сечения частицы в плоскости сплющивания; ξ – размер бруса элементарной ячейки в направлении потока (степень деформированности частиц в этом направлении); $\Phi(y_1, y_1/\xi)$ – функция, учитывающая изменение сопротивления твердой частицы из-за растекания потока по всему поперечному сечению бруса с пятном контакта, определяется по рис. 2.8 или формулам (2.13), (2.14); $c(m_2)$ – параметр, определяемый из уравнения (2.10) или рис. 2.7; Λ_1 – проводимость частицы; $\Lambda_{м.з}$ – проводимость газа в микрозазоре между частицами; Λ_2 – проводимость газа в зазорах.

2.2. СОЧЕТАНИЕ МЕТОДОВ ТЕОРИИ ПРОТЕКАНИЯ И ЭЛЕМЕНТАРНОЙ ЯЧЕЙКИ

Обоснование модели. Сочетание методов теории протекания и приведения к элементарной ячейке предложено в 1977 г. Г. Н. Дульневым и В. В. Новиковым [26]. При построении модели исходили из установленного факта, что при $\Lambda_d/\Lambda_m = 0$ зависимость $\Lambda = f(m_m)$ подчиняется закону (1.12). Для этого случая концентрация m_k проводящего компонента, принадлежащего бесконечному кластеру, должна подчиняться очевидным условиям: $m_k = 0$, когда кластеры изолированы, т. е. при значениях их концентраций вплоть до $m_{кр}$; $m_k = 1$ при полном заполнении объема проводящим компонентом. Этим условиям удовлетворяет зависимость

$$m_k = \frac{m_m - m_{кр}}{1 - m_{кр}}; \quad m_m \geq m_{кр}. \quad (2.16)$$

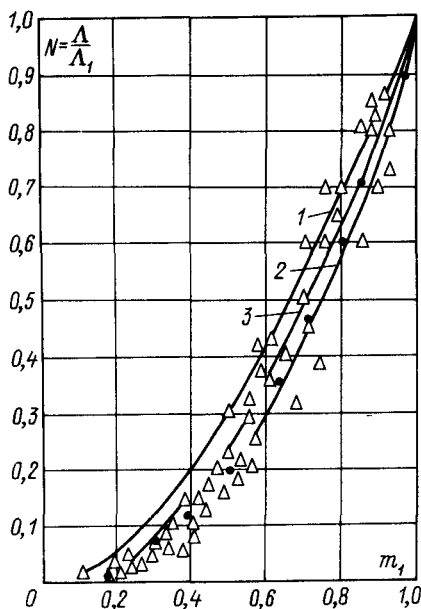
Заметим, что отсчет концентрации бесконечного кластера здесь проводим не от нуля, а от значений $m_{кр}$, т. е. с момента образования БК [80].

Полагая в выражении (1.12) $A = (1 - m_{кр})^{-1,6}$, представим выражения для Λ/Λ_m при $\Lambda_d/\Lambda_m = 0$ в виде

$$\Lambda = \Lambda_m \left(\frac{m_m - m_{кр}}{1 - m_{кр}} \right)^k; \quad 1 \geq m_m \geq m_{кр}; \quad k = 1,6 \pm 0,4; \\ m_{кр} = 0,15 \pm 0,03. \quad (2.17)$$

На рис. 2.10 приведена зависимость $\Lambda/\Lambda_1 = f(m_1)$ при $\nu = 0$, построенная по результатам численных расчетов по формуле (2.17) и натуральных экспериментов для предельных значений параметров $m_{кр} = 0,12$ и $0,18$ и $k = 1,2$ и $2,0$ (кривые 1 и 2) и средних значений $m_{кр} = 0,15$; $k = 1,6$ (кривая 3). Как следует из этого рисунка, зависимость занимает определенную область, что является следствием не только точности опытов и расчетов на ЭВМ, но и статистического характера

Рис. 2.10. Зависимость относительной проводимости $N = \Lambda/\Lambda_1$ крайне неоднородной среды ($\nu = 0$) от концентрации m_1
 • — моделирование на ЭВМ; Δ — экспериментальные данные для разных материалов по данным [27, 86]



изучаемого процесса. Кривые $N = \Lambda/\Lambda_1 = f(m_1)$, построенные по данным численного моделирования [24] и по формуле (2.17), находятся в центральной части области. Обе кривые являются одинаково правдоподобными, хотя расхождение между ними достигает иногда 20%.

Построим теперь топологическую модель изолированных и бесконечных кластеров, отражающую сложную динамику изменения структуры неоднородной системы с ростом концентрации одного из компонентов от 0 до 1. Для этого выделим в объеме гетерогенной системы макроскопический куб со стороной L и примем следующие ограничения: L является минимальным расстоянием, при котором проводимость куба равна эффективной проводимости Λ неоднородной системы; размеры неоднородностей превышают длину свободного пробега носителя потока (заряда, энергии, импульса, массы).

Пусть в бинарной хаотической системе частицы изомерны и заполняют без пустот весь объем материала. При изменении объемной концентрации m_1 первого компонента в диапазоне $0 \leq m_1 \leq m_{кр}$ в непрерывном связующем находятся изолированные включения (ИК) из первого компонента (см. рис. 1.2, а). Модель элементарной ячейки представляет собой куб со стороной L с отдельными кубическими включениями (модель ИК) размером l_2 и объемной концентрацией $m_1 = (l_2/L)^3$, включения находятся на расстоянии $2(L - l_2)$ друг от друга (рис. 2.11, а). В диапазоне концентраций $m_{кр} \leq m_1 \leq 0,5$

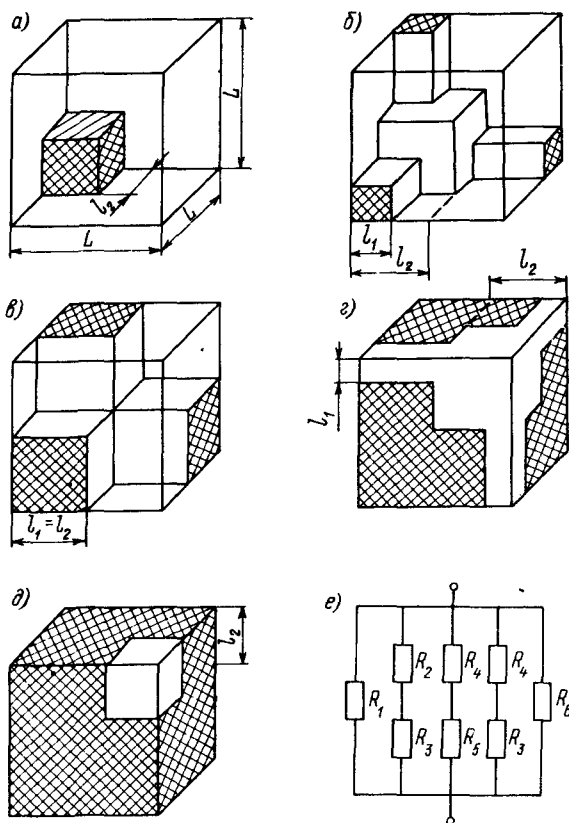


Рис. 2.11. Модели элементарной ячейки ($\frac{1}{8}$ часть ячейки) бинарной неоднородной системы: а - $m_1 < m_{кр}$; б - $m_{кр} < m_1 < 0,5$; в - $m_1 = m_2$; г - $0,5 < m_1 < (1 - m_{кр})$; д - $(1 - m_{кр}) < m_1 < 1$; е - схема соединения сопротивлений

между изолированными кластерами появляются связи и ИК переходит в БК, причем переход происходит скачком при $m_1 = m_{кр}$ (см. рис. 1.2, б). В модели эти изменения структуры представлены на рис. 2.11, б, где ИК соединяются мостиками, площади поперечного сечения которых l_1^2 .

При $m_1 = m_2 = 0,5$ в материале образуются два равноправных БК (см. рис. 1.2, в), соответствующая модель изображена на рис. 2.11, в в форме элементарной ячейки системы с взаимопроницающими компонентами. Дальнейшее увеличение объемной концентрации первого компонента $m_1 > 0,5$ приводит к изменению структуры в обратном порядке, т. е. БК, состоящий из второго компонента, начинает умень-

шаться и при $m_2 = m_{кр}$ скачком происходит переход от БК к ИК, а БК первого компонента непрерывно растет. Элементарные ячейки модели такой структуры представлены на рис. 2.11, з, д.

Наибольшая трудность состоит в определении геометрических параметров элементарной ячейки l_1 , l_2 и их связи с реальной средней протяженностью $L_{БК}$ бесконечного кластера и средней площади его поперечного сечения $S_{БК}$ (см. рис. 1.2, б). Рассмотрим куб с длиной грани L (см. рис. 2.11); сопротивление куба току $\langle j \rangle$, протекающему по нормали к одной из сторон, $R = L/(\Lambda S)$, $S = L^2$.

Сопротивление $R_{БК}$ проводящего БК по определению пропорционально средней длине $L_{БК}$ линий тока и обратно пропорционально проводимости Λ_m бесконечного кластера и его усредненной площади поперечного сечения $S_{БК}$, т. е. $R_{БК} = L_{БК}/(\Lambda_m S_{БК})$. Если $\Lambda_d/\Lambda_m = 0$, то сопротивления куба R и бесконечного кластера $R_{БК}$ равны, т. е. $R = R_{БК}$ и

$$\Lambda = \Lambda_m \bar{S}_1, \quad \bar{S}_1 = (S_{БК} L)/(S L_{БК}). \quad (2.18)$$

Сравнив формулы (2.17) и (2.18), получим закон изменения эффективного поперечного сечения S_1 проводящего БК

$$\bar{S}_1 = \left(\frac{m_m - m_{кр}}{1 - m_{кр}} \right), \quad (2.19)$$

в котором учтена как сложная топология БК, так и вероятностный характер его формирования.

Найдем математическую модель процесса переноса носителей через рассматриваемую систему. Для этого применим к модели, изображенной на рис. 2.11, б, метод сечений Рэлея, причем используем дробление модели непроницаемыми для потока бесконечно тонкими плоскостями (адиабатическое дробление). Обоснование такого подхода и возможные погрешности обсуждались в § 2.1. Более точный прием комбинированного дробления здесь не применяется только из-за его громоздкости, хотя никаких принципиальных затруднений не вызывает.

Итак, разобьем получившуюся элементарную ячейку бесконечно тонкими непроницаемыми для линий тока плоскостями, параллельными потоку, и запишем выражение для среднего потока $\langle j \rangle$ в виде $S \langle j \rangle = S_1 \langle j_1 \rangle + \Delta S \langle j_{12} \rangle + 2S_3 \langle j'_{12} \rangle + S_4 \langle j_2 \rangle$. (2.20)

В формуле (2.20) $\langle j_1 \rangle$ — поток, проходящий только через первый компонент (БК) с проводимостью Λ_m ; $\langle j_{12} \rangle$ — поток, проходящий последовательно через второй компонент (по длине $L - l_2$) и первый по длине куба l_2 ; $\langle j'_{12} \rangle$ — поток, проходящий последовательно через второй компонент (по длине $L - l_1$) и первый компонент по длине l_1 ; $\langle j_2 \rangle$ — поток, проходящий только через второй компонент. Относительные поперечные сечения отдельных участков куба:

$$\bar{S}_1 = \left(\frac{l_1}{L} \right)^2; \quad \bar{S}_2 = \left(\frac{l_2}{L} \right)^2; \quad \bar{S}_3 = \left(\frac{L - l_2}{L^2} \right) l_1, \\ \bar{S}_4 = 1 - \bar{S}_2 - 2\bar{S}_3. \quad (2.21)$$

При этом предполагается, что $\Delta \bar{S} = \bar{S}_2 - \bar{S}_1$, $l_2 = m_{\text{кр}}^{1/3} L$, если $\bar{S}_2 > \bar{S}_1$; $\Delta \bar{S} = 0$, $l_2 = l_1$, если $\bar{S}_2 \leq \bar{S}_1$. Значение l_1 найдем из формул (2.19) и (2.21):

$$\bar{l}_1 = \frac{l_1}{L} = (\bar{S}_1)^{1/2}; \quad l_1 = L \left(\frac{m_{\text{м}} - m_{\text{кр}}}{1 - m_{\text{кр}}} \right)^{0,8} \quad (2.22)$$

Эквивалентная схема соединений сопротивлений представлена на рис. 2.11, е, где

$$R_1 = \frac{L}{S \wedge_{\text{м}}} (\bar{S}_1)^{-1}; \quad R_2 + R_3 = \frac{L}{S \wedge_{\text{м}}} \frac{1 - (1 - \nu) \bar{l}_2}{\Delta \bar{S}_{\nu}}; \\ R_4 + R_5 = \frac{L}{S \wedge_{\text{м}}} \frac{1 - (1 - \nu) \bar{l}_1}{\bar{S}_{\nu}}; \quad R_6 = \frac{L}{S \wedge_{\text{д}}} (\bar{S}_4)^{-1}; \quad \nu = \frac{\Lambda_{\text{д}}}{\Lambda_{\text{м}}}.$$

Суммарное сопротивление куба

$$R^{-1} = R_1^{-1} + (R_2 + R_3)^{-1} + 2(R_4 + R_5)^{-1} + R_6^{-1}.$$

Приравняв значение $R = L/(\Lambda S)$ последнему выражению, после преобразований получим формулу для эффективной проводимости гетерогенной системы

$$N = \frac{\Lambda}{\Lambda_{\text{м}}} = \bar{S}_1 + \nu \left[\frac{\Delta \bar{S}}{1 - (1 - \nu) \bar{l}_2} + \frac{2\bar{S}_3}{1 - (1 - \nu) \bar{l}_1} + \bar{S}_4 \right]. \quad (2.23)$$

Зависимость (2.23) учитывает изменение структуры гетерогенной системы с ростом концентрации $m_{\text{м}}$ от 0 до 1:

при $m_2 = m_{\text{м}} < m_{\text{кр}}$ в структуре существуют только замкнутые включения (ИК);

при $m_{\text{кр}} \leq m_{\text{м}} \leq 0,5$ возникают проводящие мостики между ИК; их площадь поперечного сечения растет, и при $m_{\text{м}} = 0,5$ появляется структура с взаимопроникающими компонентами;

при $0,5 \leq m_{\text{м}} \leq 1$ происходит равномерный рост проводящего компонента, имеющего структуру с взаимопроникающими компонентами.

На рис. 2.12 дано графическое представление формулы (2.23). Рассмотрим частные случаи этой формулы.

1. Взаимопроникающие компоненты. По определению $\bar{S}_2 = \bar{S}_1$, т. е. $\Delta \bar{S} = 0$. В § 2.3 показано, что $\Delta/L = c$; в рассматриваемом слу-

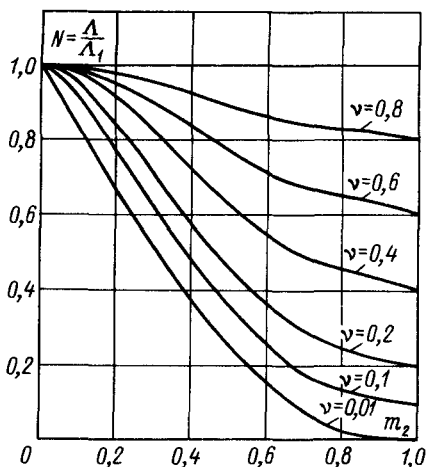


Рис. 2.12. Зависимость $N = N(\nu, m_2)$ для бинарной неоднородной системы с переменной структурой

чае $\Delta = l_1 \equiv l_M$; обозначим $l_1/L = c_M$. Из формул (2.21) и равенства $l_1 = l_2$ следует, что $\bar{S}_1 = \bar{S}_2 = c_M^2$, $\bar{S}_3 = (1 - c_M)c_M$, $\bar{S}_4 = (1 - c_M)^2$. Подставим значения $\bar{S}_i$ в формулу (2.23) и обозначим при этом $\nu_M = \Lambda_d/\Lambda_M$:

$$N = \frac{\Lambda}{\Lambda_M} = c_M^2 + \nu_M(1 - c_M)^2 + \frac{2\nu_M c_M(1 - c_M)}{1 - (1 - \nu_M)c_M}.$$

Перейдем к цифровым индексам, полагая $m = 1$, $d = 2$, т. е. $\nu_M = \Lambda_2/\Lambda_1 = \nu$, тогда получим формулу (2.8) для модели с взаимопроницающими компонентами. Если ввести иные обозначения ($m = 2$, $d = 1$) и учесть, что по определению $c_1 = l_1/L = (L - l_2)/L = 1 - c_2$, то после преобразований снова получим формулу (2.8). Это указывает на инвариантность по отношению к индексам модели с взаимопроницающими компонентами для бинарной смеси.

2. Изолированные включения. Для модели с изолированными включениями $\bar{S}_1 = 0$, что приводит к соотношениям

$$\bar{S}_3 = 0; \quad \Delta \bar{S} = \bar{S}_2 = m_M^{2/3}; \quad \bar{l}_2 = m_M^{1/3}; \quad \bar{S}_4 = 1 - m_M^{2/3}.$$

и формула (2.23) принимает вид

$$N = \frac{\Lambda}{\Lambda_M} = \frac{m_M^{2/3}}{1 - (1 - \Lambda_d/\Lambda_M)m_M^{1/3}} + (1 - m_M^{2/3}).$$

Выше при описании систем с замкнутыми включениями последним приписывался индекс 2, а матрице — 1. Введя обозначения $m = 2$, $d = 1$, $\nu = \Lambda_2/\Lambda_1$, после простых преобразований получим формулу

(2.2) для систем с замкнутыми включениями при адиабатическом дроблении. Итак, формула (2.23) отражает тот факт, что с изменением концентрации в рассматриваемых структурах происходит непрерывное изменение строения гетерогенной системы от изолированных к бесконечным кластерам. При этом учитывается вероятностный характер этого процесса, а также явление прыжковой проводимости при $m_m = m_{кр}$ и малых значениях $\nu = \Lambda_d / \Lambda_m$.

Если заранее известно, что материал состоит из непрерывных волокон или во всем диапазоне концентраций $0 \leq m_m \leq 1$ представляет собой систему с замкнутыми включениями, то сразу используются формулы (2.8), (2.9) или (2.5).

На рис. 2.13 приведены рассчитанные по формуле (2.23) опытные значения электропроводности спеченного порошка меди и глинозема, а также спеченного порошка железа с глиноземом, причем значение ν в этих случаях близко к нулю.

На рис. 2.14 даны аналогичные зависимости для вольфрамовых бронз ($\nu = 10^{-4}$) [49] и полупроводниковых порошков PbTe, легированных до различных уровней ($\nu = 10^{-3}$), а также данные модельных экспериментов на ЭВМ при $\nu = 10^{-4}$.

Уточнение модели [69]. При выводе формулы (2.23) ИК моделировался в форме куба, относительная длина ребра которого (см. рис. 2.10)

$$\begin{aligned} \bar{l}_2 &= l_2 / L = \sqrt[3]{m_1}, \quad 0 \leq m_1 \leq m_c; \\ \bar{l}_2 &= \sqrt[3]{m_{кр}}, \quad m_c < m_1 \leq 0,5. \end{aligned} \quad (2.24)$$

На рис. 2.15 показано изменение относительного размера центрального ядра кластера в диапазоне $0 \leq m_1 \leq 0,5$, построенное по формулам (2.24). При достижении порога протекания $m_1 = m_{кр}$ между ИК появляются мостики, которые моделируются в форме брусков квадратного сечения l_1^2 длиной $L - l_2$. В модели предполагается, что при $m_1 > m_{кр}$ размеры центрального ядра l_2 остаются неизменными, а площадь поперечного сечения бруса l_1^2 изменяется по закону (2.19). После образования структуры с взаимопроникающими компонентами $m_1 = m_2$ дальнейший рост m_1 приводит в модели к равномерному, увеличению размеров брусков первого компонента и уменьшению второго вплоть до $m_1 = 1$, когда бинарная система превращается в гомогенную.

Принятое предположение (2.24) о постоянстве $\bar{l}_2$ в диапазоне $m_{кр} < m_1 < 0,5$ привело, как показали расчеты, к нарушению условия равенства объемной концентрации компонентов в модели и реальной системе. Кроме того, при построении модели не учитывалось наличие в структуре тупиковых для потока отростков или отдельных изолированных кластеров при $m_1 \geq m_{кр}$ (см. рис. 1.2, б). Несмотря на удовлетворительное согласие расчетов по формуле (2.23) с данными опыта,

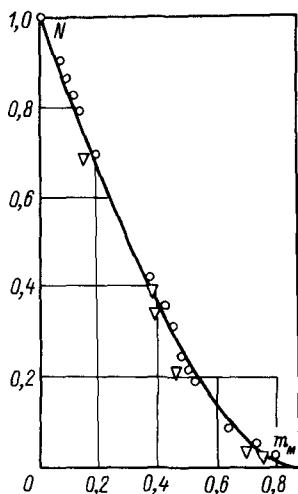


Рис. 2.13. Зависимость относительной электропроводности N крайне неоднородной смеси ($\nu = 0$) от объемной концентрации

Кривая — расчет по формуле (2.23); экспериментальные данные: для порошка меди с добавками глинозема (○); для порошка железа с добавками глинозема (▽)

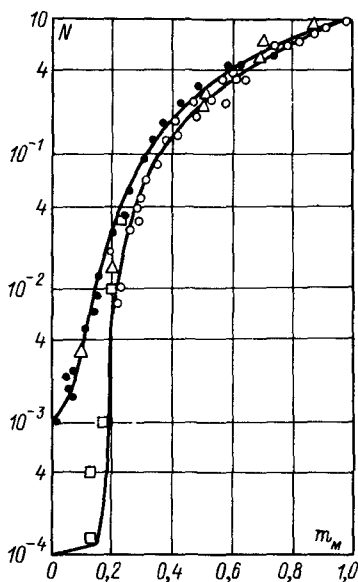


Рис. 2.14. Зависимость относительной электропроводности N сильнонеоднородной смеси ($\nu = 10^{-4}$ и 10^{-3}) типа диэлектрик — металл от объемной концентрации

Кривые — расчет по формуле (2.23) при $m_{кр} = 0,17$; $\nu = 10^{-4}$ (нижняя кривая) и при $\nu = 10^{-3}$, $m_{кр} = 0,09$ (верхняя кривая). Точки — экспериментальные данные: ○ — вольфрамовые бронзы при $T = 300$ К; □ — модельные эксперименты при $\nu = 10^{-4}$; Δ — легированный до разных уровней полупроводник PbTe; ● — раствор NH_3 — Li ($\nu = 10^{-3}$)

желательно устранить отмеченные некорректности при описании модели неоднородной системы с переменной структурой. Эту задачу возможно решить разными путями, например, введением некоторой корректирующей функции $\bar{S}_1$, зависящей от объемной концентрации m_1 и степени неоднородности компонентов ν . Приведем окончательную и расчетную формулу для проводимости Λ , вывод которой дан в [27],

$$\frac{\Lambda}{\Lambda_1} = \bar{S}_1 + \nu \left[\frac{\bar{S}_2}{1 - (1 - \nu) l_2} + \frac{\bar{S}_3}{1 - (1 - \nu) l_1} + \bar{S}_4 \right]; \quad (2.25)$$

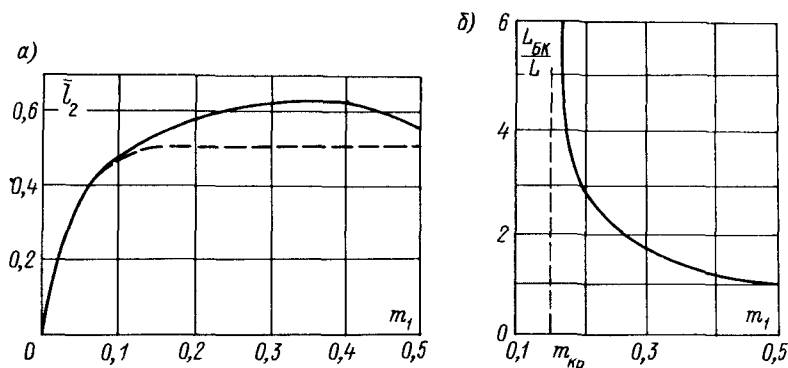


Рис. 2.15. Зависимости относительного размера ядра кластера (а) и длины бесконечного кластера (б) от концентрации m_1

$$\bar{S}_1 = \bar{S} + (\bar{S}_1' - \bar{S})g(\nu); \quad \nu = \frac{\Lambda_2}{\Lambda_1}; \quad \bar{S} = \left(\frac{m_1 - m_{кр}}{1 - m_{кр}} \right)^{1,6};$$

$$g = 5,53\nu + 8,30\nu^2 + 3,23\nu^3 + 0,54\nu^4.$$

Остальные параметры приведены в табл. 2.1. При $m_1 > 0,5$ в (2.25) и табл. 2.1 индексы, относящиеся к компонентам и их объемным концентрациям, меняются местами.

В работе [27] найдено также отношение $L_{БК}/L$, которое характеризует ветвистость бесконечного кластера:

$$L_{БК}/L = (1/3) (1 - m_{кр})^{1,6} (1 - m_{кр}^{1/3})^{-1} (m_1 - m_{кр})^{-0,6}. \quad (2.26)$$

Таблица 2.1

Значения геометрических параметров в формулах (2.25)

Диапазон изменения m_1	$\bar{S}_1'$	$\bar{S}_2$	$\bar{S}_3$	$\bar{S}_4$	$\bar{l}_1$	$\bar{l}_2$
$0 \leq m_1 \leq m_c$	0	$m_1^{2/3}$	0	$1 - m_1^{2/3}$	0	$m_1^{1/3}$
$m_{кр} < m_1 \leq 0,5$	$\frac{1}{3} \frac{m_1 - m_{кр}}{1 - m_{кр}^{1/3}}$	$m_{кр}^{2/3} - \bar{S}_1$	$2\bar{l}_1 \bar{l}_2$	$1 - m_{кр}^{2/3} - \bar{S}_3$	$\bar{S}_1^{1/2}$	$m_{кр}^{1/3}$

На рис. 2.14, б показано, как изменяется длина бесконечного кластера с изменением объемной концентрации: при $m_1 = m_2 = 0,5$ длина БК равна длине объекта $L_{БК} = L$, а при $m_1 \rightarrow m_{кр}$ $L_{БК} \rightarrow \infty$.

В заключение обсудим принятое выше допущение (2.24) о постоянных размерах l_2 центрального ядра БК при изменении концентрации $m_{кр} \leq m_1 \leq 0,5$. В этом случае переход к модели с взаимопроникающими компонентами происходит не строго при $m_1 = 0,5$, а в некотором диапазоне $m_1 = 0,5 \div 0,525$, если $m_{кр}$ принимает одно из значений в диапазоне от 0,125 до 0,18. Так, например, при $m_{кр} = 0,15$ данный переход происходит при $m_1 = 0,507$, а если $m_{кр} = 0,18$, то при $m_1 = 0,525$. Такая модель правдоподобна, так как рассматриваемая структура является статистической системой, для которой справедливы вероятностные законы, а следовательно, переход к модели с взаимопроникающими геометрически равноправными компонентами происходит в некотором диапазоне $m_1 = 0,5 \div 0,525$.

Можно было бы пойти по другому пути и потребовать выполнения следующего условия: переход к модели с геометрически равноправными взаимопроникающими компонентами происходит при $m_1 = 0,5$. Тогда необходимо допустить, что объемная концентрация ИК $m_{кр}$ не постоянна, а изменяется. Расчеты показали, что конечные значения проводимости Λ , полученные при реализации этих моделей, отличаются несущественно. Здесь рассмотрена первая, более простая модель, другие возможные варианты модели разбираются в [69].

2.3. МЕТОД МАТЕМАТИЧЕСКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ НЕОДНОРОДНЫХ СРЕД

В § 1.3 и 2.2 изложены результаты исследования методами статистического анализа с помощью ЭВМ бинарных гетерогенных систем и приведены важные закономерности, объединенные термином теория протекания, или перколяция. Актуальным является обобщение этой задачи теми же методами для многокомпонентных гетерогенных систем при любом значении проводимости компонентов.

Обратим внимание еще на одну задачу, для решения которой наиболее целесообразен математический эксперимент на ЭВМ. При экспериментальном определении теплофизических свойств неоднородных систем или при расчете их температурных полей системы обычно заменяют квазиоднородными телами с некоторыми эффективными свойствами. При этом требуется оценить размеры представительного элемента системы, коэффициенты переноса которого примерно равны коэффициентам переноса всего массива.

Рассмотрим сначала бинарную гетерогенную систему с хаотическим распределением компонентов (см. рис. 1.1 и рис. 1.2) и выберем из него некоторый куб, концентрация компонентов в котором равна

соответствующей концентрации во всем массиве. Припишем ребрам куба значения размеров, равные единице, боковые поверхности куба будем считать адиабатическими, т. е.

$$\left. \frac{\partial t}{\partial x} \right|_{x=0} = \left. \frac{\partial t}{\partial x} \right|_{x=1} = 0; \quad \left. \frac{\partial t}{\partial y} \right|_{y=0} = \left. \frac{\partial t}{\partial y} \right|_{y=1} = 0,$$

а поверхности $z=0$ и $z=1$ — изотермическими (рис. 2.16), т. е. $t|_{z=0} = t' , t|_{z=1} = t''$.

Основной метод изучения проводимости такой системы состоит в имитационном моделировании с помощью совокупности связанных сопротивлений. Этот куб плоскостями, параллельными основанию, разбиваем на n слоев, каждый слой в свою очередь плоскостями, параллельными боковым граням, разбиваем на n^2 частей. Между узлами получившейся решетки расположены сопротивления того или иного типа, причем их число пропорционально концентрации компонентов. С помощью генератора псевдослучайных чисел сопротивлениям присваивается одно из двух возможных значений. Обозначим проводимости компонентов через Λ_1 и Λ_2 , а их концентрации — m_1 и m_2 ($m_1 + m_2 = 1$) и найдем общее сопротивление R потоку Q , протекающему между изотермическими поверхностями:

$$R = \frac{t'' - t'}{Q}.$$

Для единичного куба площадь изотермической поверхности и высота куба равны единице, поэтому эффективная проводимость $\Lambda = R^{-1}$. Если задать $t' = 0$ и $t'' = 1$, то из последнего равенства получим $\Lambda = Q$, т. е. задачи сводятся к определению проходящего через куб потока. Найдем сначала поток Q_1 , протекающий через первый слой, в котором находится m^2 сопротивлений, а $m = n + 1$. Обозначим через $i = 1, 2, \dots, m^2$ порядковый номер узла; $\Lambda_{i, i+m^2}$ — проводимость между соседними узлами вдоль оси Oz ; S_i — площадь, приходящаяся на одно сопротивление; $\delta = 1/n$ — толщину одного слоя. Тогда поток

$$Q_1 = \frac{1}{\delta} \sum_{i=1}^{m^2} \Lambda_{i, i+m^2} (t_{i+m^2} - t_i) S_i, \quad (2.27)$$

где t_{i+m^2} и t_i — температуры в соседних точках вдоль оси Oz .

Для определения температурного поля модели запишем уравнение баланса тепловой энергии i -й точки

$$\begin{aligned} & (\Lambda_{i, i+1} + \Lambda_{i, i-1} + \Lambda_{i, i+m} + \Lambda_{i, i-m} + \Lambda_{i, i+m^2} + \Lambda_{i, i-m^2}) t_i - \\ & - \Lambda_{i-1, i} t_{i-1} - \Lambda_{i+1, i} t_{i+1} - \Lambda_{i-m, i} t_{i-m} - \\ & - \Lambda_{i+m, i} t_{i+m} - \Lambda_{i-m^2, i} t_{i-m^2} - \Lambda_{i+m^2, i} t_{i+m^2} = 0, \end{aligned} \quad (2.28)$$

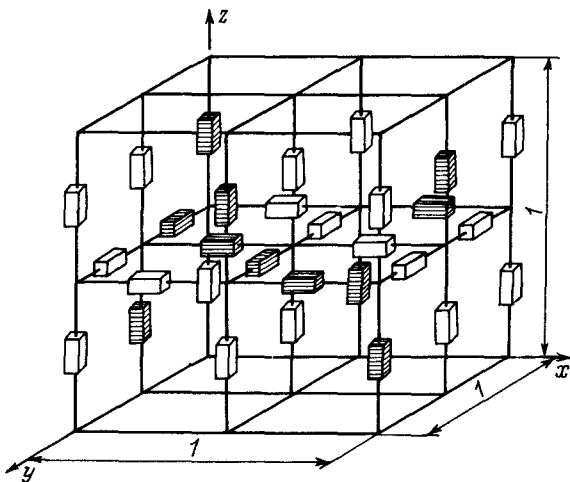


Рис. 2.16. Модель гетерогенной системы

где $\Lambda_{i,i-1}$; $\Lambda_{i,i+1}$ — проводимости между соседними точками вдоль оси Oy ; $\Lambda_{i,i-m^2}$; $\Lambda_{i,i+m^2}$ — проводимости между соседними точками вдоль оси Oz ; $\Lambda_{i,i-m}$; $\Lambda_{i,i+m}$ — проводимости между соседними точками вдоль оси Ox .

Иначе (2.28) можно записать в следующем виде:

$$t_i \sum_{j=m^2+1}^{m^3-m^2} \Lambda_{ij} - \sum_{j=m^2+1}^{m^3-m^2} t_j \Lambda_{ij} = 0,$$

причем

$$\Lambda_{ij} \neq 0 \quad \text{при} \quad \begin{cases} j = i - 1; & i + 1; \\ j = i - m; & i + m; \\ j = i - m^2; & i + m^2. \end{cases} \quad (2.29)$$

Если уравнение (2.29) записать для всех значений $i = m^2 + 1, m^2 + 2, \dots, m^3 - m^2$, то получим систему обыкновенных алгебраических уравнений, решение которой определяет температурное поле модели. По условию задачи для стационарного процесса проходящий через один слой поток равен потоку, проходящему через весь куб. Решение системы уравнений (2.27), (2.29) осуществляется методом Монте-Карло и реализовывалось на ЭВМ типа ЕС-1022. Указанным методом были определены размеры представительного элемента бинарной гетерогенной системы. Для этого рассчитывалась эффективная проводимость Λ модели, содер-

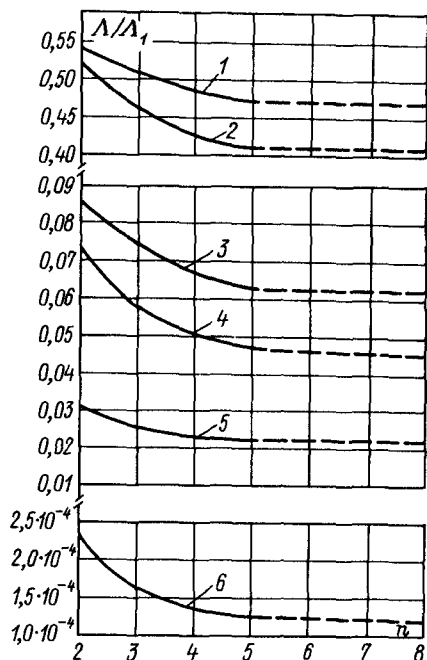


Рис. 2.17. Зависимость проводимости бинарной гетерогенной системы от числа слоев модели
 $1 - \Lambda_2/\Lambda_1 = 1 \cdot 10^{-2}$, $m_2 = 0,3$;
 $2 - 1 \cdot 10^{-4}$ и $0,3$; $3 - 1 \cdot 10^{-2}$
и $0,7$; $4 - 1 \cdot 10^{-4}$ и $0,7$; $5 -$
 $1 \cdot 10^{-2}$ и $0,9$; $6 - 1 \cdot 10^{-4}$ и $0,9$

жащей от двух до пяти слоев. На рис. 2.17 показана зависимость проводимости от числа слоев $\Lambda/\Lambda_1 = f(n, \nu)$ при различных значениях отношения $\nu = \Lambda_2/\Lambda_1$. Из полученных результатов можно сделать следующие выводы:

значение Λ_2/Λ_1 практически не влияет на выбор представительного элемента;

отклонение Λ от предельного значения (Λ_∞ при $n \rightarrow \infty$) увеличивается с ростом концентрации непроводящего компонента;

во всем диапазоне концентраций отклонение результатов, полученных на модели из пяти слоев, от предельного значения не превышает 5%.

Итак, представительный элемент бинарной гетерогенной системы должен содержать не менее пяти слоев. В дальнейшем проводимость многокомпонентных систем изучалась на модели из пяти слоев.

Проводимость трехкомпонентной системы исследовалась на той же модели. Значения сопротивлений первого, второго и третьего типов между узлами модели определялись в два этапа. На первом этапе выбирались связи, которым случайным образом присваивались значения сопротивлений первого компонента; число таких связей определялось значением объемной концентрации m_1 . На втором этапе проводилась перенормировка значений заданной объемной концентрации оставшихся двух компонентов:

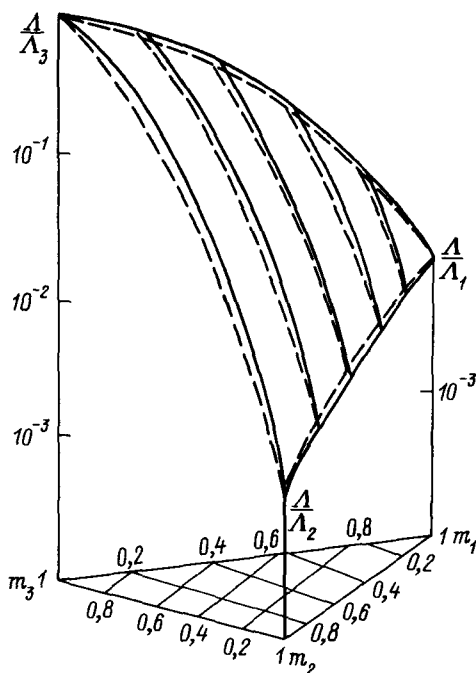


рис. 2.18. Зависимость проводимости трехкомпонентной системы от концентрации
Штриховые линии – самосогласованный метод (§ 2.6); сплошные линии – расчеты на ЭВМ

$$m'_2 = \frac{m_2}{1 - m_1} ; \quad m'_3 = \frac{m_3}{1 - m_1} ,$$

где m'_2 и m'_3 – новые значения объемной концентрации второго и третьего компонентов, причем $m'_2 + m'_3 = 1$. В соответствии с полученными значениями концентраций определялись значения сопротивлений второго и третьего компонентов. На рис. 2.18 приведены результаты расчета эффективной проводимости трехкомпонентной системы.

2.4. МЕТОД УСРЕДНЕННОГО ЭЛЕМЕНТА

Геометрические параметры усредненного элемента. Напомним, что в методе элементарной ячейки использовался переход от хаотической структуры к упорядоченной с выделением элементарной ячейки, геометрические и физические свойства которой соответствуют свой-

ствам всей системы. В методе усредненного элемента проводимость гетерогенной системы отыскивается не путем усреднения локальных потоков, градиентов и потенциалов поля в рамках элементарной ячейки, а в результате усреднения геометрических параметров модели гетерогенной системы. Эта операция приводит к выявлению некоторого элемента с усредненными геометрическими параметрами (усредненного элемента), проводимость которого равна проводимости системы в целом.

Покажем, как можно применить метод усредненного элемента на примере зернистых систем. Исследования теплопроводности зернистых материалов начались еще с конца прошлого века и продолжают до настоящего времени. Обзор этих работ содержится в [22], а в дальнейшем в гл. 6 эти работы будут рассмотрены более подробно. Здесь ограничимся моделями зернистых систем, основанными на методе усредненного элемента. Первые попытки анализа в этом направлении встречаются в работах Д. Куни и Ю. М. Смита и М. Г. Каганера. Особенность их подхода состоит в учете влияния контактов, приходящихся на одну частицу (координационное число n), на поток в зернистой системе. В указанных работах авторы получили полуэмпирические зависимости для проводимости зернистых систем, содержащие эмпири-

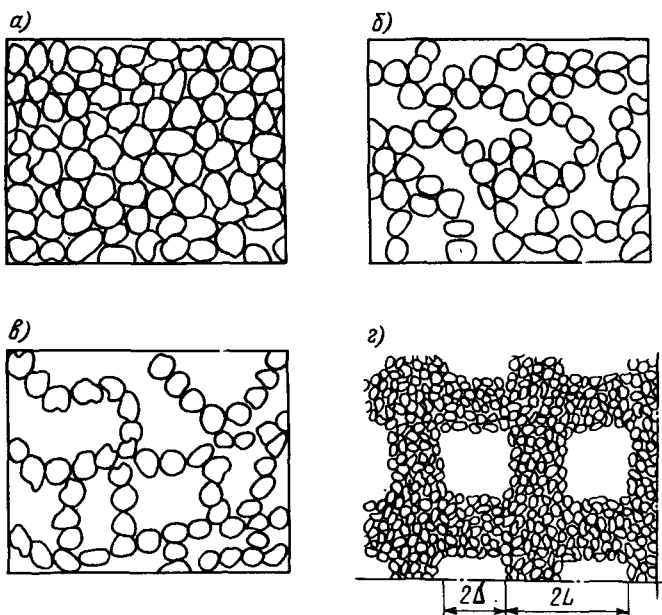


Рис. 2.19. Структура свободной засыпки зерен при различной пористости m_2 :
 $a - 0,35 < m_2 < 0,5$; $б - m_2 \approx 0,7$; $в -$ цепочечная структура; $г -$ упорядоченная модель

ческие коэффициенты и имеющие ограниченную сферу применения. Наиболее полное развитие метода усредненного элемента принадлежит М. А. Еремееву, а его изложение содержится в [22].

Внутреннее строение различных зернистых и связанных материалов природного и искусственного происхождения можно схематически изобразить на плоскости. При свободной засыпке зерна с размерами частиц $d \geq 0,2$ мм, как правило, образуют довольно плотную хаотическую упаковку из отдельных частиц с пористостью $0,35 \leq m_2 \leq 0,5$ (рис. 2.19, а). При этом структура в целом выглядит однородной. Однако при $m_2 > 0,4$ в структуре можно увидеть отдельные участки с пространственной сетью более крупных пустот (рис. 2.19, б). Для мелких частиц ($d < 0,1$ мм) характерна более высокая общая пористость $0,5 \leq m_2 \leq 0,98$ (рис. 2.19, б и в) и развитая сеть более крупных пустот, пронизывающих каркас.

Из рис. 2.19 явно следует зависимость координационного числа n от пористости $m_{2к}$ каркаса зернистой системы. Предположим, что каркас состоит из округлых шероховатых частиц, которые мы заменили шарами. Необходимо построить такой усредненный элемент, который отразит основные геометрические и физические особенности реального каркаса. Для этого опишем вокруг частиц многогранники так, чтобы грани были касательными в точках контакта (рис. 2.20, а). Тогда каркас будет состоять из многогранников, число граней которых равно среднему координационному числу n , т. е. числу контактов, приходящихся на одну частицу. М. А. Еремеев установил связь между n и пористостью $m_{2к}$ каркаса зернистой системы [22]:

$$n = (m_{2к} + 3 + \sqrt{m_{2к}^2 - 10m_{2к} + 9}) (2m_{2к})^{-1}: \quad (2.30)$$

$$0,26 \leq m_{2к} \leq 1,0.$$

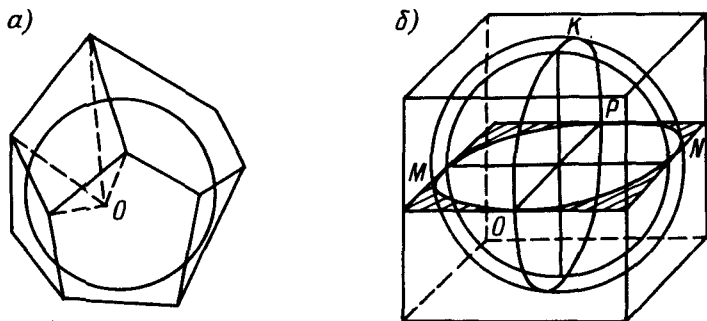


Рис. 2.20. Построение усредненного элемента: а – многогранник, описанный вокруг шаровой частицы произвольной упаковки шаров; б – то же при кубической упаковке шаров

Например, для упорядоченной кубической упаковки шаров $m_{2к} = 0,47$, координационное число $n = 6$, и усредненный элемент является кубом, внутри которого вписан шар, контактирующий в точках K, M, N, L, O, P с шестью соседними шарами (рис. 2.20, б); заштрихованная часть представляет собой площадь поперечного сечения сквозных пор.

При иных значениях координационного числа усредненные элементы представляют собой многогранники с различным числом граней.

Известно, что размеры околосконтактных областей в несколько раз меньше диаметра частиц. Воспользуемся этой особенностью зернистой системы и разобьем тепловой поток на отдельные трубки тока так, чтобы ось трубки в частице последовательно проходила околоконтактные области на входе и выходе потока (рис. 2.21, а). Предположим, что теплопроводность каждой трубки равна эффективной теплопроводности всей зернистой системы (допущение 1). Такое допущение исходит из предположения, что длина трубок тока во много раз больше поперечного размера частиц невытянутой формы, хаотически заполняющих объем зернистой системы.

Разобьем трубку тока на элементы $i - 1, i, i + 1, \dots$, причем каждый элемент заключен между двумя плоскостями, перпендикулярными потоку [плоскостями $c - c$ в контакте и плоскостью $b - b$, делящей частицу пополам (рис. 2.21, б)], а боковая поверхность трубки непроницаема для потока. Сопротивление трубки равно сумме сопротивлений ее элементов, которые можно разделить на два типа. К первым относятся те элементы, в которые не входят сквозные поры зернистой системы; элементы трубок второго типа включают в себя эти поры. Эти типы элементов трубки показаны на рис. 2.21, б и в. Боковые границы элементов первого типа в общем случае искривлены и математическое описание переноса затруднительно. Заменим искривленный

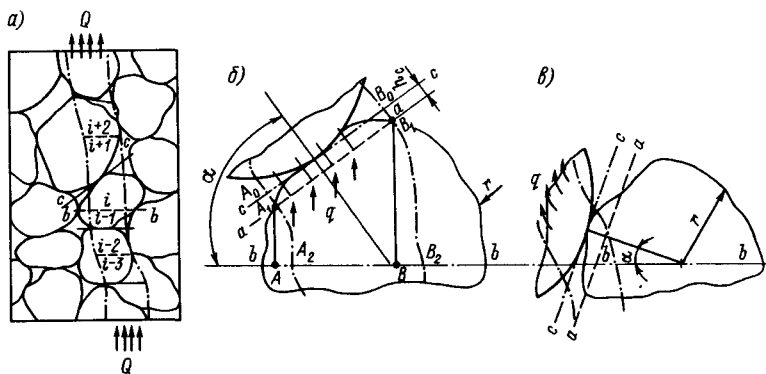


Рис. 2.21. К учету хаотического характера упаковки частиц в зернистой системе: а — трубки тока; б — элемент трубки первого типа; в — элемент трубки тока второго типа

элемент i $A_2 A_1 A_0 B_0 B_1 B_2$ выпрямленным $A_0 A_1 AB-B_1 B_0$ с теми же площадями поперечного сечения. В этом случае искривление линий тока происходит только в околоконтактной области.

Примем важное допущение: во всех случаях будем представлять усредненный элемент в форме ограниченного цилиндра, внутри которого находится цилиндр с шаровым сегментом (рис. 2.22). При этом следует описать особенности протекания потока как по твердым частям и по точечным контактам между ними, через зазор между частицами и по сквозным порам; необходимо также учесть стягивание линий тока вблизи контакта частиц. Околоконтактная область здесь представлена в виде сферы радиуса r (средний радиус частицы); зазор $r_4 - r_3$ соответствует среднему зазору сквозных пор.

Кроме того, в усредненном элементе учтены особенности контактирования частиц в каркасе, а именно: выделено пятно фактического контакта радиуса r_1 и плоский микрозазор, площадь которого равна площади номинального пятна контакта $S_n = \pi(r_2^2 - r_1^2)$, а высота — половине высоты микрошероховатости $h_{ш}$. Площадь сферической поверхности S_k , приходящаяся на один контакт, равна отношению полной площади частицы $S = 4\pi r^2$ к координационному числу n , т. е. $S_k = 4\pi r^2/n$, а поперечное сечение частицы зерна в трубке тока представим в форме круга радиуса r_3 . Найдем связь между r_3 и n , для этого воспользуемся известными зависимостями между r_3 и высотой H шарового сегмента, а также площадью поверхности S_k

$$r_3^2 = H(2r - H); \quad S_k = 2\pi r H.$$

После простых преобразований находим

$$y_3 = r_3/r = 2\sqrt{n-1}/n. \quad (2.31)$$

С помощью рис. 2.22 можно найти отношение $r_0/r = r_4/r$. По определению объем внешней сферы V_0 и частицы V_1 связаны с пористостью m_2 зависимостью $m_2 = (V_0 - V_1)/V_0$; откуда

$$r_0/r = 1/\sqrt[3]{1 - m_2}. \quad (2.32)$$

Определим теперь отношение площади сквозных пор, приходящихся на одну частицу, к средней площади поперечного сечения частицы. Предпримем дальнейшее упрощение модели (см. рис. 2.22) и представим сквозные поры в виде цилиндра с кольцевым основанием, окружающим центральный элемент трубки (допущение 2). При этом будем считать, что относительная площадь основания цилиндра равна относительной площади сквозных пор. Последнее условие запишем в виде $\pi(r_0^2 - r^2)/\pi r^2 = \pi(r_4^2 - r_3^2)/\pi r_3^2$.

Это условие в сочетании с (2.32) позволяет найти

$$y_4 = r_4/r = y_3/\sqrt[3]{1 - m_2}. \quad (2.33)$$

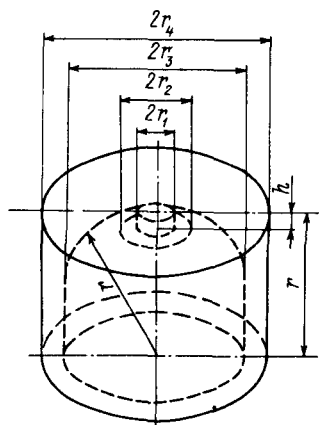


Рис. 2.22. Усредненный элемент

Параметры контакта зерен r_1 и r_2 зависят от сдавливающего усилия в контакте. Приближенная оценка размера номинального пятна контакта при малых нагрузках приведена в работе [22]:

$$y_2 = r_2/r = 3,3 \cdot 10^{-3} \sqrt[3]{(1 - m_2)^{-2/3} [P_{уд} + 10\rho_1(1 - m_2) h_{сл}]} ; \quad (2.34)$$

$$y_1 = (3,3 \cdot 10^{-3} \div 1 \cdot 10^{-1}) y_2,$$

где $h_{сл}$ — половина высоты слоя засыпки; ρ_1 — плотность вещества зерен. Значение $h_{сл}$ в первом приближении можно оценить с помощью зависимости $h_{ш} = 10^{-3} d$; d — диаметр зерна; $P_{уд}$ — удельная внешняя нагрузка.

Зависимости (2.30)–(2.34) полностью определяют усредненные геометрические параметры зернистой системы, а модель усредненного элемента — основные ее особенности: наличие непрерывных контактов частиц в любом направлении и изотропность зернистой системы. Заметим, что выбор усредненного элемента является весьма приближенной операцией, базирующейся на хорошем представлении геометрического строения объекта.

Процесс переноса через усредненный элемент. Эффективная проводимость Λ усредненного элемента определяется методом сечения Рэлея. Как было показано в § 2.1, дробление элемента адиабатическими поверхностями, параллельными потоку, дает завышенное значение сопротивления, а изотермическими — заниженное. Применим комбинированное сечение, которое приводит к более точным результатам (погрешность в рассматриваемом случае не превышает 10% [22]). Разделим общий поток Q на три части Q_1 , Q_2 и Q_3 (рис. 2.23, а), т. е.

$$Q = Q_1 + Q_2 + Q_3.$$

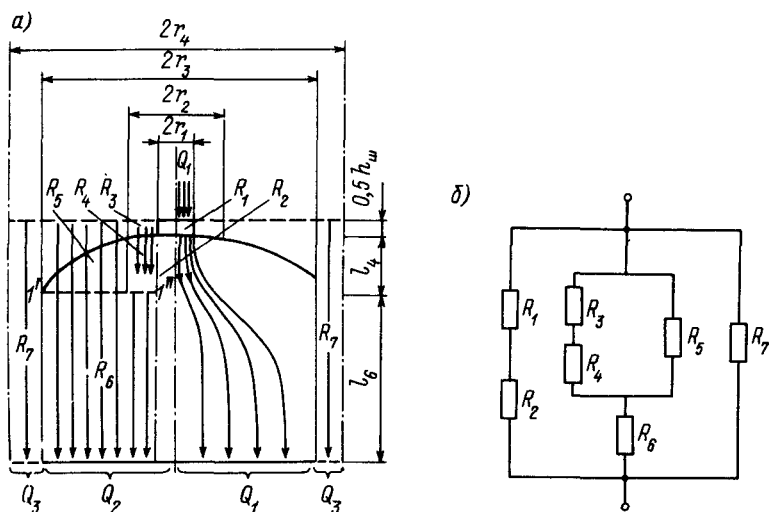


Рис. 2.23. К определению тепловых сопротивлений усредненного элемента: а — распределение потоков теплоты (справа — реальное растекание потока, слева — идеализированное); б — схема соединения сопротивлений отдельных областей

Поток Q_1 входит в элемент через пятно фактического контакта с радиусом r_1 , а затем растекается по всему поперечному сечению частицы. Поток Q_2 проходит параллельно потоку Q_1 через плоский и сферический зазоры между контактирующими частицами; поток Q_3 проходит через сквозную пору в усредненном элементе. На рис. 2.23, б показана схема соединения сопротивлений R_i . Дальнейшая задача сводится к определению этих сопротивлений и подробно рассматривается в [22]; ниже приводится краткая схема вывода и расчетные формулы.

Сопротивление фактического пятна контакта R_1 оценивается по формуле плоской стенки высотой $0,5h_{ш}$, равной половине высоты микрошероховатости. Сопротивление растекающемуся в частице потоку R_2 определяется с помощью функции растекания Φ , приведенной на рис. 2.8, и по формулам (2.13), (2.14). Сопротивление плоского микрозазора R_3 , площадь которого равна площади номинального пятна контакта $S_n = \pi(r_2^2 - r_1^2)$, а высота — половине высоты микрошероховатости $0,5h_{ш}$, определится по формулам для плоской стенки. Через R_4 обозначено сопротивление участка твердой частицы между плоскими микрозазорами и промежуточной изотермой $1'-1''$ (см. рис. 2.23, а): $R_4 = l_4 / [\lambda_1 \pi (r_2^2 - r_1^2)]$. Сопротивление R_5 относится к сферическому участку зазора и к примыкающему к нему участку твердой частицы до промежуточной изотермы $1'-1''$. Сопротивление R_6 относится к участку от изотермы $1'-1''$ и до верхнего основания элемента: $R_6 = l_6 / (\lambda_1 \pi r_3^2)$; сопротивление сквозной поры $R_7 =$

$= r / [\lambda_{2c.п} \pi (r_4^2 - r_3^2)]$. Здесь $\lambda_{2c.п}$ — теплопроводность газа в сквозных порах с высотой, равной радиусу частицы.

Значения сопротивлений отдельных областей приведены в [22], а общее сопротивление усредненного элемента $R = f(R_i)$ находится по известным правилам из схемы рис. 2.23, б. То же сопротивление R может быть выражено иначе: пусть весь элемент объема заполнен квазиоднородным веществом с эффективной проводимостью Λ , тогда сопротивление усредненного элемента $R = r / (\Lambda_k \pi r_4^2)$.

Приравнявая это выражение для R и $R = f(R_i)$, после преобразований получим следующую формулу для проводимости усредненного элемента [22]:

$$\frac{\Lambda}{\Lambda_1} y_4^2 = \frac{y_1^2}{0,5h_{ш} + (1 - 0,5h_{ш})\Phi} + \left\{ \frac{D}{y_3^2} + \left[\frac{A}{1 - 0,5h_{ш} - B + 0,5h_{ш}/\nu_{м,з}} + \frac{2\nu_{\Gamma}}{1 - \nu_{\Gamma}} \left(D - F + W \ln \frac{W - D}{W - F} \right) \right]^{-1} \right\}^{-1} + \nu_{2c.п} E, \quad (2.35)$$

где

$$\begin{aligned} A &= y_2^2 - y_1^2; \quad F = \sqrt{1 - y_2^2}; \quad D = \sqrt{1 - y_3^2}; \quad E = y_4^2 - y_3^2; \\ W &= [1 - \nu_{с,з} \sqrt{1 - y_3^2} + B/(Hd)] (1 - \nu_{с,з})^{-1}; \quad \nu_{с,з} = \Lambda_{с,з}/\Lambda_1; \\ \nu_{2c.п} &= \Lambda_{2c.п}/\Lambda_1; \\ h_{ш} &= \bar{h}_{ш}/r; \quad d = 2r; \quad \nu_{\Gamma} = \Lambda_{\Gamma}/\Lambda_1; \\ B &= 4\gamma(\gamma + 1)^{-1} (2 - a)a^{-1} \Lambda_0 H_0 \text{Pr}^{-1}. \end{aligned}$$

Здесь некоторые параметры ($\Lambda_{с,з}$, $\Lambda_{2c.п}$, Λ_{Γ} , B) приведены для переноса теплового потока через газ. Так, $\Lambda_{с,з}$ — теплопроводность газа в зазоре между сферами; величина B характерна для процессов молекулярного переноса и т. д. Методы расчета этих параметров будут приведены в § 3.1. Значения y_1 , y_2 , y_3 , y_4 следует рассчитывать по формулам (2.31), (2.33) и (2.34).

Модель связанной системы. В начальный период большинство связанных материалов существует в виде свободной засыпки зерен, контакт которых близок к точечному. До уплотнения пористость свободной засыпки определяется формой и размерами частиц. Порошки с размером зерен менее 10 мкм обычно имеют высокую начальную пористость $m_2^0 > 0,7$ и образуют рыхлую зернистую систему (см. рис. 2.19, в, г). Засыпки с размером зерен более 200 мкм до уплотнения обычно имеют пористость $0,3 \leq m_2^0 \leq 0,45$.

Как показано ранее, порошковая структура представляет собою пространственный бесконечный кластер из плотноупакованных частиц (структура первого порядка — каркас), который пронизан более крупными порами (структура второго порядка). Зернистые системы при больших пористостях находятся в неустойчивом механическом состоянии. Внешние воздействия (утрастка, сжатие) приводят к перемещению частиц в более устойчивое состояние. Поэтому в начальный период прессования уплотнение зернистой системы происходит за счет взаимного перемещения частиц и заполнения больших пустот до пористостей $0,3 \div 0,4$, и система приобретает устойчивость.

Дальнейшее уплотнение системы может происходить под влиянием больших давлений прессования. При этом возникающие на контактах напряжения превышают предел текучести для пластического или предел прочности для хрупкого материала. В процессе естественного или искусственного изменения внешних условий (температуры, давления, отложений твердого вещества в местах контакта и др.) происходит увеличение размеров пятна контакта. При прессовании и спекании зернистого материала от начальной пористости m_0^0 до $m_2 = 0,5 \div 0,4$ уменьшение пористости происходит за счет перестройки структуры, а от $m_2 = 0,4 \div 0$ — за счет пластической деформации частиц в каркасе.

Свойства каркаса описываются на основе усредненного элемента. Бесконечный кластер состоит из округлых частиц, контактирующих с соседними частицами. При этом число контактов, приходящихся на одну частицу, т. е. координационное число, определяется по формуле (2.30).

Рассмотрим влияние деформации частиц на геометрию усредненного элемента. На рис. 2.24, а изображен упрощенный усредненный элемент зернистой системы в состоянии свободной засыпки ($r_1 = r_2 = 0$). При линейной деформации частицы в области контакта на величину ε_K часть материала AOB вытесняется в околоконтактную зону,

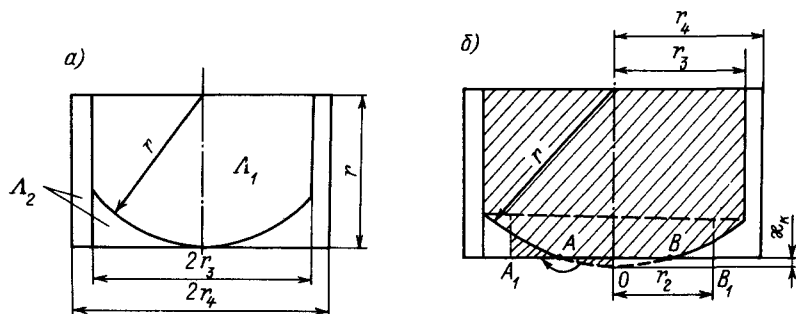


Рис. 2.24. Усредненный элемент для связанных материалов: а — в состоянии свободной засыпки; б — после деформации

раздавливаются микронеровности, образуется фактическое пятно контакта радиусом r_2 (рис. 2.24, б).

Такое предположение справедливо лишь для пластических деформаций. В действительности из-за малых размеров исходных пятен контакта даже при *небольших* усилиях прессования для зернистых систем удельные давления в контактах намного превышают предел ползучести.

Предполагая, что абсолютная линейная деформация частицы $\bar{\varepsilon}_k$ в области контактов одинакова во всех направлениях, М. А. Еремеев получил зависимость между относительным пятном контакта $y_2 = r_2/r$ и относительной деформацией частицы, а также предельное значение относительной деформации частиц в каркасе [22]

$$y_2 = \frac{r_2}{r} = \frac{2}{n} \sqrt{\frac{\varepsilon_k (n-1)}{1 - \sqrt[3]{1 - m_{2k}^0}}}; \quad (2.36)$$

$$\varepsilon_{k \max} = 1 - \sqrt[3]{1 - m_{2k}^0}; \quad \varepsilon_k = \bar{\varepsilon}_k / r,$$

где m_{2k}^0 — пористость каркаса в исходном состоянии при свободной укладке.

Для большинства реальных зернистых материалов с размерами зерен $d > 200$ мкм пористость $m_{2k}^0 \approx 0,4$; координационное число в этом случае $n = 7,09$. Подставляя в формулу (2.36) эти значения m_{2k}^0 и n , получим упрощенное выражение

$$y_2 \approx 1,76 \sqrt{\varepsilon_k}. \quad (2.37)$$

Перейдем к деформации каркаса и обратим внимание на его устойчивость — изображенный на рис. 2.19, в и г каркас при деформации полностью не разрушается. Это объясняется следующими причинами: в начальной стадии спекания и прессования каркас частично разрушается, частицы, деформируясь, слипаются; слипание частиц в свою очередь упрочняет каркас. Схематически топология рассматриваемой структуры с взаимопроникающими компонентами может быть изображена в виде элементарной ячейки (рис. 2.25, а), которая после воздействия внешней нагрузки изменила свои размеры: вся система уменьшилась на величину ε , частицы в каркасе — на ε_k , а сам каркас — на $\varepsilon - \varepsilon_k$ (рис. 2.25, б). При этом каркас частично расплывается, т. е. частицы в каркасе перестраиваются, сечение увеличивается и размеры больших пор (между брусками каркаса) уменьшаются.

Из анализа деформации зернистого материала под действием внешней нагрузки установлена однозначная зависимость между пористостью системы m_2^0 , m_2 и каркаса m_{2k}^0 , m_{2k} в исходном (0) и деформированном состояниях и деформацией всего зернистого материала ε и частицы в области контакта $\varepsilon_k = \bar{\varepsilon}_k / r$ [22]:

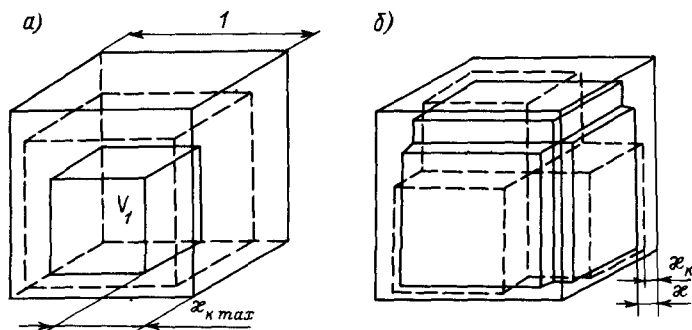


Рис. 2.25. Деформация структуры зернистых материалов под действием внешней нагрузки: а — объем V_1 , занимаемый твердыми частицами; б — схематическое изображение деформации каркаса x_k и всего материала x

$$x = 1 - \sqrt[3]{\frac{1 - m_2^0}{1 - m_2}}; \quad x_k = x \frac{1 - \sqrt[3]{1 - m_{2k}^0}}{1 - \sqrt[3]{1 - m_2^0}}. \quad (2.38)$$

Относительные размеры усредненного элемента до деформации обозначим y_2^0, y_3^0, y_4^0 , а после деформации y_3, y_2, y_4 ; эти параметры однозначно связаны с x и x_k [22]:

$$y_2 = 1,76 \sqrt{x_k}; \quad y_3 = \frac{2\sqrt{n-1}}{n}; \quad (2.39)$$

$$y_4 = y_4^0(1 - x_k); \quad y_4^0 = \frac{y_3^0}{\sqrt{1 - m_{2k}^0}}.$$

Предполагается, что координационное число n не меняется при деформации. Существенный недостаток приведенных выше и обоснованных в [22] зависимостей в предположении, что при любой пористости согласно модели усредненного элемента существуют сквозные поры. Это предположение противоречит экспериментальным данным [7, 33], поэтому при определении размеров усредненного элемента уместно принять следующие условия: при $m_2 < m_{кр} = 0,15 \pm 0,03$ согласно теории протекания исчезают сквозные поры, т. е. в усредненном элементе $r_4 = r_3$. Геометрические параметры усредненного элемента после деформации и спекания $y_1 = y_2$ и y_3 определяются по формулам (2.39), а

$$y_4 = y_3 \frac{1 - \alpha_k}{1 - \alpha_{k.kp}}, \quad \text{если } m_2 > m_{kp}; \quad (2.40)$$

$$y_4 = y_3, \quad \text{если } m_2 \leq m_{kp}.$$

Здесь α_k определяется по формулам (2.38), а деформация каркаса

$$\alpha_{k.kp} = \left(\frac{1 - \sqrt[3]{1 - m_{2k}^0}}{1 - \sqrt[3]{1 - m_2^0}} \right) \left(1 - \sqrt{\frac{1 - m_2^0}{1 - m_2}} \right).$$

Напомним, что m_2^0 — начальная пористость зернистой системы; m_{2k}^0 — начальная пористость каркаса (обычно $m_{2k}^0 \approx 0,4$); m_2 — конечная пористость системы. Модель структуры второго порядка возможно представить в виде перколяционной модели (см. § 2.5), где один компонент — поры (объемная концентрация $m_{2п}$), а другой обладает свойствами усредненного элемента ($m_{2к}$).

Для расчета эффективной проводимости связанного материала Λ так же, как и для зернистых систем, необходимо знать проводимость частицы Λ_1 и больших пор Λ_2 и их объемную концентрацию. Рассмотрим частный случай $\Lambda_1 \gg \Lambda_2$, важный при оценке эффективной проводимости связанных материалов, поры которых заполнены газом. Приближенное выражение для Λ в этом случае имеет вид [22]

$$\Lambda = \Lambda_1 \frac{y_2 y_3}{y_4}. \quad (2.41)$$

Проводимость связанного материала зависит не только от конечного состояния системы (конечной пористости), но и от начальной пористости этой системы m_2^0 в условиях свободной засыпки (рис. 2.26). По предложенному методу были рассчитаны тепло- и электропроводность пористой металло- и минералокерамики, строительных и огнеупорных материалов, керметов [22]; более подробно эти вопросы рассматриваются в гл. 7.

2.5. СОЧЕТАНИЕ МЕТОДОВ ТЕОРИИ ПРОТЕКАНИЯ И УСРЕДНЕННОГО ЭЛЕМЕНТА

Этот метод удобно изложить, используя какой-либо конкретный композиционный материал, например наполненные полимеры. Особенностью этих материалов является пограничный слой между наполнителем и полимером, так называемый межфазный слой. Толщина последнего колеблется от десятков до сотен ангстрем, в этом слое воз-

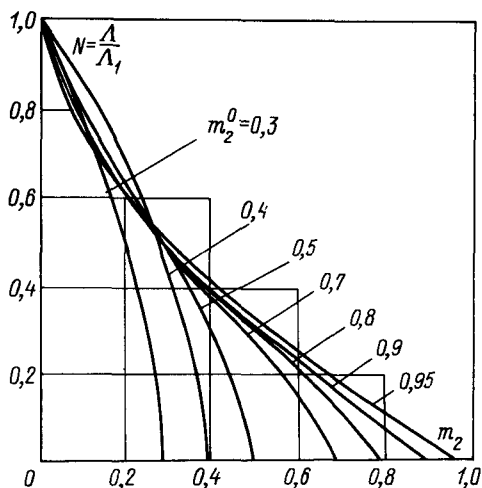


Рис. 2.26. Зависимость $N = \Lambda/\Lambda_1$ связанных материалов от начальной m_2^0 и конечной m_2 пористости при $\nu = 0$

можно трещины, различные механические нарушения полимера. Поэтому при определении эффективных свойств полимерных композитов их следует рассматривать как трехкомпонентную систему (рис. 2.27, а). Дальнейший анализ будем проводить, полагая полимер диэлектриком с проводимостью Λ_2 , а наполнитель — состоящим из невытянутых (изомерных) металлических частиц с проводимостью Λ_1 .

При изменении структуры наполненного полимера с увеличением объемной концентрации частиц наполнителя m_1 происходит переход от изолированных частиц (рис. 2.27, а) к ИК (рис. 2.27, б) и, наконец, к БК (рис. 2.27, в) из плотноупакованных частиц. Затем с ростом m_1 увеличивается объем БК и при некоторой концентрации $m_1 \approx (m_1)_{\max} \approx 0,6$ весь объем полимера равномерно заполнен частицами. Дальнейшее увеличение объемной концентрации частиц связано с изменением их упаковки и возможно лишь при воздействии на образец внешних давлений [22]. Эффективную проводимость наполненного полимера определим в два этапа: на первом найдем проводимость вещества кластеров, состоящих из контактирующих частиц, $\Lambda_{\text{кл}}$, а на втором — эффективную проводимость всего полимера Λ . Контактное взаимодействие частиц в полимере происходит через тонкие прослойки полимера (межфазную зону), так как вязкость последнего велика и для его вытеснения из области контакта необходимы большие давления. Тонкая прослойка полимера в области контакта приводит к тому, что эффективная проводимость наполненного полимера Λ слабо зависит от проводимости частиц Λ_1 .

Так, для полимера с частицами серебра [$\Lambda_1 = 432,5 \text{ Вт}/(\text{м} \cdot \text{К})$] при объемной концентрации частиц $m_1 = 0,48$ эффективная теплопроводность $\Lambda = 0,88 \text{ Вт}/(\text{м} \cdot \text{К})$, а для материала с той же полимерной основой, но с частицами кварца [$\Lambda_1 = 1,8 \text{ Вт}/(\text{м} \cdot \text{К})$] при $m_1 = 0,43$

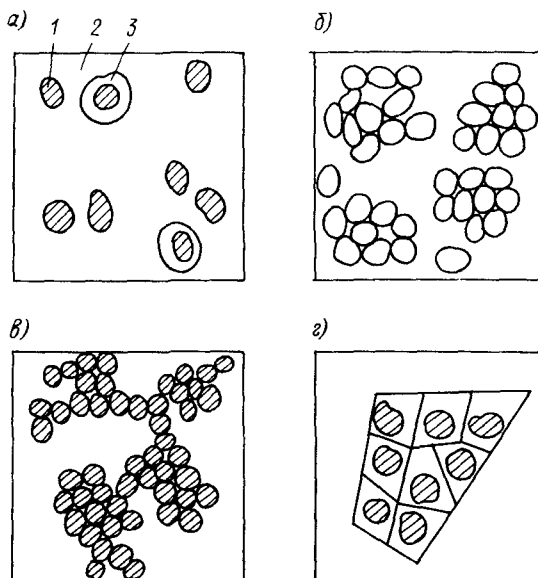


Рис. 2.27. Структура наполненного полимера: а – отдельные частицы; б – ИК; в – БК; г – многогранник с частицей БК
1 – частица наполнителя; 2 – полимер; 3 – межфазный слой

теплопроводность $\Lambda = 0,8 \text{ Вт/(м} \cdot \text{К)}$. Таким образом, изменение теплопроводности частиц наполнителя более чем в 200 раз практически не привело к изменению эффективной теплопроводности Λ .

Для определения проводимости кластера $\Lambda_{\text{кл}}$ опишем вокруг частиц наполнителя многогранники так, чтобы грани были касательными в точках контакта (рис. 2.27, г). Тогда кластер (из частиц) будет состоять из многогранников, и проводимость вещества такого кластера будет равна проводимости усредненного многогранника, описанного вокруг частицы. Число граней в таком многограннике будет зависеть от среднего координационного числа n . При этом необходимо провести перенормировку по объемной концентрации смеси. Если V_0 и V_{Γ} – объемы частицы и многогранника, то объемная концентрация многогранников с частицами $m_{1\Gamma}$ связана с объемной концентрацией частиц m_1 зависимостью

$$m_{1\Gamma} = g m_1; \quad g = V_{\Gamma}/V_0. \quad (2.42)$$

Например, для кубов и гексагональных призм, описанных вокруг сферических частиц, $g = 1,91$ и $g = 1,56$ соответственно.

Используем результаты § 2.4 по методу усреднения геометрических параметров. Общий вид усредненного элемента показан на

рис. 2.28, а, причем в рассматриваемом случае отсутствует пятно контакта и околосеконтактный зазор $r_1 = r_2 = 0$, зато вокруг всей частицы имеется тонкая прослойка полимера Δl (межфазный слой). Геометрические параметры усредненного элемента зависят от среднего координационного числа n и представлены формулами (2.30), (2.31), (2.33). Кроме того,

$$\begin{aligned} \bar{h} &= 1 + \Delta \bar{l} - \sqrt{1 - y_3^2}; & y_3 &= r_3/r; & y_4 &= r_4/r; \\ \bar{h} &= h/r; & \Delta \bar{l} &= \Delta l/r. \end{aligned} \quad (2.43)$$

Для определения эффективного коэффициента проводимости усредненного элемента (УЭ) разобьем его на области, как это показано на рис. 2.28, а. Для этого случая эквивалентная схема сопротивлений УЭ представлена на рис. 2.28, б, где

$$\left. \begin{aligned} R_1 &= \frac{h}{\Lambda_{1K} \pi (r_3 + \Delta l)^2}; & R_2 &= \frac{r - h}{\Lambda_1 \pi r_3^2}; \\ R_3 &= \frac{r - h}{\Lambda_C 2 \pi r_3 \Delta l}; & R_4 &= \frac{r + \Delta l}{\Lambda_2 \pi [r_4^2 - (r_3 + \Delta l)^2]}, \end{aligned} \right\} \quad (2.44)$$

где Λ_C — теплопроводность межфазного слоя; Λ_{1K} — теплопроводность цилиндрического участка высотой h и площадью основания $\pi (r_3 + \Delta l)^2$, т. е.

$$\Lambda_{1K} = \frac{1}{\pi (r_3 + \Delta l)^2} \int_0^{2\pi} \int_0^{r_3 + \Delta l} \left[\frac{\Delta \bar{l}}{\Lambda_C} + \frac{\bar{L}_1(\rho)}{\Lambda_2} + \frac{\bar{L}_2(\rho)}{\Lambda_1} \right]^{-1} \rho d\rho d\theta,$$

где

$$\begin{aligned} L_1(\rho) &= r - \sqrt{r^2 - \rho^2}; & L_2(\rho) &= \sqrt{r^2 - \rho^2} - \sqrt{r_2^2 - r_3^2}; & \rho &= \sqrt{x^2 + y^2}; \\ \bar{L}_1(\rho) &= L_1(\rho)/h; & \bar{L}_2(\rho) &= L_2(\rho)/h; & h &= 1 + \Delta l - \sqrt{r^2 - r_3^2}. \end{aligned}$$

После преобразований получим

$$\Lambda_{1K} = \frac{2hr}{(r_3 + \Delta l)^2} \int_0^{z_1} \frac{\Lambda_1 \Lambda_2 \bar{\rho} d\bar{\rho}}{(1 - z_2 - \sqrt{1 - \bar{\rho}^2}) \Lambda_1 + (\sqrt{1 - \bar{\rho}^2} - \sqrt{1 - y_3^2}) \Lambda_2}.$$

Здесь ввели замену переменной $\bar{\rho} = \rho/r$ и обозначили $z_1 = y_3 + \Delta \bar{l}$; $z_2 = \Delta \bar{l} (\Lambda_2/\Lambda_C)$.

Перегруппируем члены в подынтегральном выражении:

$$\Lambda_{1K} = \frac{2hr \Lambda_2}{(r_3 + \Delta l)^2} \int_0^{z_1} \frac{\bar{\rho} d\bar{\rho}}{1 - z_2 - \nu \sqrt{1 - y_3^2} + (\nu - 1) \sqrt{1 - \rho^2}} =$$

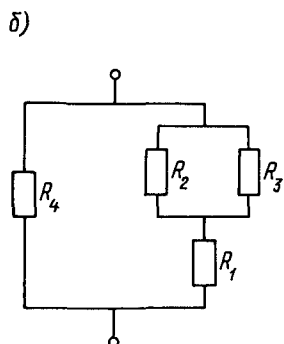
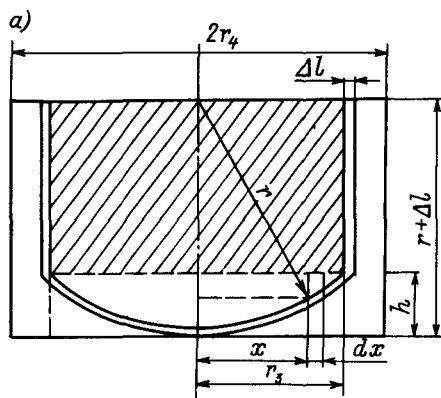


Рис. 2.28. Модель наполненного полимера: а – усредненный элемент; б – эквивалентная схема

$$= \frac{2hr\Lambda_2}{(r_3 + \Delta l)^2 (1 - \nu)^2} \left[(1 + z_1 - \nu \sqrt{1 - y_3^2}) \ln \frac{1 + z_2 - \sqrt{1 - z_1^2} + \nu x}{z_2 + \nu (1 - \sqrt{1 - y_3^2})} - (1 - \sqrt{1 - z_1^2}) (1 - \nu) \right]; \quad x = \sqrt{1 - z_1^2} - \sqrt{1 - y_3^2}; \quad \nu = \Lambda_2 / \Lambda_c.$$

Вводя обозначение

$$B = \frac{2}{(1 - \nu)^2} \left[(1 + z_2 - \nu \sqrt{1 - y_3^2}) \ln \frac{1 + z_2 - \sqrt{1 - z_1^2} + \nu x}{z_2 + \nu (1 - \sqrt{1 - y_3^2})} - (1 - \nu) (1 - \sqrt{1 - z_1^2}) \right],$$

окончательно получим

$$\Lambda_{1\kappa} = \frac{\Lambda_2 \bar{h}}{(\nu_3 + \Delta \bar{l})} B; \quad \bar{h} = h/r. \quad (2.45)$$

Согласно эквивалентной схеме сопротивлений (см. рис. 2.28, б) суммарное сопротивление усредненного элемента

$$R_{\kappa\Gamma}^{-1} = \left(R_1 + \frac{R_2 R_3}{R_2 + R_3} \right)^{-1} + R_4^{-1}.$$

По определению

$$R_{\kappa\Gamma} = \frac{r + \Delta l}{\pi r_4^2 \Lambda_{\kappa\Gamma}},$$

где $\Lambda_{\text{кл}}$ — эффективная теплопроводность УЭ (кластера).

Приравняв выражения для $R_{\text{кл}}$ и принимая во внимание (2.44), получим

$$\Lambda_{\text{кл}} = \Lambda_2 \left[y_4^2 - z_1^2 + \frac{By_3[2\nu_c \Delta \bar{l} + y_3]}{y_3[2\nu_c \Delta \bar{l} + y_3] + (1 - \bar{h})\nu B} \right],$$

где $\nu_c = \Lambda_c / \Lambda_1$.

В большинстве случаев $y_3 \gg \Delta \bar{l}$ и $2\nu_c \Delta \bar{l} \ll y_3$, поэтому

$$\Lambda_{\text{кл}} = \Lambda_2 \left[y_4^2 - y_3^2 + \frac{By_3^2}{y_3^2 + (1 - \bar{h})\nu B} \right], \quad (2.46)$$

где

$$B = \frac{2}{(1 - \nu)^2} \left[(1 + z_2 - \nu \sqrt{1 - y_3^2}) \ln \frac{1 + z_2 - \sqrt{1 - y_3^2}}{z_2 + \nu(1 - \sqrt{1 - y_3^2})} - (1 - \nu)(1 - \sqrt{1 - y_3^2}) \right].$$

Перейдем к определению эффективной проводимости наполненного полимера Λ . Представим теперь композиционный материал как двухкомпонентную систему, один компонент в которой обладает свойствами усредненного элемента (кластера), а другой — свойствами матрицы (полимера). В этом случае для определения эффективных свойств всего материала можно использовать перколяционную модель. Эффективная проводимость наполненного полимера рассчитывается по формулам (2.25).

Приведем в заключение последовательность расчета эффективной проводимости Λ наполненного полимера: по формулам (2.43) определяются геометрические параметры усредненного элемента; по формуле (2.45) определяется $\Lambda_{1\text{к}}$, проводится перенормировка объемной концентрации по формуле (2.42) и, наконец, рассчитывается по формулам (2.25) значение Λ . Сопоставление данных расчета и опыта приводит к удовлетворительным результатам.

В литературе отмечается, что толщина прослойки в области контакта $\Delta \bar{l}$ колеблется от единиц до десятка молекулярных слоев [43]. Непосредственное измерение $\Delta \bar{l}$ затруднено и точных данных об этой величине нет, поэтому для приближенных расчетов полагаем $\Delta \bar{l} = (1 \div 5) \cdot 10^2$.

Метод поэтапного усреднения. Сущность этого метода заключается в выделении представительного объема неоднородной среды. Этот объем разбивается на области, каждая из которых характеризуется одним линейным масштабом неоднородности L_i , а затем определяются эффективные свойства областей разбиения. При этом области

разбиения рассматриваются как квазиоднородные, а процедура усреднения повторяется до тех пор, пока не будут определены эффективные свойства всего представительного объема V [54].

Если существуют несколько видов неоднородностей разного уровня, то каждый уровень неоднородностей можно охарактеризовать своим линейным масштабом L_i , который может начинаться на атомном уровне. Например, физические явления в области контакта характеризуются линейным масштабом L_1 , соизмеримым с размером кристаллической решетки. Поэтому выделяется контактная область и определяются ее эффективные свойства. Для второго уровня (линейный масштаб L_2) можно выделить области, содержащие, например, частицы. Затем рассматриваем частицы вместе с контактными областями с линейным размером $L_1 + L_2$, полагаем эту среду квазиоднородной и определяем ее эффективные свойства. Таким образом, проводя поэтапное усреднение по каждому масштабу неоднородностей, можно определить эффективные свойства всего гетерогенного материала.

2.6. МЕТОДЫ МОДЕЛИРОВАНИЯ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ СРЕД

Обзор методов. Пусть смесь состоит из трех или более компонентов и известны их проводимости $\Lambda_1, \Lambda_2, \dots, \Lambda_n$ и концентрации $m_1, m_2, \dots, m_n$. Задача состоит в установлении вида функциональной зависимости проводимости Λ от определяющих параметров и структуры смеси

$$\Lambda = f(\Lambda_1, \Lambda_2, \dots, \Lambda_n, m_1, m_2, \dots, m_n). \quad (2.47)$$

Известно несколько подходов к расчету проводимости многокомпонентных гетерогенных систем. Однако все они обладают теми или иными недостатками, которые или не позволяют их применять для расчета Λ различных структур в широком диапазоне изменения Λ_i , m_i , или содержат внутренние противоречия, или слишком громоздки. Остановимся на наиболее распространенных формулах для расчета проводимости Λ .

В § 1.4. был изложен метод эффективной среды для определения проводимости Λ статистической бинарной смеси. Известно его обобщение на многокомпонентную смесь [22]

$$\sum_{i=1}^n \frac{\Lambda_i - \Lambda}{\Lambda_i + 2\Lambda} m_i = 0.$$

Недостатки этой формулы те же, что и для бинарной смеси, а именно: при $\Lambda_1/\Lambda_i = 0$ и $m_1 > 0,7$ получаем $\Lambda < 0$, что не имеет физического смысла; при $\Lambda/\Lambda_i < 1 \cdot 10^{-2}$ расчет плохо согласуется с опытом [49];

формула справедлива только для смеси изотермических частиц и неприменима для иных структур, и, наконец, эта формула представляет собой уравнение n -й степени относительно Λ .

Для n -компонентной смеси, проводимости компонентов которой не слишком отличаются друг от друга, асимптотическим методом (см. § 1.8) была получена зависимость вида

$$\Lambda^{1/3} = \sum_{i=1}^n m_i \Lambda_i^{1/3},$$

нечувствительная к структуре смеси [42].

Для расчета Λ многокомпонентной смеси иногда используют формулу Лихтенеккера, полученную методом конструирования функций [22], $\Lambda = \Lambda_1^{m_1} \Lambda_2^{m_2} \Lambda_3^{m_3} \dots \Lambda_n^{m_n}$. Эта формула при нулевой проводимости одного из компонентов приводит к нулевой проводимости всей системы.

В. Новиковым получена формула

$$\Lambda^k = \Lambda_1^k m_1 + \sum_{i=2}^n \Lambda_i^k m_i; \quad \Lambda_1 > \Lambda_i; \quad k = (1 + m_i^{-1/3})^{-1},$$

которая также нечувствительна к структуре смеси. Известна формула проводимости двухкомпонентной гетерогенной структуры для плоских тканевых структур, выведенная Б. Л. Муратовой [22]:

$$\Lambda = \Lambda_1 m_1^2 + 4 m_1 m_2 \frac{\Lambda_1 \Lambda_2}{\Lambda_1 + \Lambda_2} + \Lambda_2 m_2. \quad (2.48)$$

При выводе этой формулы предполагалось, что разнородные области в направлении потока разделены непроницаемыми прослойками. Для плоской тканевой структуры, состоящей из n компонентов, при тех же допущениях в [22] дано обобщение этой формулы и получена следующая зависимость:

$$\Lambda = \sum_{i=1}^n \Lambda_i m_i^2 + 4 \sum_{\substack{i=1 \\ i \neq j}}^n m_i m_j \frac{\Lambda_i \Lambda_j}{\Lambda_i + \Lambda_j}$$

Эта формула неприменима для трехмерной гетерогенной системы, состоящей из большого числа слоев; здесь следует принимать во внимание перколяционные явления, рассмотренные в § 1.4 и 2.2. По-видимому, применение формулы (2.48) с известными оговорками должно ограничиться плоскими структурами.

В [22] рассмотрены неформальные методы получения зависимости (2.47) для многокомпонентных систем, основанные на рассмотрении

структурных особенностей материала. При этом обсуждаются возможности двух путей решения задачи: одновременного учета проводимости и концентрации всех компонентов; последовательного приведения многокомпонентной смеси к бинарной, проводимость которой определяется по известным формулам.

Заметим, что первый путь с увеличением числа компонентов в смеси приводит к достаточно сложным формулам.

Рассмотрим схему реализации второго пути определения проводимости. На первом этапе расчета мысленно удалим из смеси третий компонент и получим бинарную смесь, но уже с иным значением концентраций. Обозначим объемную концентрацию первого компонента в приведенной бинарной смеси через m'_1 , второго — $m'_2 = 1 - m'_1$. Параметры m'_1 и m'_2 связаны с m_1 и m_2 зависимостями

$$m'_2 = \frac{m_1}{m_1 + m_2} ; \quad m'_1 = \frac{m_2}{m_1 + m_2} . \quad (2.49)$$

Эффективная проводимость Λ_{12} приведенной бинарной смеси определяется по соответствующим рассматриваемой структуре формулам (2.4), (2.5) для модели с изолированными включениями и (2.8), (2.9) для модели с взаимопроникающими компонентами и т. д. В этих формулах вместо m_1 и m_2 должны фигурировать m'_1 и m'_2 , т. е. $\Lambda_{12} = f(\Lambda_1, \Lambda_2, m'_1, m'_2)$.

На втором этапе учитывается третий компонент, и система снова рассматривается как бинарная со связующим компонентом Λ_{12} и концентрацией $m_{12} = m_1 + m_2$; в ней имеются включения с проводимостью Λ_3 и концентрацией m_3 . Вторично используем формулы для бинарной смеси и получаем проводимость трехкомпонентной смеси: $\Lambda = f(\Lambda_{12}, \Lambda_3, m_{12}, m_3) = f(\Lambda_1, \Lambda_2, \Lambda_3, m_1, m_2, m_3)$. (2.50)

Можно показать, что конечный результат расчета проводимости Λ по указанному методу зависит от того, в какой последовательности проводить сведение к бинарной системе относительно номера компонента. Иными словами, для трехкомпонентной смеси возможны следующие комбинации индексов: 12 и 3; 13 и 2; 23 и 1, которые будут приводить к отличающимся значениям проводимости Λ . Это поставило под сомнение использование метода последовательного сведения к бинарной системе в широком диапазоне параметров Λ_i , m_i и заставило искать новые подходы для расчета проводимости многокомпонентных смесей.

Самосогласованный метод [25]. В § 1.2 были приведены общие зависимости (1.9), связывающие проводимость Λ бинарной системы с параметрами Λ_1 , Λ_2 , m_1 , m_2 . Два уравнения (1.9) содержали три неизвестных Λ , Ψ_1 и Ψ_2 . Нетрудно обобщить зависимости (1.9) для n -компонентной системы:

$$\Lambda = \sum_{i=1}^n \Lambda_i m_i \Psi_i; \quad \sum_{i=1}^n m_i \Psi_i = 1. \quad (2.51)$$

По определению Ψ_i связана со средними значениями градиентов полей в i -й области $\langle \nabla \varphi_i \rangle$ и во всей системе $\langle \nabla \varphi \rangle$ зависимостью $\Psi_i = \langle \nabla \varphi_i \rangle \cdot \langle \nabla \varphi \rangle / \langle \nabla \varphi \rangle^2$.

Значение Ψ_i зависит от структуры системы и проводимости компонентов, и ее определение является основной задачей при аналитическом определении эффективной проводимости гетерогенных систем. Для различных структур бинарных систем известны модели, на основании которых найдены Ψ_i , поэтому сведем задачу определения Ψ_i в многокомпонентной системе к уже решенной задаче нахождения Ψ_i в бинарной системе.

В n -компонентной системе выделим i -й компонент. Он будет окружен некоторой средой с эффективной проводимостью $\langle \Lambda_{ni} \rangle$, зависящей от проводимости остальных $(n-1)$ компонентов, их взаимного расположения в пространстве, структуры, концентраций. Пока не будем останавливаться на методе определения $\langle \Lambda_{ni} \rangle$. Выберем за искомую (базовую) проводимость i -го компонента, обозначим Λ'_i проводимость всей системы и перепишем уравнения (2.51), (2.52) в виде

$$\Lambda'_i = \Lambda_i m_i \Psi_i + \langle \Lambda_{ni} \rangle (1 - m_i) \Psi_{ni}^*; \quad (2.53)$$

$$m_i \Psi_i + (1 - m_i) \Psi_{ni}^* = 1; \quad \Psi_{ni}^* = \langle \nabla \varphi_{ni}^* \rangle \cdot \langle \nabla \varphi \rangle / \langle \nabla \varphi \rangle^2, \quad (2.54)$$

где $\langle \nabla \varphi_{ni}^* \rangle$ — средний градиент потенциала в области, занятой $(n-i)$ компонентами.

Уравнение (2.52) с учетом (2.53) можно переписать как

$$\Lambda'_i = \langle \Lambda_{ni} \rangle + (\Lambda_i - \langle \Lambda_{ni} \rangle) m_i \Psi_i.$$

Выразив Ψ_{ni} из уравнения (2.53) и подставив его в (2.52), получим

$$m_i \Psi_i = \frac{\Lambda'_i - \langle \Lambda_{ni} \rangle}{\Lambda_i - \langle \Lambda_{ni} \rangle}.$$

В этом случае уравнение (2.51) для проводимости многокомпонентных систем примет вид

$$\Lambda = \sum_{i=1}^n \Lambda_i \frac{\Lambda'_i - \langle \Lambda_{ni} \rangle}{\Lambda_i - \langle \Lambda_{ni} \rangle}. \quad (2.55)$$

Теперь остановимся кратко на определении эффективной проводимости $\langle \Lambda_{ni} \rangle$ системы, окружающей i -й компонент.

Рассмотрим, например, трехкомпонентную систему. Выделяем i -й компонент ($i = 1, 2, 3$). Система, окружающая i -й компонент, является двухкомпонентной. По формулам, соответствующим структуре данной двухкомпонентной системы, определяем $\langle \Lambda_{ni} \rangle$, предварительно проводя перенормировку объемных концентраций $(n-1)$ компонентов к единице. Если трудно установить структуру двухкомпонентной системы, то она принимается простейшей, а именно слоистой с компонентами, расположенными параллельно потоку теплоты. Следовательно, получаем три значения: $\langle \Lambda_{31} \rangle$, $\langle \Lambda_{32} \rangle$, $\langle \Lambda_{33} \rangle$, затем найдем три значения Λ'_1 , Λ'_2 , Λ'_3 и по формуле (2.55) — значение Λ .

Данный метод расчета эффективной проводимости многокомпонентных систем можно назвать самосогласованным, так как проводится согласование распределения градиента потенциала в каждом компоненте со всеми остальными компонентами при приближенном расчете эффективной проводимости Λ'_i .

Таким образом, расчет эффективной проводимости многокомпонентных систем проводится в три этапа. На первом определяется проводимость среды, окружающей i -й компонент, по формулам, описывающим перенос теплоты в слоистой среде с компонентами, параллельными потоку теплоты,

$$\langle \Lambda_{ni} \rangle = \sum_{\substack{i=1 \\ j \neq i}} \Lambda'_j m'_j, \quad (2.56)$$

где m'_j — объемные концентрации компонентов, перенормированных к единице;

$$m'_j = m_j / \sum_{\substack{k=1 \\ k \neq i}}^n m_k; \quad j = 1, 2, \dots, i-1, i+1, \dots, n. \quad (2.57)$$

На втором этапе находится проводимость двухкомпонентной системы Λ'_i , состоящей из i -го компонента с проводимостью Λ_i и концентрацией m_i и второго компонента с проводимостью $\langle \Lambda_{ni} \rangle$ и объемной концентрацией $1 - m_i$. На этом этапе необходимо учитывать структуру смеси, т. е. ориентацию компонента i по отношению ко всей остальной эффективной среде. На третьем этапе определяется эффективная проводимость всей системы по формуле (2.55).

По предложенной методике были рассчитаны коэффициенты тепло- и электропроводности для 64 различных многокомпонентных смесей. Распределение расхождений между экспериментальными и рассчитанными значениями подчиняется закону нормального распределения, среднее квадратическое отклонение $S = 5\%$.

Для обоснования выбора модели слоистой структуры при определении проводимости эффективной среды, окружающей элемент, были

проведены специальные исследования. Среда моделировалась следующими пятью структурами: 1 — слоистой со слоями, параллельными тепловому потоку; 2 — слоистой со слоями, перпендикулярными тепловому потоку; 3 — с взаимопроникающими компонентами; 4 — с изолированными вкраплениями, когда теплопроводность вкраплений меньше, чем теплопроводность окружающей среды; 5 — с изолированными вкраплениями, когда проводимость вкрапления больше проводимости окружающей среды. На втором этапе двухкомпонентную структуру моделировали структурой с взаимопроникающими компонентами. В табл. 2.2 приведены результаты расчета трехкомпонентной системы со следующими значениями проводимости компонентов: $\Lambda_1 = 1$, $\Lambda_2 = 10$, $\Lambda_3 = 1000$, объемная концентрация второго компонента $m_2 = 0,1$, а m_1 и m_3 изменяются в пределах от 0 до 1.

Как видно из таблицы, результаты расчетов Λ , полученные для пяти различных моделей, отличаются друг от друга не более чем на 10%. Отсюда вытекают рекомендации по выбору модели для расчета теплопроводности на первом этапе. Поскольку результаты расчета практически не зависят от типа модели, выбирается наиболее простая структура с n компонентами, расположенными параллельно тепловому потоку. На втором этапе расчета влияние структуры резко возрастает. Для примера рассчитаем проводимость той же трехкомпонентной смеси. Однако, если в предыдущем случае на втором этапе мы моделировали систему только структурой с взаимопроникающими компонентами, то сейчас будем моделировать ее еще и слоистыми структурами, и структурами с изолированными вкраплениями.

Таблица 2.2

Проводимость Λ_i трехкомпонентной системы
с взаимопроникающими компонентами

m_1	m_2	i -я модель				
		1	2	3	4	5
0	0,9	670	670	670	670	670
0,1	0,8	516,9	507,8	515,5	501,4	500,4
0,2	0,7	417,3	410,4	411,33	401,9	400,0
0,3	0,6	335,4	325,3	326,8	335,2	333,4
0,4	0,5	260,4	250,3	254,8	252,3	250,0
0,5	0,4	195,3	195,3	191,9	187,4	188,1
0,6	0,3	140,5	140,3	127,4	132,4	130,0
0,7	0,2	89,4	85,4	86,1	82,2	81,6
0,8	0,1	40,9	40,3	41,4	38,7	36,9
0,9	0	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4

В табл. 2.3 приведены значения проводимости трехкомпонентной смеси для тех же пяти моделей.

Проводимость $\Lambda(i)$ трехкомпонентных смесей различной структуры

m_1	m_3	i -я модель				
		1	2	3	4	5
0,1	0,8	801,0	31,6	516,9	729,4	69,9
0,2	0,7	701,2	19,2	417,3	610,9	35,4
0,3	0,6	601,3	14,7	335,4	502,2	22,4
0,4	0,5	501,4	12,4	260,4	402,2	16,1
0,5	0,4	401,5	11,0	195,3	310,0	12,2
0,6	0,3	301,6	9,9	140,5	224,5	9,6
0,7	0,2	201,7	8,7	89,4	145,1	7,2
0,8	0,1	101,8	6,8	40,9	71,3	4,9

Как видно из табл. 2.3, проводимость смеси, моделированная различными структурами, отличается не менее чем в 40 раз (например, строка с объемной концентрацией $m_1 = 0,5$; $m_2 = 0,1$ и $m_3 = 0,4$, где $\Lambda_1 = 401,5$, а $\Lambda_2 = 11,0$).

Таким образом, для повышения точности расчета необходимо знать и учитывать структуру смеси, используя ее на втором этапе расчета. На рис. 2.18 приведены результаты расчета эффективной проводимости трехкомпонентной системы по самосогласованному методу (штриховые линии) и численными методами (сплошные линии). Как видно из рисунка, согласие результатов удовлетворительное.

Для примера считаем теплопроводность трехкомпонентной системы, в которой первый компонент имеет теплопроводность $\Lambda_1 = 1$ и объемную концентрацию $m_1 = 0,6$; второй — $\Lambda_2 = 10$ и $m_2 = 0,1$ и третий $\Lambda_3 = 1000$ и $m_3 = 0,3$. Первый и второй компоненты распределены в третьем: первый в виде изолированных вкраплений, второй — в виде волокон.

На первом этапе определяем $\langle \Lambda_{ni} \rangle$, где $i = 1, 2, 3$, по формуле (2.56), для этого проведем перенормировку концентраций по формуле (2.57):

$$m'_1 = m_1 / (m_1 + m_2) = 0,857; \quad m'_2 = m_2 / (m_2 + m_3) = 0,250;$$

$$m'_3 = m_3 / (m_3 + m_1) = 0,333.$$

Тогда

$$\langle \Lambda_{31} \rangle = \Lambda_2 m'_2 + \Lambda_3 (1 - m'_2) = 752,5; \quad \langle \Lambda_{32} \rangle = \Lambda_3 m'_3 + \Lambda_1 (1 - m'_3) = 333,7; \quad \langle \Lambda_{33} \rangle = \Lambda_1 m'_1 + \Lambda_2 (1 - m'_1) = 2,3.$$

На втором этапе находим Λ'_1 , так как первый компонент равномерно распределен в эффективной среде, состоящей из второго и третьего компонентов в виде замкнутых вкраплений; воспользуемся формулой теплопроводности (2.4) для замкнутых вкраплений

$$\frac{\Lambda'_1}{\langle \Lambda_{31} \rangle} = 1 - \left(\frac{m_1}{1 - \Lambda_1 / \langle \Lambda_{31} \rangle} - \frac{1 - m_1}{3} \right)^{-1} = 232,3.$$

Структуру, которую образует второй компонент и окружающая среда, можно описать моделью с взаимопроникающими компонентами; теплопроводность такой структуры определяется по формуле (2.8), где параметр c определяется из графика $c = f(m_2)$ (см. рис. 2.5): $c = 0,804$; $\nu = \Lambda_2 / \langle \Lambda_{32} \rangle = 0,03$. Тогда $\Lambda'_2 = 230,4$. Третий компонент с окружающей средой тоже образует структуру с взаимопроникающими компонентами, поэтому $c_3 = 0,637$, $\nu_3 = 1000/2,3 = 434,8$, $\Lambda_3 = 134,4$. Эффективная теплопроводность всей системы по формуле (2.55) $\Lambda = 137$.

2.7. МОДЕЛИРОВАНИЕ СТРУКТУРЫ СПЛАВОВ

Сплавы составляют большую группу двойных и многокомпонентных систем, при этом компонентами могут быть отдельные элементы и их химические соединения (металлы, неметаллы, полупроводниковые соединения, оксиды, соли). Однофазная система может быть однородным твердым раствором либо химическим соединением. Сплавы, состоящие из двух и более фаз, имеют микронеоднородную структуру и представляют собою механическую смесь исходных компонентов, их твердых растворов или химических соединений.

Изучение структуры сплавов, их свойств и характера взаимодействия компонентов удобно проводить с помощью диаграмм состояния (плавкости, растворимости). Вид диаграммы состояния целиком определяется способностью компонентов к взаимному растворению.

Н. С. Курнаков указал на соответствие между диаграммами состояния и зависимостью тепло- и электропроводности от концентрации компонентов сплава. Типичные зависимости коэффициента обобщенной проводимости Λ от концентрации для соответствующих диаграмм состояния эвтектических сплавов представлены на рис. 2.29.

Двойные системы типа $A-B$ или $A_p B_q - C_p D_p$, состоящие из элементов A, B, C, D , могут обладать как неограниченной взаимной растворимостью в твердом состоянии ($\text{Se}-\text{Te}$, $\text{Au}-\text{Ag}$, $\text{Ge}-\text{Si}$, $\text{MgO}-\text{NiO}$, $\text{NbO}_2-\text{TiO}_2$, $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Cr}_2\text{O}_3$, ThF_4-UF_4), так и практически полной нерастворимостью ($\text{Sn}-\text{Zn}$, $\text{MgO}-\text{CaO}$, UO_2-SiO_2 , $\text{CuO}-\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{WO}_3-\text{B}_2\text{O}_3$) при любых концентрациях. В то же время система $\text{SnO}_2-\text{TiO}_2$ способна к полной взаимной растворимости при высоких температурах, а при комнатной температуре компоненты практически нерастворимы.

На рис. 2.29, *a* представлена диаграмма состояния бинарного сплава $A-B$ с нерастворимыми компонентами. В области температур выше границы abc (линия ликвидуса) оба компонента существуют в жидком состоянии, образуя расплав. В области abd в расплаве выделяются твердые образования компонента A , аналогично в области bce — компонента B . При концентрации компонента B , равной $m_{\text{эвт}}$, в точке b образуется эвтектический сплав, т. е. механическая смесь компонентов A и B , равномерно распределенных в объеме. Для определения зави-

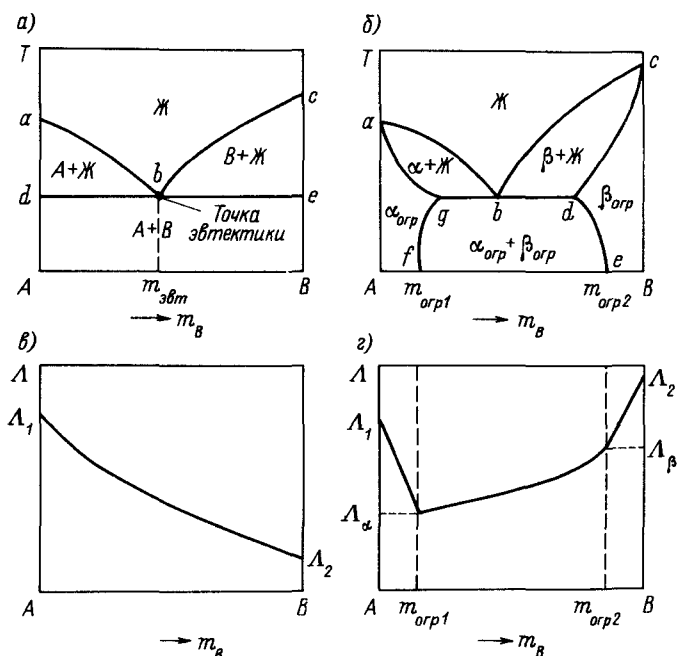


Рис. 2.29. Диаграммы состояния и зависимости проводимости сплава от состава: а, в — системы с практически взаимонерастворимыми компонентами; б, г — системы с ограниченной растворимостью компонента В в компоненте А

симости свойство — концентрация для такого сплава можно воспользоваться формулами обобщенной проводимости, так как сплав во всем диапазоне концентраций представляет собой механическую смесь компонентов А и В.

На рис. 2.29, б представлена диаграмма состояния бинарного сплава А — В с ограниченной растворимостью компонентов (ограниченные твердые растворы). При температуре выше линии abc оба компонента находятся в жидком состоянии, образуя расплав. В области abg или bcd из расплава выкристаллизовывается твердый раствор $\alpha_{огр}$, представляющий собой кристаллическую решетку компонента А с примесными атомами, ионами или молекулами компонента В, расположенными в узлах или межузлиях решетки. На линии ag кристаллизация заканчивается и ниже ее в области $agfA$ система переходит в сплошной твердый раствор $\alpha_{огр}$. Состав твердого раствора меняется непрерывно при изменении концентрации компонента В от 0 до $m_{огр1}$. Аналогично в области bcd образуется твердый раствор, состав которого меняется непрерывно при изменении концентрации компонента А от 0 до $m_{огр2}$. На линии gd при понижении температуры происходит одновременно

кристаллизация твердых растворов $\alpha_{\text{огр}}$ и $\beta_{\text{огр}}$, образующих механическую смесь $\alpha_{\text{огр}} + \beta_{\text{огр}}$.

Зависимость коэффициента обобщенной проводимости Λ от концентрации m_i в сплавах с ограниченной растворимостью показана на рис. 2.29, г. В диапазоне концентраций $A - m_{\text{огр}1}$ или $B - m_{\text{огр}2}$ свойства сплава определяются свойствами твердого раствора $\alpha_{\text{огр}}$ или $\beta_{\text{огр}}$. В диапазоне концентраций $m_{\text{огр}1} \div m_{\text{огр}2}$ для определения свойств сплава можно воспользоваться формулами, полученными на основе перколяционной модели, если известны свойства в точках $m_{\text{огр}1}$ и $m_{\text{огр}2}$. При этом необходимо провести перенормировку по концентрации компонентов:

$$m_{\alpha} = \frac{m_{\text{огр}2} - m_A}{m_{\text{огр}2} - m_{\text{огр}1}}; \quad m_{\beta} = 1 - m_{\alpha}, \quad (2.58)$$

где m_{α} — объемная концентрация твердого раствора $\alpha_{\text{огр}}$ в механической смеси $\alpha_{\text{огр}} + \beta_{\text{огр}}$ при объемной концентрации компонента A , равной m_A .

Тогда эффективные свойства сплава будут зависеть от Λ_{α} , Λ_{β} , m_{α} , т. е.

$$\Lambda = \Lambda(\Lambda_{\alpha}, \Lambda_{\beta}, m_{\alpha}),$$

где Λ_{α} , Λ_{β} — свойства сплава $A - B$ при концентрации $m_{\text{огр}1}$ и $m_{\text{огр}2}$ соответственно.

Если Λ_1 (или Λ_2) не сильно отличаются от Λ_{α} или Λ_{β} , то при расчете эффективных свойств сплава принимают $\Lambda_1 = \Lambda_{\alpha}$; $\Lambda_2 = \Lambda_{\beta}$, а $m_{\alpha} = m_A$, т. е. $\Lambda = \Lambda(\Lambda_1, \Lambda_2, m_1)$.

Если $\delta_{\Lambda} = |(\Lambda_1 - \Lambda_2)/\Lambda_1| \gg 1$ (или $\delta_{\Lambda} \ll 1$), то этим допущением нельзя воспользоваться, а необходимо перейти к перенормировке объемной концентрации по формуле (2.58)

Более подробный анализ процессов переноса в сплавах приведен в [22, 32].

Глава третья

МЕХАНИЗМЫ ПЕРЕНОСА ТЕПЛОТЫ В ПОРИСТЫХ СРЕДАХ

3.1. МОЛЕКУЛЯРНЫЙ ПЕРЕНОС

Рассмотрим перенос теплоты через пористые материалы за счет молекулярных процессов. Он осуществляется за счет обмена кинетической энергией при столкновениях движущихся молекул между собой

и с поверхностью твердого или жидкого компонента, ограничивающего поры. Многочисленными экспериментами было установлено, что эффективная теплопроводность гетерогенных систем с сообщающимися порами падает с уменьшением давления значительно быстрее, чем это следовало ожидать из-за уменьшения теплопроводности газа. Особенно ярко этот эффект проявляется в тонкодисперсных зернистых и волокнистых материалах [22].

В конце прошлого века М. Смолуховский экспериментально обнаружил следующий эффект: при понижении давления газа в прослойке на границе газ—поверхность появляется температурный скачок $\Delta T_a = T - T_r$. На основании представлений молекулярно-кинетической теории газов Максвелл установил связь скачка температуры с физическими характеристиками газа и градиентом температуры по нормали к поверхности $\partial T_r / \partial x$:

$$\Delta T_a = \frac{2 - a'}{a'} \frac{2\gamma}{\gamma + 1} \frac{l_{св}}{Pr} \left(\frac{\partial T_r}{\partial x} \right)_{x=0}; \quad \gamma = \frac{c_p}{c_v}, \quad (3.1)$$

где a' — коэффициент аккомодации; c_p, c_v — изобарная и изохорная теплоемкости; $Pr = \nu/a$ — критерий Прандтля, равный отношению кинематической вязкости ν к температуропроводности a .

Используем далее критерий Кнудсена $Kn = l_{св}/\delta$, равный отношению средней длины свободного пробега молекул газа $l_{св}$ к ширине газовой прослойки δ . Тогда выражение (3.1) можно представить в виде

$$\Delta T_a = G \delta \left(\frac{\partial T_r}{\partial x} \right)_{x=0}; \quad G = \frac{2 - a'}{a'} \frac{2\gamma}{\gamma + 1} \frac{Kn}{Pr}. \quad (3.2)$$

В нормальных условиях и при $\delta > 0,1$ мм $Kn \ll 1$ и $G \ll 1$, поэтому температурный скачок ΔT_a пренебрежимо мал по сравнению с перепадом температур в прослойке. В порошке с размером частиц порядка доли микрометра и с таким же размером пор $Kn \approx 1$, и влияние скачка температур на стенке становится существенным, теплообмен между стенками поры происходит как бы через разреженный газ. Эти причины и вызывают быстрое падение эффективной теплопроводности тонкодисперсных зернистых материалов по сравнению с крупнодисперсными или с газом в неограниченном пространстве.

Теоретическое изучение переноса теплоты молекулами газа в ограниченном пространстве с учетом характера взаимодействия на границе раздела твердое тело—газ проводилось многими исследователями. Приведем предложенное Р. С. Прасоловым выражение для молекулярной теплопроводности λ_m газа в прослойке между неограниченными пластинами толщиной δ [22]:

$$\lambda_M = \lambda_\Gamma \left[1 + \frac{2\gamma}{\gamma + 1} \left(\frac{2 - a_1}{a_1} + \frac{2 - a_2}{a_2} \right) \frac{Kn}{Pr} \right]^{-1}; \quad (3.3)$$

$$Kn = l_{св}/\delta; \quad \Lambda = \Lambda_0 H_0/H,$$

где λ_Γ — теплопроводность газа в неограниченном пространстве при атмосферном давлении H_0 и температуре T ; a_1, a_2 — коэффициенты аккомодации газа на стенках пор 1 и 2; $l_{св}$ — длина свободного пробега молекул газа при давлении H и температуре T .

Для практического использования формулу (3.3) удобнее представить в виде

$$\lambda_M/\lambda_\Gamma = [1 + B/(H\delta)]^{-1}; \quad B = 4\gamma(\gamma + 1)^{-1} (2 - a')a'^{-1} \Lambda_0 H_0 Pr^{-1}, \quad (3.4)$$

считая, что на стенках пор $a_1 = a_2 = a'$.

Геометрия порового пространства (пустот) существенно отличается от плоской прослойки, поэтому формулы (3.3), (3.4) следует рассматривать как приближенные при расчете молекулярного переноса в поре с некоторым средним размером $\bar{\delta}$. Способы определения $\bar{\delta}$ зависят от типа структуры гетерогенной системы и будут рассмотрены в дальнейшем.

Значительная неопределенность возникает и при выборе коэффициента аккомодации a' , характеризующего степень полноты обмена энергией при столкновении молекулы газа с поверхностью. Приведем некоторые сведения о характере влияния различных параметров на значение a' . Зависимость коэффициента аккомодации от масс молекул M_i и стенки M_j может быть выражена формулой [22]

$$a' = 1 - \left[\frac{M_i^2 + M_j^2}{(M_i + M_j)^2} \right]^p, \quad (3.5)$$

где p — число соударений молекулы с твердой поверхностью.

Экспериментальные исследования коэффициентов аккомодации одноатомных и многоатомных газов показали, что p практически не зависит от чистоты обработки поверхности и колеблется в пределах $3 \leq p \leq 4$.

Зависимость коэффициента аккомодации от температуры при наличии оксидных и адсорбционных пленок на твердой поверхности приведена в [22]. Для большинства твердых поверхностей, имеющих в рабочих условиях оксидные и адсорбционные пленки, можно считать, что коэффициент аккомодации не зависит от давления.

3.2. РАДИАЦИОННЫЙ ПЕРЕНОС

Основные определения и закономерности. Радиационный перенос теплоты в неоднородных средах может составлять значительную долю.

В первом приближении будем рассматривать эти среды как полупрозрачные изотропные, в которых могут происходить поглощение, испускание и рассеяние лучистой энергии. Приведем основные определения и закономерности лучистого переноса.

Плотность потока интегрального излучения e_0 абсолютно черного тела во всем диапазоне частот ($0 \leq \nu_{\lambda} \leq \infty$) определяется законом Стефана – Больцмана

$$e_0(T) = n_{\text{пр}}^2 \sigma T^4, \quad (3.6)$$

где $n_{\text{пр}}$ – показатель преломления среды; $\sigma = 5,67 \cdot 10^{-8} \text{ Вт}/(\text{м}^2 \cdot \text{К}^4)$ – постоянная Стефана – Больцмана.

Интегральное излучение реальной поверхности $e(T)$ связано с интегральным излучением абсолютно черного тела $e_0(T)$ зависимостью

$$e(T) = \epsilon e_0(T),$$

где ϵ – степень черноты поверхности реального тела, значения которой обычно определяются опытным путем [40].

В самом общем случае полупрозрачная среда может поглощать поток излучения и испускать собственное излучение. В таких средах интенсивность излучения связывают с уровнем локального результирующего радиационного потока в объеме среды; такой интегральный и монохроматический поток будем обозначать соответственно символами I , I_{λ} .

Процессы поглощения и испускания связаны с переходом молекул и атомов из одного энергетического состояния в другое. Под рассеянием понимается любое изменение в направлении распространения фотонов. Заметим, что поглощенный фотон не участвует далее в переносе энергии, а рассеянный фотон и после акта рассеяния продолжает переносить энергию излучения.

Полное ослабление излучения на малом отрезке пути dl равно сумме поглощения и рассеяния и пропорционально интенсивности I_{λ} , т. е.

$$\beta_{\lambda} I_{\lambda} dl = \alpha_{\lambda} I_{\lambda} dl + \gamma_{\lambda} I_{\lambda} dl; \quad \beta_{\lambda} = \alpha_{\lambda} + \gamma_{\lambda}, \quad (3.7)$$

где α_{λ} , γ_{λ} , β_{λ} – объемные спектральные коэффициенты поглощения, рассеяния и ослабления.

В физике излучения часто используется термин оптическая толщина среды $\tau_{\lambda} l$, равная по определению произведению монохроматического или спектрального коэффициента поглощения на толщину среды l :

$$\tau_{\lambda} l = \alpha_{\lambda} l. \quad (3.8)$$

Если $\tau_{\lambda} l \gg 1$, то излучающую среду рассматривают как некоторый континуум фотонов и называют оптически толстым слоем. Когда $\tau_{\lambda} l \ll 1$, фотоны, испускаемые любым элементом среды, непосредственно

попадают на ограничивающие поверхности без промежуточного поглощения в среде. Здесь среда не поглощает своего собственного излучения, но может поглощать излучение, испускаемое ограничивающими поверхностями. Такая модель среды носит название оптически тонкого слоя. Предельный случай $\tau_{\lambda l} = 0$ означает, что фотоны перемещаются от поверхности к поверхности без промежуточного поглощения или испускания. При совместном переносе энергии теплопроводностью и излучением необходимо учитывать лучистый поток $q_{\text{л}}$ и закон Фурье для полного потока формулировать так:

$$q = -\lambda_{\text{м}} \text{grad } t + q_{\text{л}},$$

где $\lambda_{\text{м}}$ — кондуктивная (или молекулярная) теплопроводность, а уравнение Фурье в этом случае имеет вид

$$c\rho \frac{\partial t}{\partial \tau} = \text{div}(\lambda \text{grad } t) - \text{div } q_{\text{л}}. \quad (3.9)$$

Для стационарной задачи и $\lambda = \text{const}$ уравнение (3.9) переходит в $\lambda_{\text{м}} \nabla^2 t = \text{div}(q_{\text{л}}).$ (3.10)

Для определения $q_{\text{л}}$ применительно к поглощающей (II), испускающей (I) и рассеивающей (Р) среде (ПИР-среда) приходится рассматривать достаточно сложные интегральные выражения, которые совместно с (3.10) приводят к необходимости анализа интегро-дифференциальных уравнений [68].

Теплопроводность ПИР-сред. Рассмотрим простейший случай переноса теплоты в ПИР-среде, ограниченной плоскими диффузными поверхностями, в так называемом "сером" приближении, когда $\beta_{\lambda} = \beta$, $\alpha_{\lambda} = \alpha$, $\gamma_{\lambda} = \gamma$, причем эти коэффициенты и $n_{\text{лр}}$ еще не зависят и от температуры. Уравнение (3.10) для этого случая представим в виде [22]

$$\frac{d}{dy} \left(\lambda_{\text{м}} \frac{dt}{dy} - q_{\text{л}} \right) = 0.$$

Интегрируя это уравнение, получим выражение для удельного потока между поверхностями 1 и 2

$$q = -\lambda_{\text{м}} \frac{dt}{dy} + q_{\text{л}} = \text{const.}$$

Представим удельный поток q в виде $q = \lambda_{\text{эф}}(T_2 - T_1)/l$, тогда

$$\lambda_{\text{эф}} = (q_{\text{л}} - \lambda_{\text{м}} \frac{dT}{dy}) l / (T_2 - T_1). \quad (3.11)$$

Можно показать, что $T(y)$ зависит от физических параметров λ_m , α , γ , n и, кроме того, от степеней черноты ϵ_1 и ϵ_2 ограничивающих диффузных поверхностей. От тех же величин зависят тепловые потоки q_L и $-\lambda_m dT/du$, а следовательно, и эффективная теплопроводность $\lambda_{эф}$.

Итак, коэффициент $\lambda_{эф}$ нельзя рассматривать как величину, однозначно характеризующую кондуктивные и радиационные свойства полупрозрачного вещества: $\lambda_{эф}$ зависит не только от физических свойств среды, но и от формы и размеров тела, от внешних условий лучистого теплообмена (ϵ_1 , ϵ_2 степени диффузности поверхностей и т. д.). При этом радиационная и молекулярная (кондуктивная) доли полного потока теплоты оказываются в общем случае неаддитивными. Этот вывод следует из взаимосвязи членов q_L и $-\lambda_m dT/du$ в уравнении (3.11). Однако в частных случаях лучистая и молекулярная доли полного потока теплоты оказываются аддитивными или близкими к аддитивным, и задача упрощается.

Для оптически тонкого плоского слоя справедливо следующее выражение для потока радиации q_L [22]:

$$q_L = [\sigma(T_1^4 - T_2^4)] (\epsilon_1^{-1} + \epsilon_2^{-1} - 1)^{-1},$$

что позволяет представить (3.11) в виде

$$\lambda_{эф} = \lambda_m + \sigma l \epsilon_{пр} \frac{T_1^4 - T_2^4}{T_1 - T_2}; \quad \epsilon_{пр} = (\epsilon_1^{-1} + \epsilon_2^{-1} - 1). \quad (3.12)$$

Если $T_1 - T_2$ мало, а ϵ_1 и ϵ_2 превышает 0,8, то можно пользоваться приближенным выражением

$$\lambda_{эф} = \lambda_m + \lambda_L = \lambda_m + 0,227 \epsilon^2 l (\bar{T}/100)^3; \quad T = 0,5(T_1 + T_2). \quad (3.13)$$

Из приведенных выражений следует, что полный поток не зависит от коэффициентов α и γ , а теплопроводность равна сумме кондуктивной (молекулярной) и радиационной составляющих.

Для оптически толстого слоя ПИР-среды эффективная теплопроводность может быть представлена в виде [68]

$$\lambda_{эф} = \lambda_m + \frac{16 n_{пр}^2 \sigma T^3}{3\beta}, \quad (3.14)$$

т. е. равна сумме кондуктивной и радиационной составляющих.

Для промежуточного случая, когда среда не может быть отнесена ни к оптически толстому, ни к оптически тонкому слою, радиационную составляющую теплопроводности λ_L можно оценивать по формуле Польша [22]

$$\lambda_L = \frac{16}{3} \frac{n_{пр}^2 \sigma T^3}{\beta} Y(\epsilon, \tau); \quad \tau = \alpha l, \quad (3.15)$$

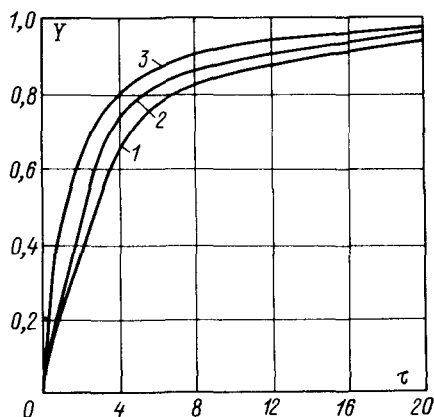


Рис. 3.1. Зависимость функции Y от оптической толщины τ и степени черноты ограничивающих поверхностей ϵ
 $1 - \epsilon = 0,04$; $2 - \epsilon = 0,4$; $3 - \epsilon = 1,0$

где Y — функция, учитывающая влияние оптической толщины образца τ и степени черноты ограничивающих поверхностей ϵ (рис. 3.1).

Формула (3.15) справедлива при $T_1 - T_2 = \Delta T \ll T_2 - T_1$, а формулы (3.14) и (3.15) отличаются множителем Y . Численные расчеты показали, что для плоского слоя толщиной 5 мм в диапазоне температур $400 \leq T \leq 1500$ К и степеней черноты $0,1 \leq \epsilon \leq 1,0$ при плотности теплового потока до $7,5 \cdot 10^3$ Вт/м² формула (3.15) приводит к погрешности не более 10%. С ростом оптической толщины погрешность возрастает до 20%, однако и в этом случае для оценки можно использовать формулу (3.15). Влияние селективности (зависимости от длины волны) поглощения наиболее ощутимо при оптической толщине слоя $0,5 \div 1,0$, расхождения в расчете температурного поля в этом случае могут достигать 45% и быстро уменьшаться при иных значениях τ .

3.3. КОНВЕКТИВНЫЙ ПЕРЕНОС

Рассмотрим естественную конвекцию в пористых материалах, которая может возникнуть при определенных соотношениях давления газа, градиента температур и размеров сообщающихся пор. Систематические исследования в этой области начались в пятидесятых годах и были направлены в первую очередь на определение условий возникновения конвекции в пористых материалах. В результате было предложено неравенство

$$\frac{g \beta \Delta T \delta k}{\nu a} > 4\pi^2 \approx 40,$$

где ΔT , δ — разность температур стенок пор и ее размер; ν , a и β —

кинематическая вязкость, температуропроводность и коэффициент термического расширения газа или жидкости в поре; k — коэффициент проницаемости при ламинарном течении газа; $g = 9,81 \text{ м/с}^2$.

В работах [11, 34, 76] с помощью численных методов решались системы уравнений, характеризующих теплообмен в пористой среде, и были получены критериальные выражения, связывающие число Nu^* с фильтрационным числом Рэлея Ra^* ,

$$Nu^* = f(Ra^*, L/h, A); \quad Nu^* = \lambda_{эф}/\lambda^*; \quad Ra^* = \frac{g\beta\rho c_p L \Delta T k}{\nu \lambda^*}, \quad (3.16)$$

где $\lambda_{эф}$, λ^* — теплопроводности пористой среды с учетом и без учета конвекции; L , h — высота и ширина пористого слоя; A — угол между нормалью к поверхности и направлением силы тяжести; ρ , c_p — плотность и удельная теплоемкость газа или жидкости.

Если пористую среду заполняет газ, описываемый уравнением состояния $p = \rho RT$, то в [11] рекомендуется следующее выражение для фильтрационного числа Рэлея:

$$Ra^* = \frac{g\beta L k c_p \Delta T \bar{p}^2}{\mu \lambda^* R^2 T} = Ra Da \frac{\lambda_\Gamma}{\lambda^*} \bar{p}^2 f(\bar{p}). \quad (3.17)$$

Число Рэлея Ra равно произведению чисел Грасгофа Gr и Прандтля Pr и имеет вид

$$Ra = Gr Pr = \left(\frac{g\beta L^3}{\nu^2} \Delta T \right) \left(\frac{\nu \rho c_p}{\lambda^*} \right).$$

Через Da в (3.17) обозначено число Дарси

$$Da = k/L^2; \quad (3.18)$$

$\bar{p} = p/p_0$ — отношение давлений ($p_0 = 10^5 \text{ Па}$); $f(\bar{p})$ — поправка, учитывающая изменение физических свойств газа λ , μ , c_p , β в зависимости от давления; λ_Γ — теплопроводность газа.

Авторы рассматриваемых работ получили зависимости типа (3.16); оценка критического числа Рэлея $Ra_{кр}^*$, при котором возникает конвекция, также одинакова, т. е.

$$Ra_{кр}^* \geq 4\pi^2 \approx 40. \quad (3.19)$$

Отмечается резкое возрастание интенсивности теплообмена в пористых материалах с повышением давления газообразной среды, например, в (3.17) критерий Ra^* пропорционален квадрату давления. Критериальные уравнения, полученные в указанных работах, являются незамкну-

тыми, так как отсутствуют практические рекомендации по расчету коэффициента проницаемости k и теплопроводности λ^* . В работе [23] даны рекомендации по расчету этих параметров для волокнистых сред, заполненных газообразной средой.

Остановимся на общей схеме решения задачи для любых пористых материалов. Для расчета их теплопроводности λ^* без учета конвекции возможно применить рассмотренные в гл. 2 формулы для различных геометрических структур, а также зависимости, приводимые в гл. 6—8 для зернистых, связанных, волокнистых структур. Расчет коэффициента проницаемости пористых материалов будет рассмотрен в § 3.4.

Остановимся на оценке интенсивности теплообмена в слое пористого материала, т. е. на определении вида зависимости $Nu^* = f(Ra^*)$. В работе [23] на основании обработки и аппроксимации результатов измерений, а также анализа теоретических работ [11, 34, 76] предлагаются следующие зависимости для расчета интенсивности теплообмена в горизонтальных слоях волокнистых материалов:

$$\begin{aligned} \text{при } Ra^* \leq 40 & \quad Nu^* = 1; \\ 40 < Ra^* < 400 & \quad Nu^* = 0,4(Ra^*)^{0,5} - 1,5; \\ 400 \leq Ra^* < 1 \cdot 10^4 & \quad Nu^* = 0,17(Ra^*)^{0,5} + 2,8. \end{aligned} \quad (3.20)$$

Сопоставление критериальных уравнений и результатов эксперимента по теплопередаче в зернистых горизонтальных слоях, полученных различными исследователями, позволяет предложить зависимости

$$\begin{aligned} Ra^* \leq 40 & \quad Nu^* = 1; \\ 40 < Ra^* < 6000 & \quad Nu^* = 4,78(Ra^*)^{0,2} - 9. \end{aligned} \quad (3.21)$$

3.4. ПРОНИЦАЕМОСТЬ ПОРИСТЫХ СРЕД

Постановка задачи. Рассмотрим ламинарное течение вязкой жидкости через цилиндрическую трубку (капилляр) диаметром δ и длиной L . Через трубку в единицу времени согласно закону Пуазейля проходит объем жидкости q [40]:

$$q = \frac{\pi \delta^4 \Delta p}{128 \mu L}, \quad (3.22)$$

где Δp перепад давлений на длине L .

Для газов при среднем давлении $p = 0,5(p_1 + p_2)$ закон Пуазейля имеет вид

$$qp = \frac{\pi \delta^4}{128 \mu L} \left[\frac{p_1^2 - p_2^2}{2} + \left(\frac{p_1 + p_2}{2} \right)^2 \frac{M}{RT} g L \right]. \quad (3.23)$$

Последний член в (3.23) характеризует влияние силы тяжести на процесс течения, и в большинстве случаев его можно отбросить, тогда (3.23) принимает вид (3.22).

Закономерности сопротивления при фильтрации в песчаных грунтах были впервые экспериментально исследованы французским инженером Дарси в середине XIX столетия. Закон Дарси в дифференциальной форме связывает скорость течения жидкости v с градиентом давления:

$$v = - \frac{k}{\mu} \text{grad} p. \quad (3.24)$$

Рассмотрим интегральную форму этого закона. Пусть в плоском слое пористого материала объемный расход протекающей жидкости равен $q = v(S)$, а градиент давления представим в простейшем виде $\text{grad} p = \Delta p/L$, тогда на основании (3.24)

$$q = k \frac{S}{\mu} \frac{\Delta p}{L}. \quad (3.25)$$

Из этого выражения легко получить единицу измерения коэффициента проницаемости k в системе СИ: $[k] = \frac{\text{м}^3}{\text{с}} \frac{\text{Н} \cdot \text{с} \cdot \text{м}}{\text{м}^2} / \frac{\text{м}^2 \cdot \text{Н}}{\text{м}^2} = \text{м}^2$. Широко употребляется единица измерения проницаемости — Дарси (Д): это проницаемость такого материала, в котором перепад давлений в 1 атм поддерживает расход жидкости в $1 \text{ см}^2/\text{с}$ при вязкости, равной 1 сПз, через куб с ребром в 1 см. Следовательно, $1 \text{ Д} = 9,87 \cdot 10^{-9} \text{ см}^2 = 9,87 \cdot 10^{-13} \text{ м}^2 \approx 10^{-12} \text{ м}^2$.

Проницаемость должна определяться геометрией поровой структуры материала. Известно много попыток создать теорию, связывающую геометрическую структуру пористого материала с проницаемостью; обзор этих работ содержится в [5]. Общим недостатком исследований являлось слишком упрощенное представление о структуре пористого материала, например, в виде системы параллельных прямых капилляров или системы из сферических частиц. Попытка учесть извилистый характер пор и их сложную геометрию приводит к появлению в формулах для проницаемости эмпирических коэффициентов. Эти модели применимы для узкого круга материалов и в узком диапазоне пористостей. Поэтому возникла необходимость изучать этот вопрос, базируясь на более совершенных моделях, анализ которых содержится в работах [13, 14].

Проницаемость систем с взаимопроникающими компонентами. Как показано в § 1.1, группа различных физических процессов описывается уравнениями (1.1) типа $A = \Lambda B$. К таким уравнениям относится закон Дарси (3.24), в котором коэффициент проницаемости k можно

считать обобщенным коэффициентом проводимости, т. е. $k = \Lambda$. Рассмотрим параллелепипед (длиною l , шириною h и высотой L), к торцам которого приложена разность потенциалов, а боковые стенки непроницаемы для потока носителя. Тогда тепловое R_T и электрическое R_3 сопротивления будут $R_T = L/(hl\lambda)$, $R_3 = L/(hl\sigma)$. По аналогии введем понятие сопротивления фильтрации

$$R_{\Phi} = \frac{L}{h l k'}; \quad k' = k/\mu, \quad (3.26)$$

которое можно использовать при расчете фильтрационных сопротивлений различных участков разнородной пористой системы и применять законы Кирхгофа для цепей.

Для расчета коэффициента проницаемости пористого материала, в котором каркас и поры образуют структуру с взаимопроницающими компонентами (поролон, волокнистые материалы и т. д.), можно использовать формулы (2.7)–(2.9). Если остановиться на формуле (2.8), то для коэффициента фильтрации k получим

$$k/k_1 = c^2 + \nu(1-c)^2 + 2\nu c(1-c)(\nu c + 1 - c)^{-1}; \quad \nu = k_2/k_1. \quad (3.27)$$

Параметр c – положительный корень уравнения $(2.10) \quad 2c^3 - 3c^2 + 1 = m_2$ может быть определен из рис. 2.7. В (3.27) через k_1 и k_2 обозначены проницаемости поры и каркаса соответственно, а m_1 – пористость. Примем, что проницаемость каркаса $k_2 = 0$, а проницаемость поры – k_1 , тогда формула (3.27) примет вид

$$k = k_1 c^2. \quad (3.28)$$

Неизвестной величиной в этой формуле остается проницаемость поры k_1 , которую определим из следующих соображений. В направлении движения жидкости в элементарной ячейке (см. рис. 2.5) длина поры L , а площадь поперечного сечения $S_1 = \Delta^2 = \pi \delta^2/4$; подставим это значение S_1 в формулу (3.22)

$$q = \frac{S_1 \delta^2 \Delta p}{32 \mu L}$$

и приравняем к выражению для q (3.25), а также сравним полученное выражение для k с (3.28):

$$k = \frac{\delta^2}{32} c^2; \quad k_1 = \frac{\delta^2}{32}. \quad (3.29)$$

На коэффициент проницаемости пористых материалов существенное влияние оказывает извилистость пор τ , равная отношению средней длины траектории жидкой частицы в образце к длине образца. В этом случае формула (3.29) запишется в виде

$$k = \frac{\delta^2}{32\tau} c^2. \quad (3.30)$$

Как указывалось в § 1.3, в некоторых неоднородных системах с изменением пористости происходит переход от структур с изолированными включениями к структурам с взаимопроницающими компонентами. Для определения проницаемости таких систем в [13] использовались методы теории протекания. В частности, для проницаемости k выражение (1.13) примет вид

$$k/k_1 = A(m_1 - m_c)^t; \quad t = 1,8 \pm 0,2; \quad m_c = 0,15 \pm 0,03. \quad (3.31)$$

Применяя приведенный в § 2.4 подход к анализу рассматриваемых структур, можно предложить следующие зависимости для расчета проницаемости:

$$k = \frac{\delta^2}{32\tau} c^2; \quad (3.32)$$

$$\text{при } m_c < m_2 \leq 0,5 \quad c = 0,5 \left(\frac{m_1 - m_c}{0,5 - m_c} \right)^{0,8};$$

$$\text{при } 0,5 < m_2 \leq 1,0 \quad 2c^3 - 3c^2 + m_1 = 0; \quad m_c = 0,15.$$

Извилистость пор оценивается по формулам

$$\tau = \left(\frac{1 - m_c}{m_1 - m_c} \right)^{0,4} \quad \text{при } m_1 \geq 0,2; \quad (3.33)$$

$$\tau = \text{const} = 3 \quad \text{при } m_c < m_1 < 0,2.$$

Наибольшую неопределенность при расчетах по формуле (3.32) вносит выбор диаметра пор δ . Для волокнистых структур этот размер предлагается оценивать из следующих соображений. Выразим средний размер поры δ (расстояние между волокнами) через диаметр волокна d (см. рис. 2.5):

$$\Delta = l_1 = \delta; \quad L - \Delta = L - l_1 = d.$$

Параметры элементарной ячейки c , L и $\Delta = l$ связаны зависимостью $\Delta/L = l_1/L = c$, тогда $L = \Delta/c = l_1/c = \delta/c$. На основании этих соотношений

$$\delta = d(1/c - 1)^{-1}.$$

Из равенства площадей сечений цилиндрического и квадратного волокон получим выражение для среднего диаметра пор

$$\delta = 0,89d(1/c - 1)^{-1}, \quad (3.34)$$

где c определяется из рис. 2.5.

Проницаемость зернистых материалов. Для расчета коэффициента проницаемости k зернистых материалов воспользуемся методом усредненного элемента, рассмотренным в § 2.4. На рис. 2.24, *a* представлен этот элемент, в котором изменим обозначения: вместо Λ_1 и Λ_2 запишем проницаемость частиц k_1 и проницаемость сквозных пор k_{Π} . Для расчета обобщенной проводимости усредненного элемента можно воспользоваться системой формул (2.35), которую следует упростить. Будем считать параметры контакта зерен $r_1 = r_2 = 0$, а размеры шероховатости $h_{\text{ш}} = 0$, тогда формулы (2.35) примут вид

$$k = \frac{k_1}{y_4^2} \left[\frac{D}{y_3^2} + \frac{1-\nu}{2\nu} \left(D - 1 - W \ln \frac{W-D}{W-1} \right)^{-1} \right]^{-1} + \frac{k_{\Pi} E}{y_4^2}; \quad (3.35)$$

$$E = y_4^2 - y_3^2; \quad D = \sqrt{1 - y_3^2}; \quad W = (1 - \nu D)/(1 - \nu); \quad \nu = k_{\Pi}/k_1.$$

Относительные радиусы элемента с усредненными параметрами y_3 и y_4 определяются из формул (2.31), (2.33).

Если частицы зернистой системы беспористые, то $k_1 = 0$ и формула (3.35) существенно упрощается:

$$k = \frac{k_{\Pi}(y_4^2 - y_3^2)}{y_4^2}. \quad (3.36)$$

Коэффициент проницаемости k можно определить также, рассматривая расход жидкости (газа) через сквозные поры в усредненном элементе. На основании закона Пуазейля

$$q = \frac{\delta^2 S_1 \Delta p}{32 \mu L} = \frac{\pi \delta_1^2 \Delta p (y_4^2 - y_3^2)}{32 \mu L}.$$

Расход жидкости через весь усредненный элемент подчиняется закону Дарси

$$q = \frac{k S \Delta p}{\mu L} = \frac{k \pi y_4^2 \Delta p}{\mu L}.$$

Сравнивая два последних выражения, находим

$$k = \frac{\delta_1^2}{32} \frac{y_4^2 - y_3^2}{y_4^2}, \quad (3.37)$$

что аналогично выражению (3.36). Приравняв (3.36) и (3.37), получим выражение для проницаемости сквозных пор

$$k_{\Pi} = \delta_1^2 / 32. \quad (3.38)$$

Введя в (3.37) извилистость пор τ , определяемую по формулам (3.33), получим окончательное выражение для проницаемости зернистых систем

$$k = \frac{\delta_1^2}{32\tau} \frac{y_4^2 - y_3^2}{y_4^2}. \quad (3.39)$$

Как показано в [13], средний размер пор δ можно оценивать по формуле

$$\delta_1 = \frac{2d}{n - 2}. \quad (3.40)$$

Сопоставление результатов расчета и опыта. Для проверки пригодности предложенной модели и метода определения проницаемости волокнистых и зернистых материалов по формулам (3.32)–(3.34), (3.39), (3.40) результаты расчета сопоставлены с данными опыта и расчетами других авторов.

На рис. 3.2 показана полученная по формуле (3.34) зависимость среднего расстояния δ между волокнами от пористости, а также при-

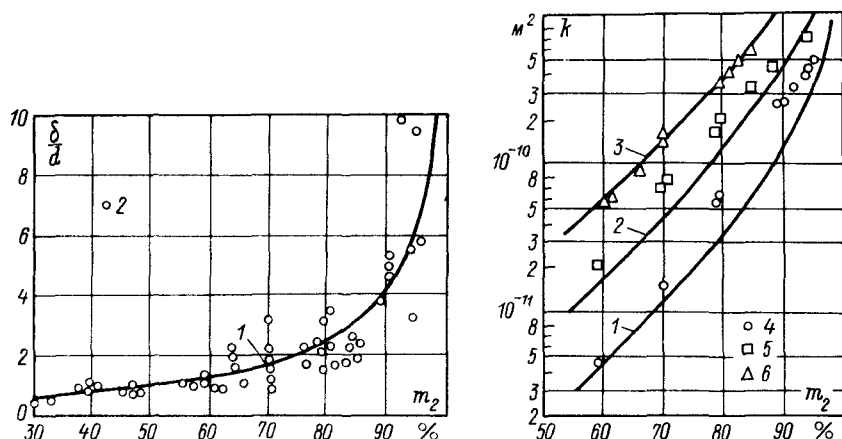


Рис. 3.2. Влияние пористости m_2 на среднее расстояние между волокнами δ
1 – расчет по формуле (3.34); 2 – эксперимент

Рис. 3.3. Проницаемость медных волокнистых материалов для жидкости
1–3 – расчет по формуле (3.32) для разных диаметров; 4–6 – данные эксперимента для диаметров $d = 20, 40$ и 70 мкм

ведены данные эксперимента из работы [57], в которой исследовался коэффициент проницаемости жидкости через медные волокнистые материалы с диаметром волокон 20, 40 и 70 мкм. По формулам (3.32) были рассчитаны значения k и сопоставлены с опытом (рис. 3.3). Как следует из рисунка, на коэффициент проницаемости большое влияние оказывают пористость и диаметр волокон.

На рис. 3.4 представлены экспериментальные и расчетные значения коэффициентов проницаемости газа через металлические волокнистые материалы.

Как следует из рис. 3.3 и 3.4, результаты расчета удовлетворительно согласуются с экспериментальными данными, расхождение для 74 точек составляет 16% с доверительной вероятностью $p = 0,67$ и 32% с доверительной вероятностью $p = 0,95$.

Для проверки пригодности модели зернистых материалов и формул (3.35), (3.36) результаты расчета были сопоставлены с экспериментальными данными по проницаемости стеклянных шариков ($d = 3 \div 14$ мкм), шаров из монеля ($d = 0,09 \div 0,51$ мкм), стеклянных частиц ($d = 0,03 \div 0,09$ мкм), кварцевого песка ($d = 0,06 \div 0,30$ мкм),

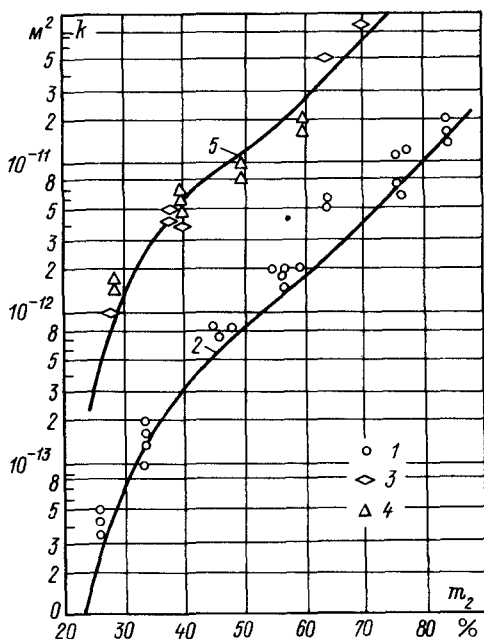


Рис. 3.4. Проницаемость металлических волокнистых материалов для газов
1 — воздухопроницаемость для железных волокон [57] ($d = 11$ мкм); 2, 5 — расчет по формуле (3.32); 3, 4 — проницаемость воздуха и аргона [60] для металлических волокон ($d = 50$ мкм)

керамзита ($d \approx 8 \div 15$ мкм), графитовой крупки ($d = 0,003 \div 3,0$ мкм). При этом рассматривалась фильтрация как жидкости, так и газов, пористость менялась в широких пределах, а коэффициенты фильтрации — на несколько порядков ($10^{-8} \div 10^{-13}$ м²). Среднее квадратическое расхождение результатов расчета и опыта не превышало 15% при доверительной вероятности 0,67 и 50% при доверительной вероятности 0,95 [13].

Глава четвертая

ПРОЦЕССЫ ПЕРЕНОСА В ЗЕРНИСТЫХ СРЕДАХ

4.1. ПРОВОДИМОСТЬ МОНОДИСПЕРСНЫХ СРЕД

Характерной особенностью зернистых систем является непрерывный контакт между зернами, или, иными словами, существование при любых значениях пористости бесконечного кластера. Зернистые материалы можно разделить на два класса: монодисперсные, зернистые материалы с близкими по размеру (изомерными) частицами и полидисперсные зернистые системы, размеры зерен которых отличаются более, чем на порядок. Исследование процесса переноса в зернистых материалах проводится давно и предложены различные модели и методы расчета коэффициента проводимости. Наиболее полное описание структуры таких материалов приведено в [22], где предложены две схемы расчета теплопроводности зернистой системы.

В первой схеме (Г. Н. Дульнев, Ю. П. Заричняк, М. А. Еремеев) зернистые структуры рассматриваются в виде двух взаимопроникающих решеток: каркаса, образованного хаотической, но относительно плотной системой постоянно контактирующих зерен (структура первого порядка) и пространственной сети более крупных пустот, пронизывающих каркас (структура второго порядка). На рис. 2.25, б, в, г на плоскости представлена реальная зернистая среда и соответствующая ей упорядоченная структура, состоящая из двух взаимопроникающих решеток из каркаса и больших пустот.

Исследование проводимости в зернистой среде проведем для процесса переноса теплоты и разобьем его на два этапа: в начале определяется эффективная теплопроводность каркаса λ_k , а затем — теплопроводность всей системы λ по формуле (2.8) для взаимопроникающих компонентов

$$\lambda / \lambda_k = c_k^2 + (1 - c_k)^2 \nu_k + 2 \nu_k c_k (1 - c_k) / (\nu_k c_k + 1 - c_k), \quad (4.1)$$

где $\nu_k = \lambda_{22}/\lambda_k$; $c_k = \Delta/L = c(m_{22})$ и определяется из графика на рис. 2.5. Здесь λ_{22} — проводимость крупных пор, пронизывающих каркас, а пористость структуры второго порядка

$$m_{22} = \frac{m_2 - m_{2k}}{1 - m_{2k}}, \quad (4.2)$$

где m_2 — объемная концентрация пор в зернистой системе; m_{2k} — пористость каркаса.

Как видно, при расчете теплопроводности всей системы λ был использован метод элементарной ячейки; неизвестной величиной в (4.1) является теплопроводность каркаса λ_k . Для ее расчета удобно использовать метод усредненного элемента, основная идея которого изложена в § 2.4.

Как было показано в гл. 3, в порах существует молекулярный и лучистый перенос теплоты

$$\lambda_{22} = \lambda_{22M} + \lambda_{22L}, \quad (4.3)$$

который зависит не только от физических свойств газа, но и от геометрических и физических параметров самой поры. Молекулярная составляющая λ_{22M} может быть вычислена по формуле (3.4), в которой неопределенным является размер больших пустот δ_2 . В первом приближении его можно принять равным расстоянию между брусками в каркасе. В [22] дана приближенная оценка δ_2 :

$$\delta_2 = 3d(c_k^{-1} - 1), \quad (4.4)$$

где d — средний диаметр зерна.

На основании формул (3.4) и (4.4) можно выразить молекулярную составляющую теплопроводности

$$\lambda_{22M} = \lambda_g \left[1 + \frac{B c_k}{3Nd(1 - c_k)} \right]^{-1}. \quad (4.5)$$

Для оценки лучистой составляющей теплопроводности λ_{22L} в больших сквозных порах представим весь слой зернистого материала в виде полупрозрачной изотропной ослабляющей среды и воспользуемся формулой (3.15). Неопределенным параметром в этой формуле является коэффициент ослабления излучения β .

В [22] для зернистых материалов с $d > 0,1$ мм дана следующая оценка β за счет поглощения и рассеяния излучения на поверхностях со степенью черноты ϵ :

$$\beta = \frac{4}{3d} c_k^2 (1 - c_k) (2 - \epsilon) = \beta(m_2).$$

Подставляя это значение β в (3.15) и принимая $(16/3)n_{\text{пр}}^2 \sigma \approx 0,3$, получаем

$$\lambda_{22\text{л}} \approx 0,3 \left(\frac{T}{100} \right)^3 \frac{Yd}{c_K^2 (1 - c_K) (2 - \epsilon)}, \quad (4.6)$$

где $Y = f(\tau, \epsilon)$; $\tau = \beta l_{\text{сл}} = \tau(m_2)$.

Здесь $l_{\text{сл}}$ — толщина слоя засыпки; остальные параметры указаны для (3.15), а функция Y приведена на рис. 3.1. В частности, для зернистых систем с пористостью $m_2 < 0,95$ $Y \approx 1$. Эффективная проводимость каркаса λ_K определяется с помощью формул (2.35).

Вторая схема расчета проводимости зернистой системы предложена М. А. Еремеевым и целиком базируется на формулах (2.35), полученных из модели усредненного элемента. Расчеты по обеим схемам приводят к примерно одинаковым численным результатам.

В ряде случаев формулы (2.35) могут быть существенно упрощены. Так, например, для свободной засыпки с размером зерен $d > 0,1$ мм при давлении газа-наполнителя более $1,33 \cdot 10^4$ Па можно пренебречь влиянием микрошероховатостей и считать зерна гладкими ($h_{\text{ш}} = 0$) и жесткими ($\nu_1 = \nu_2 = 0$). Тогда выражение (2.35) для проводимости Λ принимает вид

$$\frac{\Lambda}{\Lambda_1} y_4^2 \approx \left[\frac{D}{y_3^2} + \frac{2\nu_{\Gamma}}{1 - \nu_{\Gamma}} \left(D - 1 - W \ln \frac{W - D}{W - 1} \right)^{-1} \right]^{-1} + \nu_{2\text{с.п}} E. \quad (4.7)$$

При расчетах может оказаться полезной эмпирическая зависимость (рис. 4.1) между средним диаметром частиц и пористостью зернистой системы в состоянии свободной засыпки [22].

4.2 ПРОВОДИМОСТЬ ПОЛИДИСПЕРСНЫХ СРЕД

Пористость полидисперсных засыпок зерен может находиться в диапазоне $0,05 \leq m_2 \leq 0,3$, в то время как минимально достижимая пористость шаровых засыпок $m_2 = 0,26$. Это объясняется более плотной упаковкой частиц в полидисперсной зернистой засыпке, схематическое изображение которой представлено на рис. 4.2.

Оценка проводимости полидисперсных систем, выполненная по формулам монодисперсных систем для среднего диаметра частицы $d_{\text{ср}}$, приводит, например, к систематическому завышению (до 100%) расчетных значений теплопроводности по сравнению с опытом. Приведем краткое описание модели полидисперсной зернистой структуры и схемы расчета на примере смеси зерен трех размеров, причем $d_I \gg d_{II} \gg d_{III}$ [14]. Пусть мелкие частицы в полидисперсной засыпке заполняют

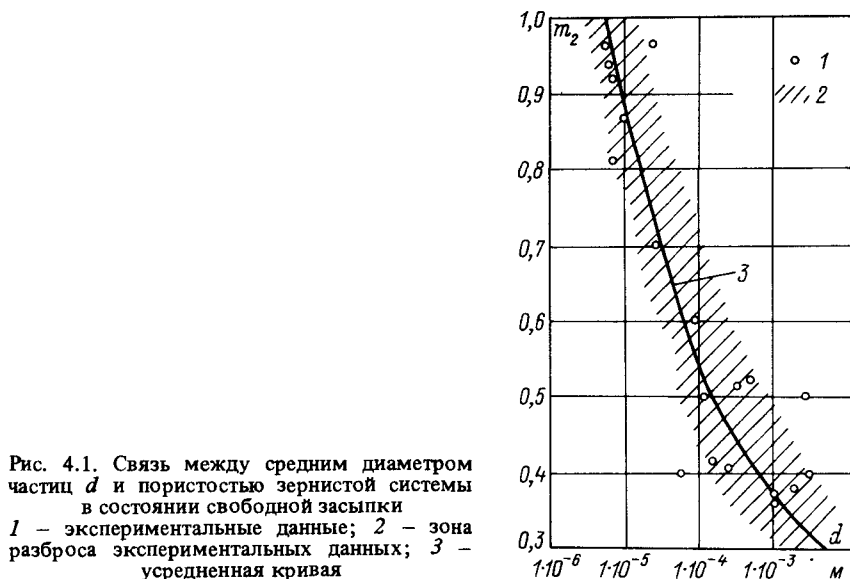
те полости, размер которых больше или равен размеру мелких частиц (рис. 4.3). Поэтому в зоне контакта более крупных частиц остаются кольцевые щели — манжеты, свободные от мелких частиц.

Введем следующую терминологию: структура третьего ранга — объем, заполненный малыми частицами (d_{III}); структура второго ранга — объем, заполненный частицами с диаметрами d_{II} и d_{III} ; структура первого ранга — объем структуры второго ранга совместно с крупными частицами (d_I).

Приведем схему расчета теплопроводности таких систем. На первом этапе по известным значениям пористости структуры III ранга, теплопроводности частиц λ_3 и материала в порах λ_p определяется по методу, изложенному в § 4.1, эффективная теплопроводность $\lambda_{эф III}$. Если пористость структуры III ранга неизвестна, то ее можно оценить по среднему размеру частиц d_{III} с помощью рис. 4.1. На втором этапе используется метод усредненного элемента для структуры второго ранга (рис. 4.3), который отличается от рассмотренного в § 2.4 усредненного элемента (см. рис. 2.22); пространство между поверхностями зерен в зоне контакта на расстоянии r , большем радиуса манжеты r_m , заполняется квазиоднородным веществом с теплопроводностью $\lambda_{эф III}$, т. е. при $r < r_m$ $\lambda_{п II} = \lambda_p$; при $r \geq r_m$ $\lambda_{п II} = \lambda_{эф III}$.

Граница области (манжеты), свободной от частиц d_{III} , оценивается по формуле

$$r_m = \sqrt{2r_{II}r_{III} + r_{III}^2} - r_{III}, \quad d_i = 2r_i. \quad (4.8)$$



Далее рассматривается перенос теплоты через усредненный элемент, основание которого — изотермические плоскости, а боковые поверхности — адиабаты. При этом проводится дробление усредненного элемента с адиабатическими поверхностями, параллельными потоку теплоты, как показано на рис. 4.3, и вычисляются тепловые сопротивления R_i , схема соединения которых показана на рис. 4.3, б. Зная значения R_i , по схеме их соединения определяют общее сопротивление R усредненного элемента $R = f(R_i)$. То же сопротивление усредненного элемента вычисляем при его заполнении квазигомогенным веществом с эффективной теплопроводностью $\lambda_{эф II}$ каркаса структуры второго ранга, тогда

$$R = \frac{r}{\lambda_{эф II} \pi r_4^2} = \frac{1}{\lambda_{эф II} r \pi y_4^2}; \quad y_4 = \frac{r_4}{r}; \quad r = r_{II}. \quad (4.9)$$

Приравняв значения $R = f(R_i)$ к (4.9) и проводя тождественные преобразования, находят выражение для $\lambda_{эф II}$. Наиболее громоздкие выкладки связаны с определением структуры сопротивлений R_i [14]

$$\lambda_{эф} = f(\lambda_2, \lambda_{эф III}, \lambda_n, m_{2II}, r_{II}, r_{III});$$

$$\begin{aligned} \frac{\lambda_{эф II}}{\lambda_2} y_4^2 &= \frac{y_1^2}{h + (1-h)\Phi} + \frac{y_2^2 - y_1^2}{h/\nu + 1 - h} + \\ &+ \frac{2\nu G}{1-G} + \frac{2\nu_1 D}{1-\nu_1} + \nu_1(y_4^2 - y_3^2). \end{aligned} \quad (4.10)$$

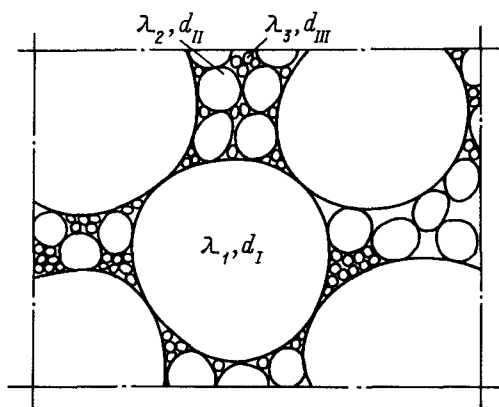


Рис. 4.2. Полидисперсная зернистая система

Здесь

$$\left. \begin{aligned} G &= Q_1 - Q_2 + A \ln \frac{A - Q_1}{A - Q_2}; \quad A = \frac{1}{1 - \nu}; \quad \nu = \frac{\lambda_{\text{II}}}{\lambda_2}; \\ D &= Q_3 - Q_1 + B \ln \frac{B - Q_3}{B - Q_1}; \quad B = \frac{1}{1 - \nu_1}; \quad \nu_1 = \frac{\lambda_{\text{эф III}}}{\lambda_2}; \\ Q_1 &= \sqrt{1 - y_M^2}; \quad Q_2 = \sqrt{1 - y_2^2}; \quad Q_3 = \sqrt{1 - y_3^2}; \quad h = \bar{h}/r; \\ y_M &= r_M/r_{\text{II}}; \quad y_i = r_i/r_{\text{II}} \quad (i = 1, 2, 3, 4) \end{aligned} \right\} \quad (4.11)$$

Относительные радиусы элемента с усредненными параметрами y_i находятся по выражению (4.8) и формулам раздела (2.6); Φ — функция растекания, которая определяется по (2.13), (2.14). Значения остальных параметров приведены в конце параграфа.

На последнем этапе определяется эффективная теплопроводность всей системы $\lambda_{\text{эф I}} = \lambda$. На рис. 4.4, а изображен элемент структуры первого ранга с усредненными геометрическими параметрами. Зона контакта между частицами в структуре этого ранга заполняется квази-однородными веществами с различными теплопроводностями, т. е. при $r < r_{\text{M1}}$ $\lambda_{\text{пI}} = \lambda_{\text{п}}$; при $r_{\text{M1}} \leq r \leq r_{\text{M2}}$ $\lambda_{\text{пI}} = \lambda_{\text{эф II}}$; при $r > r_{\text{M2}}$ $\lambda_{\text{пI}} = \lambda_{\text{эф III}}$.

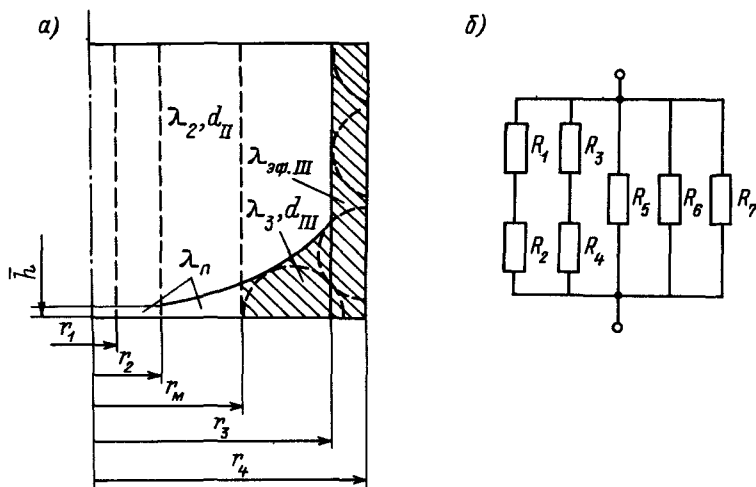


Рис. 4.3. Элемент с усредненными параметрами структуры второго ранга (а) и схема соединения тепловых сопротивлений (б)

Размеры манжет

$$r_{m1} = \sqrt{2r_I r_{III} + r_{III}^2} - r_{III}; \quad r_{m2} = \sqrt{2r_I r_{II} + r_{II}^2} - r_{II}. \quad (4.12)$$

Эффективная теплопроводность $\lambda = \lambda_{эф I}$ зависит от следующих параметров:

$$\lambda = f(\lambda_I, \lambda_{эф II}, \lambda_{эф III}, \lambda_n, m_{2I}, r_I, r_{II}, r_{III}), \quad (4.13)$$

а расчетная формула имеет вид

$$\frac{\lambda}{\lambda_I} y_4^2 = \frac{y_1^2}{h + (1-h)\Phi} + \frac{y_2^2 - y_1^2}{h/\nu + 1 - h} + \frac{2\nu G'}{1 - \nu} + \frac{2\nu_1 D'}{1 - \nu_1} + \frac{2\nu_2 E'}{1 - \nu_2} + \nu_2(y_4^2 - y_3^2). \quad (4.14)$$

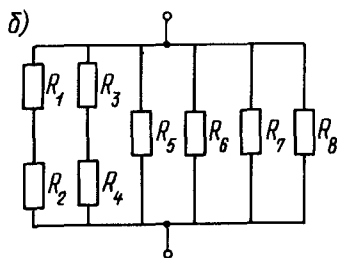
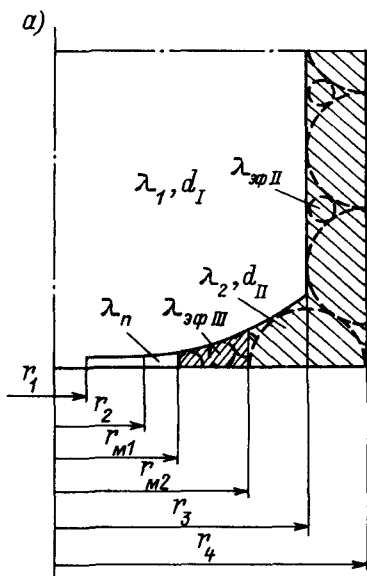


Рис. 4.4. Элемент с усредненными параметрами структуры третьего ранга (а) и схема соединения тепловых сопротивлений (б)

Здесь

$$\left. \begin{aligned} G' &= Q_1' - Q_2 + A \ln \frac{A - Q_1}{A - Q_2}; \quad A = \frac{1}{1 - \nu}; \quad \nu = \frac{\lambda_{\text{п}}}{\lambda_1}; \\ D' &= Q_3' - Q_1' + B \ln \frac{B - Q_3}{B - Q_1}; \quad B = \frac{1}{1 - \nu_1}; \quad \nu_1 = \frac{\lambda_{\text{эф III}}}{\lambda_1}; \\ E' &= Q_4 - Q_3' + F \ln \frac{F - Q_4}{F - Q_3}; \quad F = \frac{1}{1 - \nu_2}; \quad \nu_2 = \frac{\lambda_{\text{эф II}}}{\lambda_1}; \\ Q_1' &= \sqrt{1 - y_{\text{M1}}^2}; \quad Q_2 = \sqrt{1 - y_2^2}; \quad Q_3' = \sqrt{1 - y_{\text{M2}}^2}; \\ Q_4 &= \sqrt{1 - y_3^2}; \quad y_{\text{M1}} = r_{\text{M1}}/r_1; \quad y_{\text{M2}} = r_{\text{M2}}/r_1; \quad y_i = r_i/r \\ (i &= 1, 2, 3, 4). \end{aligned} \right\} \quad (4.15)$$

4.3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ПРОВОДИМОСТИ ЗЕРНИСТЫХ СРЕД

Теплопроводность при случайном изменении параметров. Результаты расчета эффективной теплопроводности по предложенным в предыдущих разделах формулам сопоставлялись с экспериментальными данными для различных природных и искусственных зернистых материалов в широком диапазоне изменения параметров. При этом теплопроводность зерен менялась в диапазоне от 0,2 до $4 \cdot 10^2$ Вт/(м · К); теплопроводность компонента в порах изменялась от 10^{-3} до 0,6 Вт/(м · К); пористость монодисперсных систем от 0,3 до 0,96; давление газа-наполнителя — от $1,33 \cdot 10^{-2}$ до $1,33 \cdot 10^6$ Па; диапазон изменения температур от 90 до 2000 К. Рассматривались также полидисперсные материалы, состоящие из смеси двух и трех сортов металлических шариков в воздухе, причем размеры шариков отличались в 10, 50 и 300 раз, а теплопроводность шариков — в 10 раз.

Прежде всего рассмотрим влияние размеров частиц на результаты расчетов. Анализ показал, что система может считаться монодисперсной при различии диаметров частиц в несколько (2–5) раз, и расчеты следует проводить по формулам § 4.1 для средневзвешенного значения диаметра $\bar{d}$:

$$\bar{d} = \frac{\sum_i n_i d_i}{\sum_i n_i},$$

где n_i — число частиц i с диаметром d_i .

На рис. 4.5 приведена рассчитанная эффективная теплопроводность огнеупорных засыпок с размерами частиц $d_1 = 1$, $d_2 = 2$ и $d_3 = 3$ мм при одинаковых значениях других параметров.

Как следует из рисунка, отклонение крайних кривых ($d_1 = 1$ и $d_3 = 3$ мм) от средней кривой ($d_2 = 2$ мм) составляет не более 10%.

Остальные физические характеристики твердых частиц и газа-наполнителя являются, как правило, справочными величинами и неопределенность их значений лежит в сравнительно узком интервале. Была проведена оценка разброса значений эффективной теплопроводности монодисперсных засыпок при одновременном случайном изменении физических параметров:

$$\rho_H = (1,4 \div 1,72) \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3; \quad \rho_{TB} = (2,7 \div 3,3) \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3;$$

$$d = 1,5 \div 1,9 \text{ мм}; \quad \epsilon = 0,33 \div 0,40; \quad \rho, \rho_0 = 10^5 \text{ Па};$$

$$c_p/c_v = 1,36 \div 1,44; \quad Pr = 0,69 \div 0,70; \quad a = 0,7 \div 1,0;$$

$$\lambda_{TB} = (4 \div 5) \text{ Вт/(м} \cdot \text{К)}; \quad \lambda_r = (0,04 \div 0,05) \text{ Вт/(м} \cdot \text{К)}.$$

Расчеты проводились И. Г. Фединой на ЭВМ по формулам (2.35) использованием программ для этих формул и построения гистограмм; параметры варьировались с помощью генератора случайных чисел. Гистограмма распределения значений теплопроводности для $T = 1173$ К для огнеупорных засыпок (периклаз) подчиняется нормальному закону, среднее квадратическое отклонение $\sigma = 0,051 \text{ Вт/(м} \cdot \text{К)}$ при $\delta = 6\%$. Аналогичные результаты получены и для других засыпок в интервале температур 400–2100 К.

Влияние пористости. С ростом пористости эффективная теплопроводность зернистых систем уменьшается, так как падает объемная

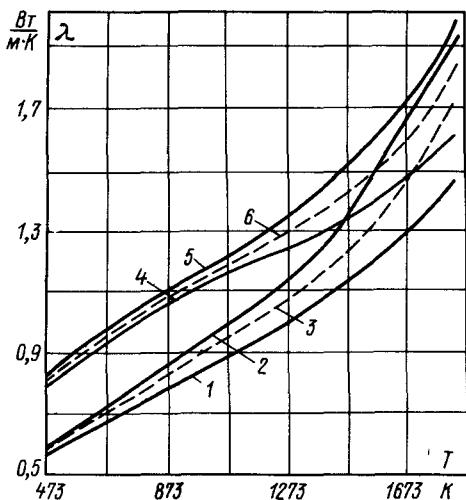


Рис. 4.5. Теплопроводность периклазовых засыпок
1–3 — $\rho_H = 2,03 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$;
4–6 — $\rho_H = 2,42 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$;
1, 4 — $d_1 = 1 \text{ мм}$; 2, 5 — $d_3 = 3 \text{ мм}$; 3, 6 — $d_2 = 2 \text{ мм}$

доля хорошо проводящих теплоту зерен. Однако при больших пористостях ($m_2 \approx 0,95$) теплопроводность может существенно возрасти из-за увеличения лучистой составляющей теплопроводности. На рис. 4.6 приведены зависимость $\lambda = \lambda(m_2)$, полученная расчетным путем, и данные опыта.

Влияние температуры. На рис. 4.7 видно влияние температуры на эффективную теплопроводность дробленого оксида алюминия в воздухе при атмосферном давлении. Наблюдается монотонное повышение теплопроводности засыпки с ростом температуры, несмотря на то, что теплопроводность твердого компонента при этом уменьшается в несколько раз. Падение степени черноты с ростом температуры снижает темп роста теплопроводности засыпок.

Влияние теплопроводности компонентов. В общем случае теплопроводность засыпки изменяется пропорционально теплопроводности компонента в порах λ_2 и частицы λ_1 . Если $\lambda_2/\lambda_1 < 0,1$, то изменение эффективной теплопроводности в порах оказывает более существенное влияние на теплопроводность засыпки. В [22] показано, что изменение теплопроводности газа в порах от $2,4 \cdot 10^{-2}$ (воздух) до $17,3 \cdot 10^{-2}$ Вт/(м·К) (водород) вызывает увеличение эффективной теплопроводности с 0,24 до 1,3 Вт/(м·К).

Влияние давления газа-наполнителя. Уменьшение эффективной теплопроводности засыпок с понижением давления газа-наполнителя происходит быстрее, чем падение теплопроводности самого газа; особенно это заметно для мелких частиц ($d < 0,2$ мм) и газа с большими теплопроводностью и длиной свободного пробега молекул [22].

В вакууме ($p < 1$ Па) дальнейшее снижение давления практически не влияет на эффективную теплопроводность, которая целиком определяется контактной и лучистой составляющими.

Полидисперсные зернистые системы. Рассмотрим тонкодисперсные зернистые материалы с диаметром частиц $d < 0,5$ мм. Гранулометрический анализ, например, периклазового порошка с $d < 0,5$ мм показы

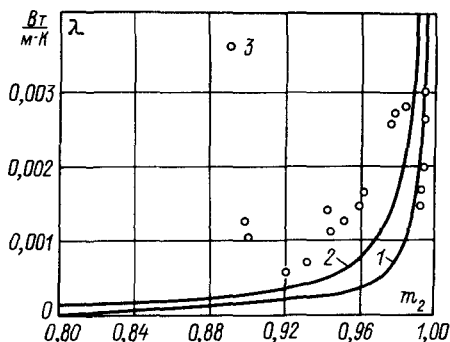


Рис. 4.6. Влияние пористости на эффективную теплопроводность зернистых систем
1 — $d = 5 \cdot 10^{-6}$ м; 2 — $d = 1 \cdot 10^{-5}$ м; 3 — эксперимент

наличие в нем как частиц с размерами 500–400 мкм, так и менее 1 мкм. Мелкие частицы увеличивают число контактов между зернами, вносят дополнительные контактные сопротивления, способствующие образованию агломератов и спеканию даже при незначительном повышении температуры. Анализ теплопроводности таких полидисперсных засыпок целесообразно проводить в рамках полидисперсных моделей, рассмотренных в § 4.2.

Расчеты по модели для монодисперсных систем приводят к значительному расхождению данных расчета и опыта. На рис. 4.8 сопоставлены результаты расчета теплопроводности периклазового порошка по разным моделям с данными опыта с учетом реального распределения частиц по размерам.

Из рисунка следует существенное расхождение результатов опыта и расчета (кривые 1 и 2), если не учитывать фракцию с $d < 1$ мкм, хотя ее массовая доля весьма незначительна – менее 1,5%. Кривая 3 относится к двухкомпонентной смеси $d_1 = 23,5$ мкм и $m_1 = 25\%$; $d_2 = 300$ мкм и $m_2 = 75\%$. Кривая 4 получена для трехкомпонентной смеси $d_1 = 0,5$ мкм и $m_1 = 1,5\%$; $d_2 = 25$ мкм и $m_2 = 23,3\%$; $d_3 = 300$ мкм и $m_3 = 75,3\%$. Кривые 1 и 4 имеют удовлетворительное совпадение в области низких и средних температур (до начала спекания). Это объясняется тем, что частицы тонкой фракции, заполняя пространство в околосредней области средних и крупных частиц и являясь значительным тепловым сопротивлением, существенно снижают эффективную теплопроводность засыпки. Вместе с тем, при дальнейшем повышении температуры тонкодисперсные частицы способствуют быстрому спеканию засыпки, фактически выполняя роль специальной спекающей добавки.

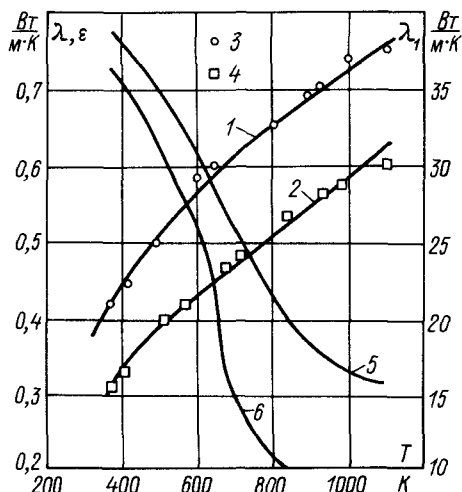


Рис. 4.7. Теплопроводность дробленого оксида алюминия в воздухе при атмосферном давлении
1, 2 – расчет при $m_2 = 0,42$ и $0,51$;
3, 4 – эксперимент при тех же значениях пористости; 5, 6 – степень черноты поверхности ϵ и теплопроводность оксида алюминия λ_1

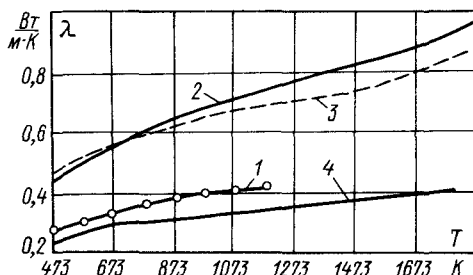


Рис. 4.8. Теплопроводность периклазовой засыпки с размерами зерен менее 0,5 мм в атмосфере азота при давлении 10^5 Па
1 — экспериментальные данные; 2 — расчет по модели монодисперсных систем; 3, 4 — расчет по модели полидисперсных двух- и трехкомпонентных систем

В [14] приведены экспериментальные и расчетные результаты для эффективной теплопроводности полидисперсных систем, состоящих из шариков различных диаметров ($d = 0,02 \div 0,6$ мм) в воздухе. При этом рассматривались системы сталь — бронза, сталь — бронза — медь, бронза — медь, свинец — бронза и т. д.

Результаты измерений расходятся с опытом в среднем на 15% и показывают качественное и количественное соответствие теории и опыта.

Для примера рассчитаем эффективную теплопроводность засыпки из стальных [$d_1 = 3,2$ мм; $\lambda_1 = 48$ Вт/(м·К)] и бронзовых [$d_2 = 0,35$ мм; $\lambda_2 = 29$ Вт/(м·К)] шариков в воздухе [$\lambda_3 = 0,026$ Вт/(м·К)] при атмосферном давлении и температуре 20°C . Объемные концентрации компонентов $m_1 = 0,557$; $m_2 = 0,171$; $m_3 = 0,272$.

На первом этапе определим теплопроводность монодисперсной засыпки из бронзовых шариков. Приведенные концентрации системы бронзовые шарики — воздух $m'_2 = m_2 / (m_2 + m_3) = 0,386$; $m'_3 = 1 - m'_2 = 0,614$.

Принимаем концентрацию каркаса $m_{\text{кII}} = 0,4$ и по формулам (2.30), (2.31), (2.33) рассчитываем координационное число n_{II} и размеры усредненного элемента: $n_{\text{II}} = 7,09$; $\gamma_{3\text{II}} = 0,7$; $\gamma_{4\text{II}} = 0,825$.

Примем высоту шероховатости шариков $h_{\text{ш}} = 0$, а материал — абсолютно жестким, тогда плоский зазор отсутствует, и $y_1 = y_2 = 0$. По формулам (2.35) и (4.7) вычисляем теплопроводность каркаса

$D = 0,718$; $E = 0,196$; $W = 1,00026$; $\lambda_{\text{к}} = 0,43$.

По формуле (4.2) определяем пористость $m_{2\text{II}}$ структуры второго порядка и по графику рис. 2.5 находим c . Получим $m_{2\text{II}} = 0,357$; $c = 0,59$.

Эффективная теплопроводность $\lambda_{\text{эфII}}$ структуры второго порядка определяется по формулам (4.1): $\nu = 0,06$; $\lambda_{\text{эфII}} = 0,18$ Вт/(м·К).

На втором этапе находим теплопроводность всей системы ($m_1 = 0,557$, а $m_2'' = m_2 + m_3 = 0,443$).

Определим по формуле (4.8) границы области, свободной от частиц бронзы: $r_m = 0,59 \cdot 10^{-3}$ м; $y_m = 0,369$. По формулам (2.30), (4.10), (4.11) вычисляем теплопроводность каркаса:

$$\nu = \lambda_3 / \lambda_1 = 0,00055; \nu_1 = \lambda_{\text{эфII}} / \lambda_1 = 0,0038; m_{KI} = 0,4; \\ n_I = 7,09; y_{3I} = 0,696; y_{4II} = 0,825; \lambda_K = 1,03 \text{ Вт/(м} \cdot \text{К)}.$$

Окончательно эффективная теплопроводность засыпки определяется по формулам (4.14), (4.15):

$$m_{22I} = 0,072; c = 0,836; \nu = 0,178; \lambda_{\text{эф}} = 0,88 \text{ Вт/(м} \cdot \text{К)}.$$

Глава пятая

ПРОЦЕССЫ ПЕРЕНОСА В СВЯЗАННЫХ СРЕДАХ

5.1. ПРОВОДИМОСТЬ МОНОДИСПЕРСНЫХ СВЯЗАННЫХ СРЕД

При прессовании, спекании, слипании и т. д. зерен при свободной засыпке уменьшается пористость, происходит увеличение размеров пятна контакта между частицами, деформация каркаса. Такие структуры называются связанными. В § 2.4 рассматривался процесс перехода от монодисперсной зернистой системы, состоящей из зерен близких размеров, к связанной под влиянием внешних условий (температуры, давлений, отложений твердого вещества в местах контакта и т. д.). При этом установлена зависимость между проводимостью связанного материала Λ и значениями начальной m_2^0 (свободная засыпка зерен) и конечной m_2 (связанный материал) пористостями системы. Следовательно, весьма сложные физические процессы формирования связанного материала можно рассматривать как своего рода "черный ящик" и, зная начальные и конечные значения пористостей m_2^0 и m_2 , рассчитать Λ связанной системы. Однако для понимания кинетики процесса, например, определения изменения проводимости с температурой t или со временем τ $\Lambda = \varphi_1(t) = \varphi_2(\tau)$ в ходе технологического процесса, может возникнуть необходимость "вскрыть черный ящик", т. е. рассмотреть протекающие при этом физико-химические процессы.

Ниже будут рассмотрены возможности предложенного в § 2.4 метода расчета проводимости связанных материалов по значениям начальной и конечной пористости, дано развитие модели для полидисперсных засыпок, а также описана кинетика процесса спекания.

Приведем некоторые результаты расчета проводимости по проводимым в § 2.4 формулам. Рассмотрим двухкомпонентные пористые

металло-минерало-керамики, которые используются в качестве высоко-температурных конструкционных материалов (пористый графит, пористые тугоплавкие сплавы и металлы), а также для изготовления проникаемых перегородок, фильтров и т. д. В [22] приведены результаты измерений тепло- и электропроводности спеченных порошков никеля, железа и меди, а также теплопроводности пористого спеченного графита, там же приведены результаты расчета проводимости по формуле (2.41).

Таблица 5.1

**Расчетные и экспериментальные значения теплопроводности
пористой шамотной керамики**

T, K	$\lambda_{Al_2O_3}$	λ_{SiO_2}	$\lambda_{расч}$	$\lambda_{эксп}$
Гелий				
40	70,0	0,25	0,22	—
100	120,0	0,63	0,56	0,55
180	50,0	0,98	0,83	0,82
220	43,7	1,10	0,90	0,91
293	32,5	1,28	1,05	0,95
340	28,5	1,33	1,16	0,99
Фреон-12				
300	32,5	1,28	0,90	0,81
340	28,5	1,33	0,91	0,84
Воздух				
100	120,0	0,63	0,51	0,51
180	50,0	0,98	0,73	0,71
220	43,7	1,10	0,81	0,80
300	32,5	1,28	0,94	0,86
400	23,6	1,53	1,07	0,96
600	14,3	1,72	1,10	1,03
800	10,0	2,05	1,17	1,13
1000	7,7	2,91	1,38	1,32
1200	6,3	4,40	1,68	1,57

В табл. 5.1 сопоставляются результаты расчета по формулам (2.41) с экспериментальными значениями теплопроводности пористой шамотной керамики при давлении газа-наполнителя $0,99 \cdot 10^5$ Па. Рассматриваемая керамика в основном состоит из SiO_2 и Al_2O_3 и содержит замкнутые и сообщающиеся поры (общая пористость $m_2 = 0,45$, замкнутых пор — 0,05) размером 2—2,5 мкм [21].

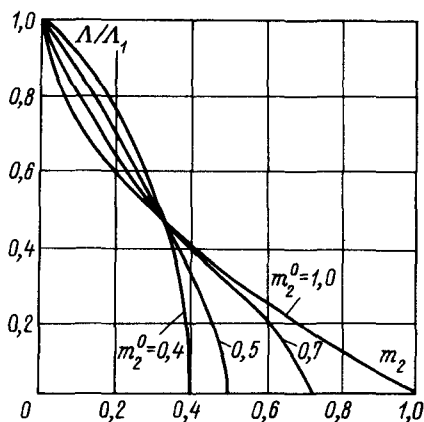


Рис. 5.1. Зависимость относительной проводимости Λ/Λ_1 от начальной m_2^0 и текущей m_2 пористости для крайне неоднородных компонентов ($\nu = \Lambda_2/\Lambda_1 = 0$)

Для расчета проводимости по формуле (2.41) необходимо знать начальную пористость m_2^0 исходного порошка в состоянии свободной засыпки. Если m_2^0 неизвестна, то можно воспользоваться корреляцией между диаметром частицы d и m_2^0 , полученной обобщением данных эксперимента и приведенной на рис. 4.2.

На рис. 5.1 приведен график — зависимость относительной проводимости от начальной и текущей пористости для крайне неоднородных компонентов. Имеет место хорошее совпадение данных экспериментов и расчетов по формулам (2.41) для монодисперсных связанных материалов из Ni, Cu, графита в интервале температур 290–900 К.

5.2. ПРОВОДИМОСТЬ ПОЛИДИСПЕРСНЫХ СВЯЗАННЫХ СРЕД

Усредненный элемент м-пространства. Пусть свободная засыпка состоит из больших и малых частиц с радиусами r_6^0 и r_M^0 ; введем число $z = r_M^0/r_6^0$ и будем считать $z \ll 1$. В пространстве крупных частиц мелкие можно представить как квазироднородную жидкость, которая "смачивает" крупные частицы, и характер "смачиваемости" должен зависеть от z . Найдем связь между глубиной проникновения квазироднородности в область контакта x и параметром z . Из рис. 5.2, а следует, что $x = r_6^0 \sin \varphi$, а

$$\sin \varphi = \sqrt{1 - \cos^2 \varphi} = \sqrt{1 - \left(\frac{r_6^0}{r_6^0 + r_M^0} \right)^2} = \sqrt{1 - (1 - z)^{-2}}.$$

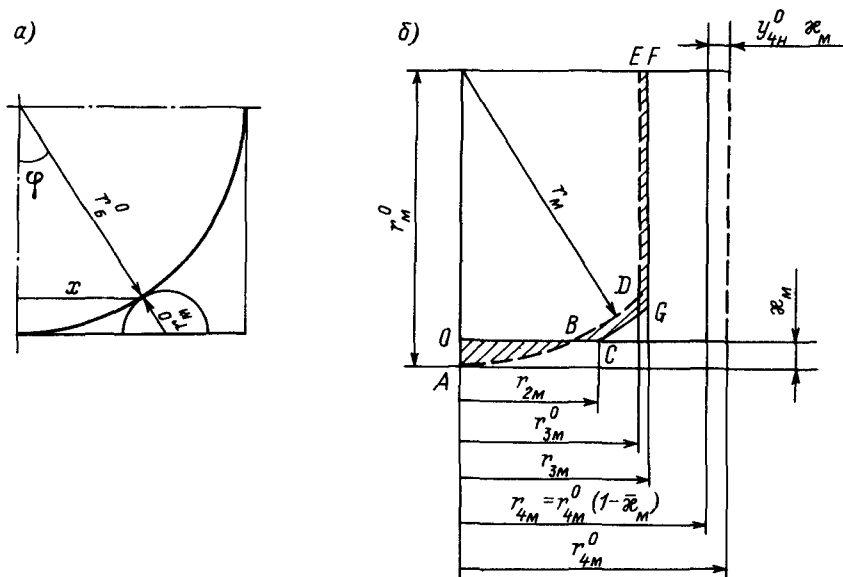


Рис. 5.2. Усредненный элемент полидисперсного зернистого материала до (а) и после (б) связывания

Относительная глубина проникновения

$$y_x = x/r_0^0 = \sqrt{z(2+z)/(1+z)}. \quad (5.1)$$

Пусть некоторый объем V равномерно заполнен большими шарами, а пространство между ними — мелкими частицами (м-пространство). Рассмотрим процесс прессования такой системы, превращающий ее в связанную*. Свяжем изменение структуры с начальной m^0 и конечной m пористостями полидисперсной засыпки и получаемого полидисперсного связанного материала. Вначале рассмотрим м-пространство, для описания свойств которого используем модель усредненного элемента (УЭ). На рис. 5.2, б пунктиром показана форма УЭ в м-пространстве до спекания, а геометрические параметры определяются по формулам (2.30), (2.31), (2.33):

$$y_{3M}^3 = r_{3M}^0/r_M^0 = 2\sqrt{n_M - 1}/n_M; \quad (5.2)$$

$$y_{4M}^0 = r_{4M}^0/r_M^0 = y_{3M}^0/\sqrt[3]{1 - m_M^0}; \quad (5.3)$$

$$n_M = [m_M^0 + 3 + \sqrt{(m_M^0)^2 - 10m_M^0 + 9}]/(2m_M^0). \quad (5.4)$$

*Приведенные ниже выводы выполнены В. И. Маларевым.

В формулах (5.3), (5.4) фигурирует m_M^0 — начальная пористость m -пространства, которая определяется по формуле

$$m_M^0 = \frac{m^0}{1 - m_6^0}, \quad (5.5)$$

где m_6^0 — начальная концентрация крупной фазы.

Если положить, что в m -пространстве имеется естественная кладка частиц (без предварительной утряски, сдвливания и т. д.), то наиболее вероятное значение $m_M^0 = 0,4$, тогда из (5.4) и (5.2)

$$y_{3M}^0 = 0,696; \quad n_M = 7,09. \quad (5.6)$$

Определим геометрические параметры УЭ после связывания. Из рис. 5.2, б видно, что при усадке на величину $\mathfrak{X}_M$ вытесненный объем AOB шарового сегмента (радиуса r_M) должен быть равен объему фигуры $BDEFGC$:

$$V_{AOB} = \frac{1}{2} \left[\frac{\pi \mathfrak{X}_M^2}{3} (3r_M^0 - \mathfrak{X}_M) \right].$$

Фигура $BDEFGC$ представляет собой комбинацию цилиндрических и шаровых фигур; запишем выражение для ее объема и приравняем его к V_{AOB} . Приведем полученное равенство к безразмерному виду, для этого разделим обе части на r_M^0 и обозначим $\bar{\mathfrak{X}}_M = \mathfrak{X}_M/r_M$. В итоге получим кубическое уравнение относительно $R_M = r_M/r_M^0$:

$$\begin{aligned} \frac{\bar{\mathfrak{X}}_M^2}{3} (3 - \bar{\mathfrak{X}}_M) &= \sqrt{1 - (y_{3M}^0)^2} (y_{3M}^0)^2 (R_M^2 - 1) + \\ &+ R_M^2 (R_M - 1) \sqrt{1 - (y_{3M}^0)^2} - \frac{R_M - 1}{6} \sqrt{1 - (y_{3M}^0)^2} \times \\ &\times \left\{ 3 (y_{3M}^0)^2 + 3 - 3 [1 - (y_{3M}^0)^2] R_M^2 + (R_M - 1)^2 [1 - (y_{3M}^0)^2] \right\} + \\ &+ [1 - \bar{\mathfrak{X}}_M - \sqrt{1 - (y_{3M}^0)^2} - (R_M - 1) \sqrt{1 - (y_{3M}^0)^2}] (R_M^2 - 1). \end{aligned}$$

Подставим в это уравнение значение y_{3M}^0 из (5.6):

$$\begin{aligned} -0,249 R_M^3 + (1,718 - \bar{\mathfrak{X}}_M) R_M^2 - 0,718 R_M - 0,753 + \\ + \bar{\mathfrak{X}}^3/3 - \bar{\mathfrak{X}}_M^2 + \bar{\mathfrak{X}}_M = 0. \end{aligned} \quad (5.7)$$

Величины $y_{2M} = r_{2M}/r_M^0$ и $y_{3M} = r_{3M}/r_M^0$ определяются по формулам

$$y_{2M} = \sqrt{R^2 - (1 - \bar{\mathfrak{X}}_M)^2}; \quad y_{3M} = y_{3M}^0 R. \quad (5.8)$$

Выражение, связывающее усадку $\bar{\mathfrak{X}}_M$ с конечной пористостью m_M m -пространства, можно определить по формулам (2.36) и (2.38):

$$m_M = 1 - \left(\frac{1 - \bar{\mathfrak{X}}_{M\max}}{1 - \bar{\mathfrak{X}}_M} \right)^3$$

$$\bar{\varepsilon}_{\text{мmax}} = 1 - \sqrt[3]{1 - m_{\text{м}}^0}, \quad (5.9a)$$

где $\bar{\varepsilon}_{\text{мmax}}$ — максимальная относительная усадка в м-пространстве.

Зависимости $y_{2\text{м}}(m_{\text{м}})$ и $y_{3\text{м}}(m_{\text{м}})$ при $m_{\text{м}}^0 = 0,4$ приведены на рис. 5.3; они построены по формулам (5.7)–(5.9a).

При $m_{\text{м}} = 0,025$ ($\bar{\varepsilon}_{\text{м}} = 0,15$) характер кривых меняется: исчезают сквозные поры, т. е. $y_{4\text{м}} = y_4(1 - \bar{\varepsilon}_{\text{м}})$.

Для крайнего соотношения проводимостей компонентов $\Lambda_{\text{м}2} \ll \Lambda_{\text{м}1}$ можно принять $\nu = 0$ и оценить эффективную проводимость $\Lambda_{\text{эф.м}}$ м-пространства по формуле (2.41):

$$\Lambda_{\text{эф.м}} = \Lambda_{\text{м}1} \frac{y_{2\text{м}} y_{3\text{м}}}{y_{4\text{м}}^2}, \quad (5.9б)$$

где $\Lambda_{\text{м}1}$ — проводимость материала мелкой частицы.

Усредненный элемент б-пространства. Рассмотрим усредненный элемент для больших частиц (б-пространство). В этом масштабе м-пространство является квазиоднородным (при $m = 0$ оно является однородным). Линейную усадку для обоих пространств будем считать одинаковой. Геометрические параметры для УЭ крупных частиц до спекания будут определяться по формулам (5.2)–(5.4) с заменой индекса м на б. При этом также надо учитывать, что начальная пористость $m_{\text{п.б}}^0$ б-пространства определяется по формуле ($m_{\text{м}}^0$ заменяется на $m_{\text{п.б}}^0$)

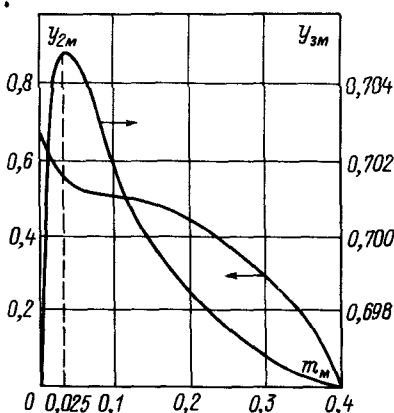
$$m_{\text{п.б}}^0 = 1 - m_{\text{б}}^0. \quad (5.10)$$


Рис. 5.3. Зависимости $y_{2\text{м}}, y_{3\text{м}} = f(m_{\text{м}})$, $m_{\text{м}}^0 = 0,4$

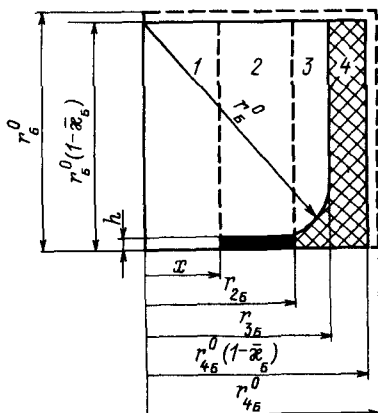


Рис. 5.4. Усредненный элемент б-пространства после спекания

После спекания до беспористого состояния УЭ сократится на $\bar{\alpha}_6 = \alpha_6/r_6^0$ и б-пространство примет вид, показанный на рис. 5.4. Видно, что эффективная площадь контакта между большими частицами определяется глубиной проникновения x мелкой фазы в область контакта (см. рис. 5.2, а и 5.4). Между частицами образуется пленка из спрессованной мелкодисперсной фазы толщиной h . Проведем дробление УЭ адиабатическими плоскостями на четыре части (1-3 — части большой частицы, а 4 — связанная мелкодисперсная фаза); получим четыре параллельно соединенных тепловых сопротивления, которые определяются по формулам

$$R_1 = \frac{(1 - \bar{\alpha}_6) r_6^0}{\pi \sigma_6^2} \quad \Phi = \frac{(1 - \bar{\alpha}_6) r_6^0}{\pi \sigma_6 r_{36}},$$

где σ_6 — электропроводность материала больших частиц; $\Phi = x/r_{36}$ — функция, учитывающая искривление линий тока;

$$R_2 = \frac{(1 - \bar{\alpha}_6) r_6^0 - h}{\pi \sigma_6 (r_{26}^2 - x^2)} - \frac{h}{\pi \sigma_m (r_{26}^2 - x^2)};$$

$$R_3 = \left\{ \frac{2\pi r_6 \sigma_{эф.м}}{A} \left[\sqrt{1 - y_{36}^2} - \sqrt{1 - y_{26}^2} + \frac{1 - \bar{\alpha}_6}{A} \ln B \right] \right\}^{-1};$$

$$B = \frac{(1 - \bar{\alpha}_6) - A \sqrt{1 - y_{36}^2}}{(1 - \bar{\alpha}_6) - A \sqrt{1 - y_{26}^2}}, \quad A = 1 - \sigma_{эф.м}/\sigma_6; \quad (5.11)$$

$$R_4 = \frac{(1 - \bar{\alpha}_6) r_6^0}{\pi \sigma_{эф.м} [(r_{46}^0)^2 (1 - \bar{\alpha}_6)^2 - r_{36}^2]},$$

где σ_m — электропроводность материала мелких частиц; $\sigma_{эф.м}$ — эффективная электропроводность м-пространства.

Тепловое сопротивление УЭ

$$R_{УЭ} = (R_1^{-1} + R_2^{-1} + R_3^{-1} + R_4^{-1})^{-1}. \quad (5.12)$$

Тепловое сопротивление того же объема, заполненного квазиоднородным веществом с проводимостью $\sigma_{УЭ}$,

$$R_{УЭ} = \frac{r_6^0 (1 - \bar{\alpha}_6)}{\pi \sigma_{УЭ} (r_{46}^0)^2 (1 - \bar{\alpha}_6)^2}. \quad (5.13)$$

Приравнявая (5.12), (5.13) и используя (5.11), можно получить выражение для $\sigma_{УЭ}$, которое здесь не приводим из-за громоздкости.

Если $\sigma_{\text{эф.м}} = 0$, то формула для $\sigma_{\text{уэ}}$ упрощается и может быть получена из (2.41) заменой индексов у и радиуса пятна контакта r_2 на x :

$$\sigma_{\text{уэ}} = \sigma_6 \frac{y_x y_{36}}{(y_{46}^0)^2 (1 - \bar{x}_6)^2}; \quad y_x = x/r_6^0. \quad (5.14)$$

Проводимость связанной полидисперсной системы. Определим проводимость бесконечного кластера (БК) из усредненных элементов в б-пространстве. Можно предположить, что наряду с рассматриваемыми элементами, в которых есть прослойка толщиной h (будем называть их УЭ_I — типа I), в системе присутствуют УЭ без прослойки (УЭ_{II} типа II). Необходимо найти зависимость между концентрациями УЭ_I и УЭ_{II} m_I и m_{II} и концентрацией крупной фазы m_6 . Упростим задачу и зададим линейную зависимость между m_{II} и m_6 . При этом можно положить, что в момент образования БК концентрация m_{II} будет равна нулю, поскольку вероятность образования УЭ_{II} будет мала из-за того, что концентрация m_m при этом будет велика и мелкодисперсная фаза будет обволакивать каждую частицу (рис. 5.5, б). Таким образом, при $m_6 = m_{\text{кр}}$ $m_{II} = 0$.

Если $m_6 = 1$, в системе мелкодисперсной фазы нет, и, следовательно, могут образовываться только УЭ типа II, $m_{II} = 1$. Исходя из этого можно построить зависимость

$$m_{II} = \frac{m_6 - m_{\text{кр}}}{1 - m_{\text{кр}}}, \quad m_I + m_{II} = 0. \quad (5.15)$$

Здесь $m_{\text{кр}}$ — концентрация крупной фазы после спекания, при которой образуется БК из крупных частиц; $m_{\text{кр}}$ находится из соотношения

$$m_{\text{кр}} = \frac{m_6^0}{1 - m^0}; \quad \text{при } m_6^0 = 0,15 \quad m_{\text{кр}} = \frac{0,15}{1 - m^0}. \quad (5.16)$$

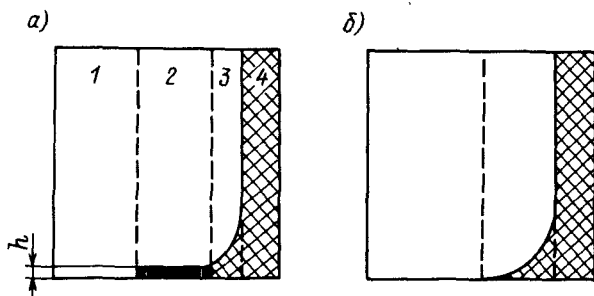


Рис. 5.5. Связанная полидисперсная система из двух типов элементов с прослойкой (а), без прослойки (б)

Считая, что мелкие частицы в m -пространстве образуют хаотическую укладку с $m_m^0 = 0,4$, можно получить $m_{кр} \approx 0,227$.

Величина $1 - m^0$ называется коэффициентом заполнения и обозначается f ; она характеризует долю объема, которую занимают крупные и мелкие частицы во всем объеме.

Запишем (5.16) в виде

$$f m_{кр} = 0,15. \quad (5.17)$$

Эта формула получена в [80] с помощью ЭВМ. Итак, зная начальную m^0 и конечную m пористости, можно определить по формулам (5.15) и (5.16) концентрации $m_{кр}$, m_I , m_{II} . По формуле (5.14) находим $\sigma_I = \sigma_{уэ}$. Проводимость σ_{II} усредненного элемента II типа можно определить по формуле

$$\sigma_{II} = \sigma_6 \frac{\nu 26 \nu 36}{(\nu_{46}^0)^2 (1 - \bar{x}_6)^2}. \quad (5.18)$$

На втором этапе определяем $\sigma_{БК}$ бесконечного кластера, состоящего из усредненных элементов УЭ_I и УЭ_{II}. Для этого используются метод перколяции и соответствующие модели, рассмотренные в § 2.2. Расчетные формулы (2.21)–(2.23) примут вид

$$\frac{\sigma_{БК}}{\sigma_{II}} = \bar{S}_1 + \nu \left[\frac{\bar{\Delta S}}{1 - (1 - \nu) \bar{l}_2} + \frac{2 \bar{S}_3}{1 - (1 - \nu) \bar{l}_1} + \bar{S}_4 \right]; \quad (5.19)$$

$$\nu = \frac{\sigma_I}{\sigma_{II}}; \quad \bar{S}_1 = \left(\frac{m_{II} - 0,15}{1 - 0,15} \right)^{1,6}; \quad \bar{l}_1 = \sqrt{\bar{S}_1}; \quad \bar{l}_2 = \sqrt{\bar{S}_2};$$

$$\bar{S}_3 = 2 \bar{l}_1 (1 - \bar{l}_2); \quad \bar{S}_4 = 1 - \bar{S}_2 - \bar{S}_3.$$

При этом выполняются условия

$$\bar{\Delta S} = \bar{S}_2 - \bar{S}_1; \quad \bar{S}_2 = (0,15)^{2/3}, \text{ если } \bar{S}_2 > \bar{S}_1;$$

$$\bar{\Delta S} = 0; \quad \bar{S}_2 = \bar{S}_1, \text{ если } \bar{S}_2 < \bar{S}_1.$$

Если $m_{II} \geq 0,5$, то индексы I и II в выражении (5.19) меняются местами. Зная $\sigma_{БК}$ и $\sigma_{эф.м}$, на последнем этапе расчета можно определить проводимость всей системы $\sigma_{эф}$. Для этого необходимо определить концентрацию БК в системе после спекания $m_{БК}$. До спекания концентрация БК

$$m_{БК}^0 = \frac{\nu_{БК}^0}{\nu^0} = \frac{m_6^0}{0,6}, \quad (5.20)$$

т. е. при $m_6^0 = 0,6$ все пространство будет заполнено БК из УЭ (считаем, что шары распределены в системе хаотически). После спекания объем системы и объем БК уменьшаются и станут соответственно

$$V = V^0 (1 - \bar{\alpha})^3; \quad V_{\text{БК}} = V_{\text{БК}}^0 (1 - \bar{\alpha}_{\text{БК}})^3. \quad (5.21)$$

Поскольку $m_{\text{БК}} = V_{\text{БК}}/V$, то, используя (5.20) и (5.21), получаем

$$m_{\text{БК}} = \frac{V_{\text{БК}}^0 (1 - \bar{\alpha}_{\text{БК}})^3}{V^0 (1 - \bar{\alpha})^3} = \frac{m_6^0}{0,6} \left(\frac{1 - \bar{\alpha}_{\text{БК}}}{1 - \bar{\alpha}} \right)^3. \quad (5.22)$$

Усадка всей системы $\bar{\alpha}$ находится из выражений (5.9):

$$\bar{\alpha} = 1 - \sqrt[3]{\frac{1 - m^0}{1 - m}}. \quad (5.23)$$

Определим усадку БК $\bar{\alpha}_{\text{БК}}$. Концентрация пор в БК

$$m_{\text{БК}}^0 = 0,4 m_{\text{м}}^0 = 0,4 \frac{m^0}{1 - m_6^0}. \quad (5.24)$$

Формула, связывающая $m_{\text{БК}}^0$ с максимальной усадкой БК $\bar{\alpha}_{\text{БК max}}$, выглядит следующим образом:

$$\bar{\alpha}_{\text{БК max}} = 1 - \sqrt[3]{1 - m_{\text{БК}}^0}. \quad (5.25)$$

Делая допущение о пропорциональности усадки БК и всей системы, можно записать

$$\bar{\alpha}_{\text{БК}} = \bar{\alpha} \frac{\bar{\alpha}_{\text{БК max}}}{\bar{\alpha}_{\text{max}}}, \quad (5.26)$$

где $\bar{\alpha}_{\text{max}} = 1 - \sqrt[3]{1 - m^0}$.

Используя (5.23)–(5.26), получаем

$$\bar{\alpha}_{\text{БК}} = \left(1 - \sqrt[3]{\frac{1 - m^0}{1 - m}} \right) \left(\frac{1 - \sqrt[3]{1 - 0,4 \frac{m^0}{1 - m_6^0}}}{1 - \sqrt[3]{1 - m^0}} \right) \quad (5.27)$$

Если спекание происходит до нулевой пористости, то формула упрощается и

$$\bar{\alpha}_{\text{БК}} = \bar{\alpha}_{\text{БК max}} = 1 - \sqrt[3]{1 - 0,4 \frac{m^0}{1 - m_6^0}}. \quad (5.28)$$

Концентрация крупнодисперсной фазы до спекания m_6^0 может изменяться в пределах от 0 до 0,6. Значение 0,6 соответствует плотной хаотической укладке шаров. Если применять различные методы уплотнения, например, виброутрастку, то можно добиться и более высокого значения, чем 0,6. В этой работе полагаем, что максимальное значение m_6^0 равно 0,6. Если $m_6^0 < 0,6$, то в системе помимо БК из УЭ будет существовать квазиоднородный компонент м-пространства. Проводимость такой системы после спекания рассчитывается с использованием перколяционной модели (5.19), где вместо $\sigma_{БК}$, σ_I , σ_{II} , m_{II} и критической концентрации, равной 0,15, берутся значения $\sigma_{эф}$, $\sigma_{эф.м}$, $\sigma_{БК}$, $m_{БК}$ и $m_{БК.кр}$. Критическое значение концентрации БК $m_{БК.кр}$ найдем из следующих соображений. Представим, что у нас до спекания концентрация крупной фазы в системе равна критической, т. е. 0,15. При этом критическая концентрация БК из УЭ в системе до спекания $m_{БК.кр}^0 = 0,15/0,6 = 0,25$.

После спекания объем системы уменьшился в $(1 - \bar{\alpha}_{\max})^3$ раз, а объем БК – в $(1 - \alpha_{БК})^3$ раз. С учетом этого можно записать

$$m_{БК.кр} = 0,25 \cdot \left(\frac{1 - \bar{\alpha}_{БК}}{1 - \bar{\alpha}_{\max}} \right)^3. \quad (5.29)$$

Если же $m_6^0 = 0,6$, то $\sigma_{эф} = \sigma_{БК}$.

Таким образом, расчет проводимости связанной полидисперсной системы проводится в три этапа. На первом этапе определяется проводимость м-пространства, далее на втором этапе определяется проводимость БК из усредненных элементов в б-пространстве и на заключительном, третьем этапе находится эффективная проводимость всей связанной полидисперсной системы.

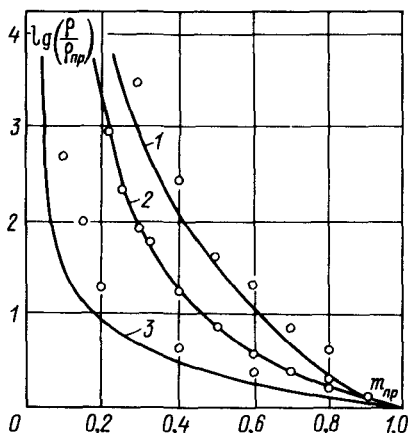
По предложенной схеме была рассчитана зависимость относительного удельного сопротивления $\rho/\rho_{пр}$ от концентрации проводящей фазы $m_{пр}$ для различных z при нулевой конечной пористости материала. На рис. 5.6 в полулогарифмических координатах расчет сопоставлен с результатами эксперимента [10]. Видно, что при одинаковом значении концентраций $m_{пр}$ проводимость возрастает с уменьшением z , так как эффективная площадь контакта между крупными проводящими частицами при прессовании будет зависеть от глубины проникновения мелкодисперсной фазы в область контакта, а последняя определяется значением z .

Для примера определим проводимость спеченной до беспористого состояния системы с $z = 0,0006$, состоящей из больших проводящих и мелких шаров из изолятора, при конечной концентрации частиц крупнодисперсной фазы $m = 0,614$.

Найдем концентрации компонентов до спекания. Предположим, что пористость в м-пространстве $m_M^0 = 0,4$ (хаотическая засыпка шаров). Тогда по формуле (5.5) определим начальную пористость системы

$$m^0 = 0,4(1 - m_6^0),$$

Рис. 5.6. Влияние дисперсности $z = \rho/\rho_{\text{пр}}$ и концентрации проводящей фазы $m_{\text{пр}}$ на удельное сопротивление связанной полидисперсной системы
 1 - $z = 6 \cdot 10^{-4}$; 2 - $z = 7 \cdot 10^{-2}$; 3 - $z = 1,5 \cdot 10^2$; кривые - расчет; точки - эксперимент



а концентрация крупной фазы до спекания

$$m_6^0 = m_6(1 - m^0).$$

Данное выражение можно получить из уравнения

$$m_6 = V_6/(V^0 - V) = V_6^0/(V^0 - V^0)$$

или

$$m_6 = m_6^0/(1 - m^0).$$

Решая систему, получаем $m_6^0 = 0,488$ и $m^0 = 0,205$. Из (5.26) и (5.28) $\bar{\mathcal{E}}_{\text{max}} = 0,074$; $\bar{\mathcal{E}}_{\text{БК}} = 0,056$.

Если бы в УЭ отсутствовала мелкодисперсная фаза, то максимальная усадка была бы

$$\bar{\mathcal{E}}_{\text{max}} = 1 - \sqrt[3]{1 - 0,4} = 0,157,$$

но из-за наличия этой фазы $\bar{\mathcal{E}}_{\text{max}} = 0,056$, что аналогично присутствию некоторой остаточной пористости в УЭ без мелких частиц $m_{\text{м}} = 0,288$, вычисленной по формуле (5.9а). Из графиков на рис. 5.3 определяем $y_{26} = 0,33$, $y_{36} = 0,697$.

Геометрические параметры УЭ определим, используя формулы (5.3) и (5.1): $y_{46} = 0,779$; $y_{\text{х}} = 0,035$.

Определим проводимости УЭ I и II типов по формулам (5.14) и (5.18): $\sigma_{\text{УЭ I}}/\sigma_6 = 0,040$; $\sigma_{\text{УЭ II}}/\sigma_6 = 0,379$. Далее по формуле (5.15) находим $m_{\text{II}} = 0,5$, где $m_{\text{кр}}$ находится по выражению (5.16). Величина m в (5.16) является пористостью в системе, в которой образуется БК из крупных частиц ($m_6^0 = 0,15$).

Мелкие частицы в m -пространстве образуют хаотическую укладку с $m_{\text{м}}^0 = 0,4$, т. е. $m_{\text{кр}} = 0,227$. Так как $m_{\text{II}} = 0,5$, то структура БК из УЭ обоих типов представляет собой структуру с взаимопроникающими компонентами УЭ I и II типов, и поэтому выражение (5.19) значительно упрощается, поскольку (см. § 2.2)

$$\bar{S}_2 = \bar{S}_1 = c^2; \bar{S}_3 = (1 - c)c; \bar{S}_4 = (1 - c)^2, \text{ где } c = \bar{I}_1.$$

В результате

$$\nu = \sigma_{уЭI} / \sigma_{уЭII} = 0,106; \quad c = 0,5;$$

$$\sigma_{БК} / \sigma_6 = (\sigma_{уЭII} / \sigma_6) \{ c^2 + (1 - c)^2 \nu + 2 \nu c (1 - c) / [1 - (1 - \nu) c] \} = 0,141.$$

На последнем этапе расчета определим проводимость всей системы. Для этого найдем $m_{БКс}$ и $m_{БК}$ по формулам (5.29) и (5.22): $m_{БКкр} = 0,265$; $m_{БК} = 0,862$.

Поскольку мелкодисперсная фаза — изолятор, то $\nu = \sigma_M / \sigma_{БК} = 0$, и поэтому, используя формулу (5.19), получаем, что $\sigma_{эф} / \sigma_6 = \sigma_{БК} S_1 / \sigma_k$, т. е.

$$\frac{\sigma_{эф}}{\sigma_6} = \frac{\sigma_{БК}}{\sigma_6} \left(\frac{m_{БК} - m_{БКкр}}{1 - m_{БКкр}} \right)^{1,6} = 0,101.$$

5.3. ПРОВОДИМОСТЬ ЗЕРНИСТЫХ СРЕД В ПРОЦЕССЕ СПЕКАНИЯ

Механизмы спекания. Кинетика спекания зернистых систем является сложным физико-химическим процессом, в котором можно различить три стадии [16].

На начальной стадии (припекание) происходит увеличение площади контакта между частицами, которые еще сохраняют структурную индивидуальность. Припекание частиц не сопровождается усадкой образца, т. е. процесс протекает без сближения центров частиц.

На второй стадии спекания система представляет собой две беспорядочно перемежающиеся фазы — вещество и пустоты; на этой стадии замкнутые поры еще не оформились.

На третьей стадии спекания в системе преимущественно существуют замкнутые поры и уплотнение материала происходит за их счет. Эти стадии четко не ограничены: замкнутые поры могут быть найдены в прессованном материале на ранней стадии, а начальная площадь контакта может сохраняться и на заключительной стадии.

На начальной стадии на процессы переноса теплоты и электричества влияют площади межчастичных контактов. Припекание твердых тел сопровождается переносом вещества в область исходного контакта и образованием около контакта зоны, объем которой со временем возрастает по закону, зависящему от механизма переноса вещества. Если радиус пятна контакта r_1 , а радиус частицы r , то относительный радиус пятна контакта $y_1 = r_1 / r$ можно определить по формуле [16]

$$y_1^n = A \tau, \quad (5.30)$$

где n и A — постоянные, зависящие от механизма припекания частичек зернистой системы; τ — время спекания.

При высоких температурах диффузионная подвижность атомов и упругость паров достаточно велики. Движущей силой роста площади контакта при этом является лапласовское давление Δp , обусловленное кривизной поверхностей:

$$\Delta p = \alpha_{12}(R_1^{-1} + R_2^{-1}), \quad (5.31)$$

где α_{12} — удельная поверхностная энергия на границе фаз; R_1 и R_2 — главные радиусы кривизны поверхностей соприкасающихся частиц.

При этом возможны следующие молекулярные механизмы движения атомов и вакансий [16]:

1. Вязкое течение: из-за направленного перемещения атомов из объема частиц к контактному перешейку увеличивается площадь контакта и на величину ΔL сближаются центры частиц (рис. 5.7, а).

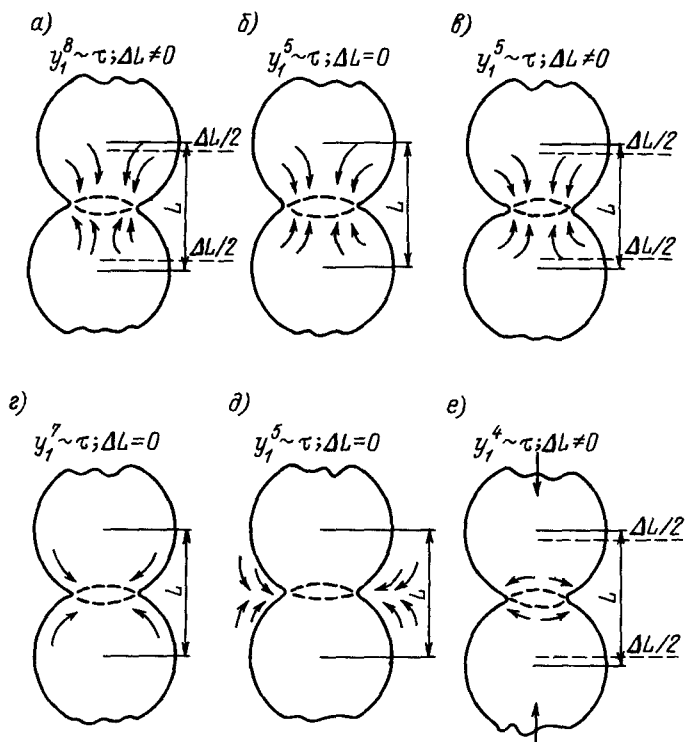


Рис. 5.7. Схема различных механизмов припекания твердых шаров: а — вязкое течение; б — объемная диффузия; в — объемная диффузия со стоком в контакте; г — поверхностная диффузия; д — перенос вещества через газовую фазу; е — прилипание под влиянием прижимающих усилий
 ΔL — изменение расстояния между центрами шаров

2. Объемная диффузия первого рода: вблизи вогнутой поверхности перешейка возникает сток избыточных вакансий; рост площади контакта не сопровождается сближением центров частиц (рис. 5.7, б)

3. Объемная диффузия второго рода: стоком вакансий является граница между частицами; рост площади контакта сопровождается уменьшением расстояния между центрами частиц (рис. 5.7, в).

4. Поверхностная диффузия: вещество переносится в результате диффузии атомов по поверхности от выпуклых ее участков к вогнутому участку поверхности перешейка; сближения центров частиц не наблюдается (рис. 5.7, г).

5. Перенос вещества через газовую фазу: перенос осуществляется за счет разности равновесных давлений пара вблизи вогнутых и выпуклых участков поверхности контактирующих частиц; сближения центров частиц не происходит (рис. 5.7, д).

6. Спекание под давлением: оно может происходить при условии, когда извне приложены силы, вызывающие течение в приконтактной области (рис. 5.7, е).

Кинетика названных процессов описывается уравнением типа (5.30)

Строгое рассмотрение задачи о геометрии контактной области даже в простейших случаях припекания двух однородных сфер или сферы к плоскости сопряжено с большими трудностями, связанными с необходимостью учета перераспределения вещества в зоне контакта.

Анализ механизмов припекания. При рассмотрении различных механизмов припекания зернистых систем будем обращаться к результатам эксперимента, проведенного с огнеупорными зернистыми системами (плавленная шпинель, плавленый оксид иттрия). Изучались образцы свободных зернистых систем в исходном состоянии, после высокотемпературных измерений температуропроводности методом монотонного разогрева, а также после отжига в горне при температуре 1530 °С в течение трех часов [66]. Было обнаружено существенное расхождение в температурных зависимостях по теплопроводности и температуропроводности $\lambda = \lambda(T)$ и $a = a(T)$ при первом и втором нагреве образцов, при последующих нагревах значения этих параметров менялись незначительно. Визуально в обожженных порошках наблюдались образовавшиеся комки частиц, которые легко разрушались пальцами; при этом заметной усадки материала не произошло, а сыпучие материалы практически не изменялись. Следовательно, процесс протекал без сближения центров частиц. Выше было показано, что такие процессы могут происходить благодаря механизму объемной или поверхностной диффузии или переносом вещества через газовую фазу.

Процесс припекания при объемной диффузии подчиняется следующей зависимости [16]:

$$r_1^5 = \frac{20\Omega r^2 \alpha D_V \pi}{k T} \tau, \quad (5.32)$$

где r_1 — радиус контактного перешейка; k — постоянная Больцмана; T — температура; α — удельная поверхностная энергии на границе раздела фаз; Ω — атомный объем диффундирующего вещества; r — радиус частиц; D_V — коэффициент объемной диффузии; τ — время.

Оценим возможность объемного припекания корундовой засыпки МК-16 с размером частиц $r = 1,35 \cdot 10^{-4}$ м при $t \geq 1800^\circ\text{C}$. Приведем значения остальных параметров для корунда: $\Omega = 125 \cdot 10^{-30}$ м³; $\alpha \approx 905 \cdot 10^{-3}$ Дж/м²; $D_V = 10^{-18}$ м²/с; $k = 1,38 \cdot 10^{-23}$ Дж/К. При измерениях температуропроводности в режиме монотонного нагрева высокотемпературный участок измерения ($t \geq 1500^\circ\text{C}$) составляет 10–15 мин (600–1000 с). Оценим с некоторым запасом размер максимального пятна контакта припекшихся зерен:

$$r_1^5 \left| \begin{array}{l} \tau = 10^3 \text{ с} \\ T = 2100 \text{ К} \end{array} \right. = \frac{20 \cdot \pi \cdot 0,905 \cdot 125 \cdot 10^{-30} \cdot 10^{-18} (0,135 \cdot 10^{-3})^2}{1,38 \cdot 10^{-23} \cdot 2,1 \cdot 10^3} \cdot 10^3 =$$

$$= 44,7 \cdot 10^{-31} \text{ м}^5.$$

Следовательно, $r_1 = 1,34 \cdot 10^{-6}$ м, а относительный радиус пятна контакта $y_1 = r_1/r = \frac{1,34 \cdot 10^{-6}}{1,35 \cdot 10^{-4}} = 10^{-2}$, т. е. за время $\tau = 10^3$ с

возрастает на порядок по сравнению с начальным значением, равным 10^{-3} . Такого роста относительного пятна контакта должно оказаться достаточно для объяснения полученных расхождений в значениях теплопроводности при первом и втором нагреве образца. Однако согласно рассмотренному механизму при последующих высокотемпературных нагревах должен наблюдаться дальнейший рост пятна контакта и, следовательно, теплопроводности. Но исследования тепло- и температуропроводности при третьем и последующих нагревах свидетельствуют об их стабильности, что противоречит представлениям о данном механизме припекания.

Анализ механизма припекания, вызванного переносом вещества через газовую фазу, показал, что с его помощью нельзя объяснить увеличение тепло- и температуропроводности при втором высокотемпературном нагреве и сохранение этих значений при третьем и последующих нагревах. Иными словами, этот механизм следует исключить из рассмотрения.

Остановимся далее на процессе припекания, вызванного механизмом самопроизвольной поверхностной диффузии (см. рис. 5.7, з). В области высоких температур существенную роль могут играть при-

поверхностные слои, атомы которых обладают существенно большей подвижностью, чем подвижность атомов в объеме частиц. Увеличение подвижности может быть вызвано различными причинами, например, наличием чужеродных атомов, дефектностью поверхностного слоя и т. п. Если поверхностная диффузия происходит в слое толщиной h_s , то кинетика такого процесса описывается следующим уравнением [16]:

$$r_1^7 = \frac{28 \Omega r^3 \alpha D_s h_s}{k T} \tau \quad (5.33)$$

Для расчетов по формуле (5.33) относительного радиуса пятна контакта y_1 для той же корундовой засыпки необходимо знать значения D_s и h_s . Отношение $D_s/D_V = 10^3 \div 10^5$, т. е. в нашем случае $D_s = 10^{-10} \div 10^{-13}$. Толщина поверхностного слоя (например, для агрегированного вещества примеси) составляет по литературным данным $h_s = 10^{-6} \div 10^{-10}$ м. Оценки для всего интервала значений D_s и h_s привели к следующим результатам: относительный радиус $y_1 = 10^{-2}$, т. е. возрастает на порядок в течение 10–100 с и дальнейший рост сильно замедляется.

Длительность завершения такого процесса в первом приближении удовлетворяет простому эмпирическому соотношению: τ в секундах соответствует r в микрометрах, что корректирует с рассматриваемым случаем. Гипотеза о преобладающей роли механизма поверхностной диффузии была обоснована И. Г. Фединой прямыми качественными экспериментами. В частности, наблюдался процесс припекания частиц огнеупорного материала к полированной пластине (шлифу) из того же материала в условиях, аналогичных принятым при измерении теплофизических свойств. После каждого нагрева проводилось изучение шлифов с помощью электронного микроскопа. На рис. 5.8, а и б показан характер взаимодействия частицы со шлифом при первом (а) и многократных (б) нагревах до 1400–1500 К; видно, что картина практически одинакова. При высокотемпературных нагревах до $T = 2000$ К значительно увеличивается число припекшихся частиц (рис. 5.8, в, г). Следовательно, можно утверждать, что исследования качественно подтверждают гипотезу о преобладающей роли механизма поверхностной диффузии при начальном припекании частиц огнеупорных засыпок при высоких температурах.

Проводимость засыпки с припеканием. В основу положим модель усредненного элемента, рассмотренную в § 2.4, и формулы (2.35), полученные там для зернистой системы. Процесс припекания под воздействием поверхностной диффузии изменяет площадь контакта частиц не только количественно, но и качественно. В модели усредненного элемента из-за значительных микрошероховатостей относительные размеры фактического $y_1 = r_1/r$ и номинального $y_2 = r_2/r$ пятен

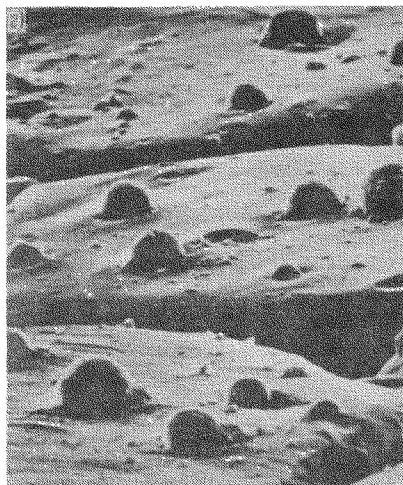
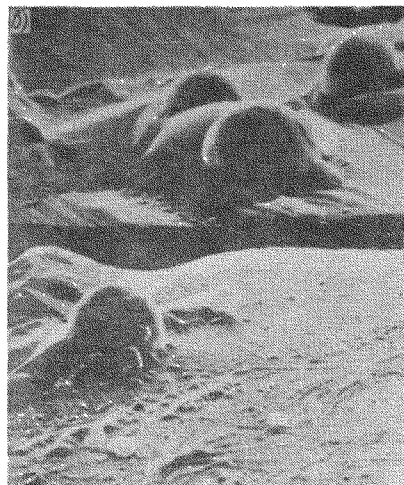
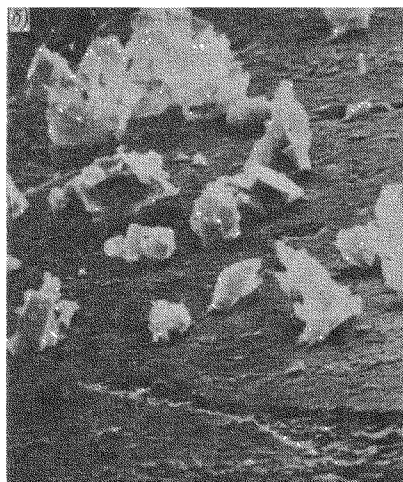
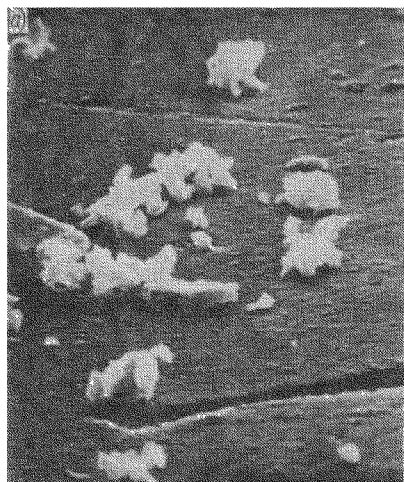


Рис. 5.8. Припекание зерен периклазовой засыпки к периклазовому шлифу: *а* – первый нагрев до 1400–1500 К; *б* – многократный нагрев до 1400–1500 К; *в, з* – высокотемпературный нагрев до 2000–2100 К

контакта могут существенно отличаться. Процесс поверхностной диффузии, припекающий при температурах 1300–1800 °С, приводит к заполнению впадин и выравниванию поверхности зерен в области контакта, т. е. в формулах (2.35) высота микрошероховатостей $h_{ш} = 0$. В результате этого фактическое и номинальное пятна контакта оказы-

ваются близкими, т. е. $y_1 = y_2$. Рост пятна контакта вызывает изменение функции растекания теплового потока в (2.13):

$$\Phi = 0,017 + 0,4y_1.$$

Изменение качества контакта приводит к исчезновению потоков через газовую фазу в зоне номинального пятна контакта, т. е.

$$A = y_2^2 - y_1^2 = 0; \quad Q_3 = A/(1 - B) = 0. \quad (5.34)$$

Так как припекание под влиянием поверхностной диффузии не приводит к сближению центров частиц и усадке материала, остальные геометрические параметры в формулах (2.35) можно оставить без изменения. Для второго высокотемпературного нагрева следует принимать во внимание соотношения (5.34).

Исследования тепло- и температуропроводности огнеупорных засыпок показали зависимость этих свойств от термической предыстории системы, которая наиболее заметно проявляется при умеренных температурах (до 1000 °C). Процессы начального припекания частиц существенным образом зависят от состава материала (наличия примесей зерна), размеров зерен, температуры, длительности высокотемпературной выдержки и т. д. Однако, как показала И. Г. Федина, для огнеупорных зернистых систем с удовлетворительной точностью можно принять

$$\lambda_{II}/\lambda_I = 1,53 \exp(-2,93 \cdot 10^{-4} t), \quad (5.35)$$

где λ_I и λ_{II} — теплопроводности засыпки, измеренные при первом и повторном нагревах, Вт/(м · K); t — температура, °C.

Анализ показал, что отношение λ_{II}/λ_I для изученных огнеупорных засыпок существенным образом зависит от температуры и практически не зависит от состава и размера зерна. В области высоких температур это отношение резко уменьшается и при $t > 1000$ °C остается практически постоянным.

Рассчитаем теплопроводность засыпки монокристаллического корунда МК-16 со средним радиусом зерна $d = 0,27 \cdot 10^{-3}$ м и массой $\rho_H = 2,10 \cdot 10^{-3}$ кг/м³.

Исходными данными для расчета являются λ_1 , λ_r — теплопроводности твердых частиц и газа; ρ_H и ρ_1 — масса засыпки и плотность твердых частиц; характеристики газа c_p/c_v , P_g , Λ_0 ; a — коэффициент аккомодации газовых молекул с веществом частиц; p — давление внешней газовой среды; ϵ — степень черноты частиц. Расчет выполним для $t = 200$ °C (473 K), $p = 10^5$ Па в среде азота.

Тогда $\lambda_1 = 23$ Вт/(м · K); $\lambda_r = 0,036$ Вт/(м · K); $\rho_H = 2,10 \cdot 10^3$ кг/м³; $\rho_{ТВ} = 3,98 \cdot 10^3$ кг/м³; $\epsilon = 0,74$; $d = 0,27 \cdot 10^{-3}$ м; $P_g = 0,7$; $a = 1,0$; $\Lambda_0 = 6,28 \cdot 10^{-8}$ м; $c_p/c_v = 1,4$.

Результаты расчета отдельных величин модели по формулам (2.35) приведены ниже

$$m_2 = 0,472; \quad n = 5,92; \quad B = 0,159 \cdot 10^{-3}; \quad y_2 = 0,17 \cdot 10^{-2}; \quad y_1 = 0,17 \cdot 10^{-3};$$

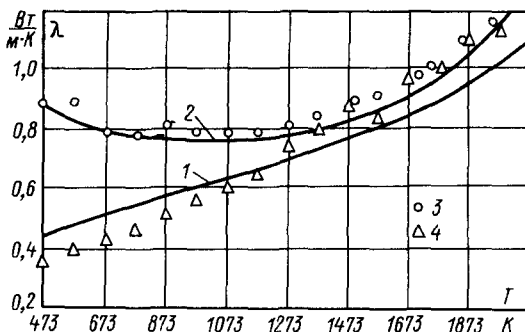


Рис. 5.9. Теплопроводность корундовой засыпки МК-16 в среде азота при давлении 10^5 Па

1, 2 – первый нагрев; 3, 4 – повторные нагревы; 1, 2 – расчет по формулам (2.35), (5.35); 3, 4 – эксперимент

$$y_3 = 0,749; y_4 = 0,927; \lambda_{2\text{п}} = 0,9 \cdot 10^{-3}; \nu = 0,16 \cdot 10^{-2}; \Phi = 0,017;$$

$$\lambda_{\text{мз}} = 0,036; \lambda_{\text{лз}} = 0,857 \cdot 10^{-2}; \nu = 0,196 \cdot 10^{-2}; A = 0,292 \cdot 10^{-5}; F = 0,999; D = 0,662; E = 0,298; Q_1 = 0,173 \cdot 10^{-5}; Q_2 = 1,179;$$

$$Q_3 = 0,292 \cdot 10^{-5}; W = 1,001; Q_4 = 0,165 \cdot 10^{-1}; Q_5 = 0,586 \cdot 10^{-3};$$

$$\lambda = 0,449 \text{ Вт/(м} \cdot \text{К)}.$$

Экспериментально измеренное значение теплопроводности – $0,35 \text{ Вт/(м} \cdot \text{К)}$.

Далее, принимая во внимание формулы (5.34), рассмотрим повторный нагрев засыпки. Пусть при первом высокотемпературном нагреве в течение $\tau = 10^2$ с в области температур $1600\text{--}2100$ К происходит начальное припекание частиц, вызванное механизмом поверхностной самодиффузии. Оценка по формуле (5.33) относительного пятна контакта для этого времени приводит к значению $y_1 = 0,02$. Окончательно теплопроводность засыпки $\lambda \approx 0,875$, эксперимент приводит к значениям $\lambda = 0,89$ (рис. 5.9).

ПРОЦЕССЫ ПЕРЕНОСА В ВОЛОКНИСТЫХ СРЕДАХ

6.1. ПРОВОДИМОСТЬ ВОЛОКНИСТЫХ СРЕД
С ИЗОТРОПНОЙ СТРУКТУРОЙ

Двухкомпонентные системы. Волокнистые материалы составляют отдельный класс неоднородных систем с особенностями структуры — значительной вытянутостью волокон, нитей или прядей (отношение длины к размерам когерентного сечения достигает 400 и более). Волокнистые и выполненные на их основе композиционные системы широко применяются в качестве теплоизоляционных и конструкционных материалов, работающих в широком диапазоне температур от гелиевых до 2500 К.

В конструкционных материалах волокна выполняют роль силового каркаса, обеспечивающего высокие прочностные свойства и возможность деформации в требуемом направлении. Диаметр волокон и прядей меняется в широких пределах от долей микрометров до миллиметров.

Все многообразие волокнистых материалов по характеру структуры можно разделить на три основные группы, а именно: материалы с хаотическим распределением волокон в объеме (вата, войлоки, очесы и т. д.); композиционные материалы, представляющие собой комбинации хаотического и упорядоченного разложения слоев; композиционные материалы с упорядоченным плоским распределением волокон (ткани, маты, сетки, каркасы и т. д.). Возможность использования структуры с взаимопроникающими компонентами для расчета проводимости волокнистых материалов была в шестидесятых годах обоснована Г. Н. Дульневим и Б. Л. Муратовой [22].

На рис. 6.1 представлена упорядоченная пространственная структура волокнистого материала (а), показаны стрелками направления тешовых потоков Q_i в узле (б) и упрощенно изображен узел (в). На рис. 2.4 изображена упорядоченная пространственная решетка из брусьев квадратного сечения и ее элементарная ячейка. Из рис. 6.1 и 2.4 видна последовательность перехода от близкой к реальной упорядоченной структуры к идеализированной элементарной ячейке. Предполагается, что у всех волокон одинаковые материалы, сечения, длина и нет разрывов. Очень важным является переход от модели контакта рис. 6.1, б к модели рис. 6.1, в; площадь контакта между волокнами $S_{\text{кон}}$ мала по сравнению с поперечным сечением волокон $S_{\text{в}}$, т. е. $S_{\text{кон}} \leq 10^{-4} S_{\text{в}}$ [22], поэтому полный поток $Q_{\text{кон}}$, проходящий через контакты волокон 1–2 и 2–3, пренебрежимо мал по сравнению с пото-

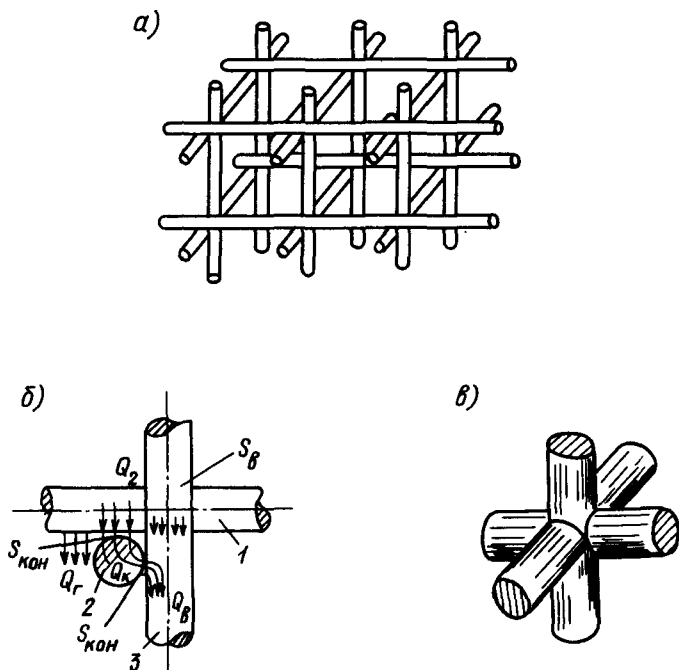


Рис. 6.1. Упорядоченная структура волокнистого материала из цилиндрических брусков: а — пространственная решетка; б — кондуктивный теплообмен в узле решетки; в — идеализированное изображение узла

ком Q_b , проходящим вдоль волокон 3, и потоком через газ-наполнитель Q_r . Как показано в [22], замена цилиндрического бруса квадратным равновеликого сечения не должна существенно повлиять на эффективные свойства переноса системы.

Проводимость системы, представленной на рис. 2.4, описывается формулами (2.7)–(2.10). В дальнейшем будем придерживаться формулы (2.8), полученной для адиабатического дробления элементарной ячейки, а параметр s определять или по формуле (2.10), или из графика на рис. 2.5.

При анализе теплопроводности волокнистых систем ($\Lambda = \lambda$) следует особенно тщательно рассмотреть процессы переноса через газ-наполнитель, которые складываются из молекулярной ($\lambda_{2м}$), конвективной ($\lambda_{2к}$) и лучистой ($\lambda_{2л}$) составляющих: $\lambda_2 = \lambda_{2м} + \lambda_{2к} + \lambda_{2л}$. Эти виды переноса теплоты в порах рассматривались в гл. 3.

Приведем окончательные формулы и комментарии по расчету отдельных параметров. Молекулярная теплопроводность $\lambda_{2м}$ может

быть рассчитана по формуле (3.4), в которой δ – характерный размер поры. Обозначим параметр $\delta = \delta_m$ (м – молекулярный) и приведем различные способы оценки этой величины. Иногда за δ_m принимают среднее расстояние между волокнами. В объемной упорядоченной структуре с взаимопроникающими компонентами расстояние между центрами ближайших волокон в любом из трех ортогональных направлений [22]

$$\delta_m = d/c, \quad (6.1)$$

где параметр c связан с пористостью волокнистого материала m_2 соотношением (2.10), графически представленным на рис. 2.5.

Некоторые авторы предлагают за δ_m принимать математическое ожидание расстояния, которое пробегает молекула газа между двумя последовательными соударениями с элементами каркаса; в частности, для изотропной упорядоченной структуры

$$\delta_m = \frac{3d}{2(1 - m_2)}, \quad (6.2)$$

а для плоской волокнистой системы (маты, ткани)

$$\delta_m = \frac{\pi d}{4(1 - m_2)}. \quad (6.3)$$

Для расчета интенсивности теплообмена, вызванного конвекцией в горизонтальных слоях волокнистых материалов, можно воспользоваться формулами (3.20), а входящие в эти зависимости коэффициент проницаемости k и средний диаметр пор δ_k (k – конвективный) могут быть определены по формулам (3.29), (3.34). В формулах (3.20) фильтрационное число Рэлея Ra^* , как следует из формул (3.17) и (3.18), связано с обычным числом Ra и с теплопроводностью λ^* волокнистого материала, в котором отсутствует конвекция. Оценку λ^* можно выполнить с помощью формул (2.8), в которых молекулярная и лучистая составляющие газа $\lambda_2 = \lambda_{2m} + \lambda_{2л} = \Lambda_2$, теплопроводность материала волокон $\lambda_1 = \Lambda_1$, а $\lambda^* = \Lambda$.

Для расчета лучистой составляющей теплопроводности газового компонента между волокнами $\lambda_{2л}$ можно рассматривать волокнистый материал как сплошную однородную среду, ослабляющую лучистый поток за счет поглощения и рассеяния излучения. Значение лучистой составляющей теплопроводности $\lambda_{2л}$ можно оценить в этом случае по формуле (3.15). Если в этой формуле положить коэффициент преломления газа $n_{пр} \approx 1$, а оптическую толщину слоя принять $\tau = \alpha l > 10$, то $Y = 1$ и формула упрощается:

$$\lambda_{2л} = 0,3(T/100)^3/\beta, \quad (6.4)$$

где β – коэффициент ослабления среды.

Коэффициент ослабления элементарной ячейки для непрозрачных волокон по определению $\beta = S_{\text{осл}} / (S_{\text{эл}} \delta_{\text{л}})$, где $S_{\text{осл}}$ — площадь поверхности той части элементарной ячейки, которая не пропускает лучистый поток, а $S_{\text{эл}}$ — вся площадь сечения элементарной ячейки; $\delta_{\text{л}}$ — среднее расстояние между волокнами.

В [22] приведены расчеты β и получено выражение

$$\beta = 3,8c(2 - c)(1 - m_2)/d. \quad (6.5)$$

Многокомпонентные структуры. Если волокнистый материал состоит из нескольких сортов волокон, т. е. является многокомпонентной системой, то его эффективная теплопроводность может быть вычислена по методам, рассмотренным в § 2.6. Один из них связан с последовательным сведением многокомпонентной системы к бинарной, т. е. несколько раз используется формула (2.8), в которой на первом этапе концентрации определяются по формулам (2.50).

Если проводимости компонент-волокон отличаются менее, чем в два раза, то проще принять, что все волокна имеют средние про-

димости $\lambda_{\Sigma} = \sum_{i=1}^p \lambda_i/p$ и объемную концентрацию $m_{\Sigma} = \sum_{i=1}^p m_i = 1 - m_2$. В этом случае в формуле (2.8) следует принять $\lambda_1 = \lambda_{\Sigma}$; $\nu_{\Sigma} = \lambda_{\Gamma}/\lambda_{\Sigma}$; $c = c_{\Sigma} = f(m_2)$.

Теплопроводности волокнистых материалов в условиях разрежения. В работе [22] был обоснован метод расчета теплопроводности волокнистых материалов в условиях разрежения. В этом случае основной перенос теплоты происходит по волокнам, что требует более тщательного анализа этого переноса в местах касания волокон (см. рис. 6.1, б). Расчетная формула имеет вид

$$\frac{\lambda}{\lambda_1} = \left[\frac{0,8}{c^2 + \nu(1 - c)^2 + 2\nu c(1 - c)(\nu c + 1 - c)^{-1}} + \frac{0,2}{c^2 y_1^2 \Phi^{-1} + \nu(1 - c)^2 + 2\nu c(1 - c)(\nu c + 1 - c)} \right]^{-1}. \quad (6.6)$$

В этой формуле параметр Φ — функция растекания — вычисляется по формулам (2.13) или (2.14) или рис. 2.11. Относительное пятно контакта $y_1 = r_1/r$, как и для контакта зерен, оценивается по эмпирическим данным. Например, для стекловаты с диаметром волокна $d = 10$ мкм параметр $y_1 = 3 \cdot 10^{-3}$; для органических волокон $y \approx (2 \div 5) \cdot 10^{-2}$; для металлических волокон $y_1 \approx 2 \cdot 10^{-4}$.

Как показало сопоставление с опытными данными, формула (6.6) правильно предсказывает качественный характер зависимости эффективной теплопроводности от давления газа-наполнителя, пористости,

температуры, размеров волокон и параметров контакта. Количественное совпадение при этом удовлетворительное.

6.2. ПРОВОДИМОСТЬ ТКАНЕВЫХ И КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

Пористость тканевых материалов изменяется обычно от 0,6 (ткани плотного плетения типа брезента) до 0,98 (тонкие сетки), а теплопроводность материала волокон от 0,2 (растительные волокна) до 400 Вт/(м · К) (медные волокна). Большинство тканей, матов, сетей сплетено из нитей или прядей, в свою очередь скрученных из элементарных волокон, число которых в нити колеблется от 50 до 200 штук.

Волокна в нитях расположены, как правило, в плоскости тканевого материала и перпендикулярно потоку носителя. Близкую к структуре реального материала модель предложила Б. Л. Муратова. На рис. 6.2 представлена элементарная ячейка этой модели. Применяя к анализу этой модели рассмотренные в § 2.1 методы, Б. Л. Муратова получила следующую зависимость проводимости тканевых материалов Λ от проводимости волокон Λ_1 и материала пор Λ_2 [22]:

$$\frac{\Lambda}{\Lambda_1} = m_2^2 \nu + \frac{4\nu m_2 (1 - m_2)}{1 + \nu} + (1 - m_2)^2; \quad \nu = \frac{\Lambda_2}{\Lambda_1}. \quad (6.7)$$

При выводе этой формулы предполагалось, что поперечное сечение волокон имеет форму квадрата, а зона контакта волокон — квадрат площадью Δ^2 . На самом деле зона контакта имеет более сложный вид (рис. 6.2, в) и, кроме того, внешнее давление может увеличить площадь контакта. Учет этих факторов позволяет уточнить формулу (6.7):

$$\frac{\Lambda}{\Lambda_1} = m_2^2 \nu + \frac{4\nu m_2 (1 - m_2)}{1 + \nu} + (1 - m_2)^2 [y + (1 - y)^2 \nu^{1/3}]; \quad (6.8)$$

$$y = 1,13 [p_{\text{уд}} (1 - m_2)^{-2} E^{-1}]^{1/3}; \quad \nu = \Lambda_2 / \Lambda_1,$$

где $p_{\text{уд}}$ — удельное давление на материал; E — модуль упругости.

Анализ теплопроводности волокнистых материалов. В [22] показано, что увеличение пористости волокнистого материала вплоть до $m_2 = 0,98$ приводит к уменьшению теплопроводности, а затем начинается существенное ее возрастание. Это объясняется различным влиянием составляющих переноса теплоты по волокнам и через газ в порах. В материалах с большой объемной плотностью ($\rho \geq 100 \text{ кг/м}^3$) основ-

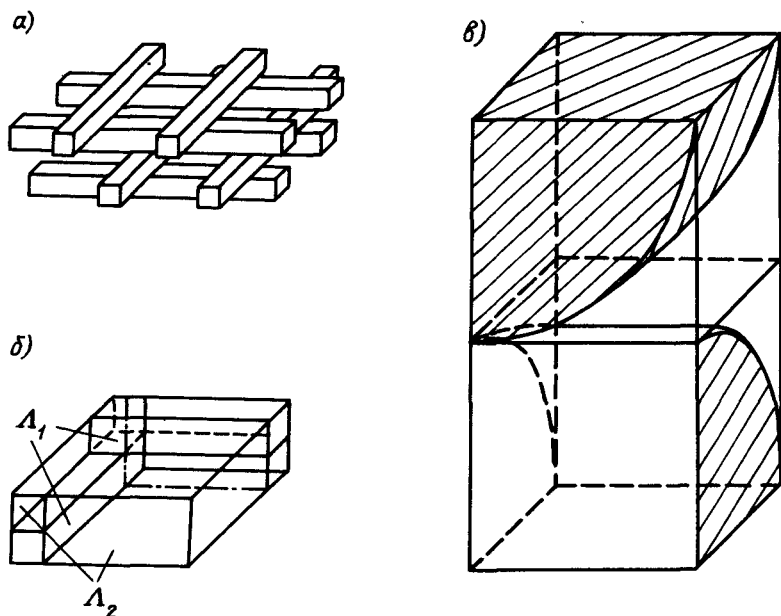


Рис. 6.2. Модель тканевых структур: *а* – упрощенное изображение модели; *б* – элементарная ячейка модели; *в* – контакт цилиндрических брусьев

ная часть потока переносится по волокнам, с уменьшением объемной плотности и с увеличением пористости доля переносимой по волокнам теплоты падает и стремится к нулю при $m_2 \rightarrow 1$. При этом возрастает молекулярная составляющая за счет увеличения размера пор δ_m . Увеличение теплопроводности при пористости $m_2 > 0,98$ вызвано возрастанием лучистого потока, определяющегося совокупным воздействием параметров γ и β .

Увеличение теплопроводности материала волокна приводит к незначительному росту эффективной теплопроводности материала: так, увеличение λ_1 в пять раз увеличивает λ примерно на 20%. Увеличение диаметра волокна в тысячу раз изменяет теплопроводность системы примерно в два раза. Существенное влияние на теплопроводность оказывают высокие температуры. В [22] подробно изучено влияние давления и температуры на теплопроводность волокнистых материалов.

На рис. 6.3 показаны значения теплопроводности и удельного электрического сопротивления волокнистых композиционных материалов, рассчитанные по формуле (6.7), и приведены данные эксперимента; видно хорошее совпадение результатов расчета и опыта.

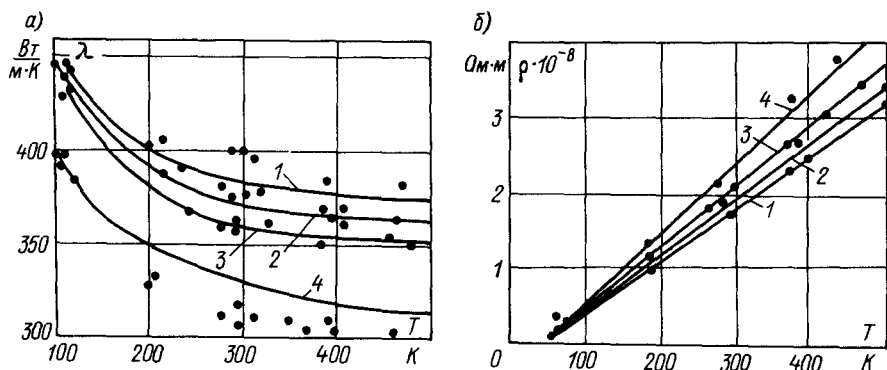


Рис. 6.3. Теплопроводность (а) и удельное электрическое сопротивление (б) композиции из меди, армированной волокнами вольфрама
1–4 – расчет по формуле (6.7) для объемной концентрации вольфрама 0,037; 0,072; 0,12; 0,234, • – эксперимент для тех же условий

Для примера найдем теплопроводность медной сетки с диаметром провода 0,15 мм и пористостью $m_2 = 95\%$ в воздухе при давлении $120 \cdot 10^5$ Па и средней температуре $t = 20^\circ\text{C}$. Толщина слоя сетки 20 мм, перепад температур 5,7 К.

Исходные данные: теплопроводность меди $\lambda_1 = 395 \text{ Вт/(м} \cdot \text{К)}$; модуль упругости меди $E = 12,7 \cdot 10^{10}$ Па; вязкость воздуха $\nu = 15 \cdot 10^{-6} \text{ м}^2/\text{с}$; критерий Прандтля $Pr = 0,66$; коэффициент аккомодации молекул воздуха к меди $a = 0,9$; длина свободного пробега молекул при нормальном давлении $\Lambda_0 = 0,72 \times 10^{-7} \text{ м}$; $c_p/c_v = 1,4$; степень черноты медной проволоки $\epsilon = 1$.

Оценим лучистую составляющую в порах $\lambda_{2л}$ по формуле (6.4): найдем по графикам рис. 2.7 значение c | $m_2 = 0,95 = 0,125$ и по формуле (6.5) – $\beta = 300$, тогда $\lambda_{2л} = 0,020 \text{ Вт/(м} \cdot \text{К)}$.

По формулам (3.4) и (6.3) рассчитываем молекулярную составляющую теплопроводности: $B = 2,65 \cdot 10^{-2}$; $\delta_m = 2,36 \cdot 10^{-3} \text{ м}$; $\lambda_{2м} = 0,032 \text{ Вт/(м} \cdot \text{К)}$.

Теплопроводность поры $\lambda_{л} = \lambda_{эф}$ определим по формуле (3.13): $\lambda_{л} = \lambda_m + \lambda_{л} = 0,051$. Тогда $\nu = \lambda_{л}/\lambda_1 = 1 \cdot 10^{-4}$.

По формуле (6.8) получим пятно контакта между волокнами под действием давления $p_{уд}$ $y = 0,38$ и теплопроводность медной сетки без учета конвекции $\lambda/\lambda_1 = 0,001$.

Оценим влияние конвекции: по формуле (3.33) найдем извилистость пор $\tau = 1,02$, по (3.32) – проницаемость $k = 1,2 \cdot 10^{-7} \text{ м}^2$; по (3.18) рассчитаем критерий Дарси для $L = 20 \cdot 10^{-3} \text{ м}$, получаем $Da = 3,3 \cdot 10^{-4}$.

Фильтрационное число Рэлея по формуле (3.17) $Ra^* = 1827$. Расчет критерия Нуссельта для $Ra^* \approx 1800$ введем по формуле (3.20); $Nu = 10$. Эффективная теплопроводность медной сетки с учетом конвекции

$$\lambda_{эф} = Nu \cdot \lambda^* = 4 \text{ Вт/(м} \cdot \text{К)}.$$

ПРОЦЕССЫ ПЕРЕНОСА В НЕОДНОРОДНЫХ СРЕДАХ ПРИ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДАХ

7.1. ТЕПЛОПРОВОДНОСТЬ ВЛАЖНЫХ ПОРИСТЫХ СРЕД

Краткий обзор методов. При изучении теплопроводности влажных пористых материалов широко применяются методы моделирования, которые учитывают как структуру материала, так и происходящие в них процессы тепло- и массопереноса. Одна из первых попыток моделирования этих процессов была выполнена О. Кришером [39]. В предложенной им модели учтена существенная особенность влажного пористого материала — наличие сухих и увлажненных участков в порах, твердого скелета, а также влияние диффузии пара на перенос теплоты. Действительно, тепловой поток в любом случае проходит через твердые частицы, через поры, заполненные жидкостью и сухим воздухом, а также переносится паровоздушной смесью в порах. Все эти процессы переноса могут осуществляться как параллельно, так и последовательно, что и нашло отражение в структуре модели, состоящей из комбинации участков, ориентированных параллельно (концентрация $1 - a$) и перпендикулярно (концентрация a) общему направлению теплового потока. Заметим, что концентрация a этих участков неизвестна, также является неизвестной величина b поверхности твердого каркаса, смоченной влагой.

Используя известные зависимости для эффективной теплопроводности параллельно и последовательно соединенных слоев, а также определив из эксперимента параметры a и b , О. Кришер предложил метод расчета эффективной теплопроводности влажного материала. Однако модель Кришера весьма отдаленно соответствует геометрической структуре реального пористого материала и содержит неизвестные эмпирические параметры a и b . Дальнейшее развитие этой модели содержится в работе [21], авторы которой моделировали увлажненный материал структурой с взаимопроникающими компонентами, элементарная ячейка которой показана на рис. 2.4, б. Такой подход позволил избавиться от эмпирического параметра a , однако доля увлажненных участков по-прежнему учитывалась с помощью эмпирического параметра b .

В [59] расширен класс материалов, для которых был найден параметр a модели Кришера, приведено большое число экспериментальных данных. В то же время наличие эмпирических параметров накладывало ряд ограничений на использование модели при проведении расче-

тов. Для ряда твердых пористых материалов на основании опытов О. Кришера и других авторов можно предложить следующую зависимость между числом влажных пор b и влагосодержанием ω [70]:

$$b = 1 - \exp(-7\omega). \quad (7.1)$$

В [12] экспериментально показано, что теплопроводность увлажненного материала должна существенно зависеть от характера распределения влаги по объему. Характеристикой смачивания поверхности обычно служит краевой угол смачивания, образованный на границе твердого тела, жидкости и газа. Теплопроводность одного и того же материала с одним и тем же влагосодержанием может в зависимости от распределения влаги в материале отличаться в несколько раз. К сожалению, ни одна из рассмотренных выше моделей не учитывает этого важного фактора.

Модель влажного материала с твердым скелетом. Ниже предлагается дальнейшее развитие предложенной в [21] модели влажного пористого материала, в которой учтено влияние характера распределения влаги на процессы переноса, а также отсутствует необходимость использования эмпирических коэффициентов a и b . В основу положена модель с взаимопроникающими компонентами, содержащая твердый скелет 1, влагу 2 и парогазовую смесь (рис. 7.1). При малых влагосодержаниях ω жидкость распределена в виде отдельных изолированных включений, или изолированных кластеров (рис. 7.1, а), которые с увеличением ω будут расти и при некотором критическом значении влагосодержания $\omega = \omega'$ сольются в один бесконечный кластер (рис. 7.1, б). При дальнейшем увеличении влагосодержания жидкость будет занимать все большую долю порового пространства (рис. 7.1, в) и при значении $\omega = \omega''$ исчезает бесконечный кластер из смеси газа и пара, которая теперь будет распределяться в поровом пространстве в виде изолированных включений (рис. 7.1, г),

Эффективную теплопроводность такой модели рассчитаем, сочетая методы приведения к элементарной ячейке и теории протекания, рассмотренные в § 2.2. При этом анализ процессов тепло- и массопереноса трехкомпонентной системы приведем с помощью предложенного в § 2.6 метода последовательного сведения многокомпонентной системы к бинарной. Для этого на первом этапе определяется эффективная теплопроводность порового пространства, содержащего жидкость и парогазовую смесь; на втором этапе определяется эффективная теплопроводность всего материала.

Итак, представим поровое пространство, содержащее жидкость и парогазовую смесь, как бинарную систему из взаимопроникающих компонентов. Элементарные ячейки такой системы при различных значениях влагосодержания аналогичны представленным на рис. 2.11, если индексами 1 и 2 обозначить компоненты жидкости и парогазовой

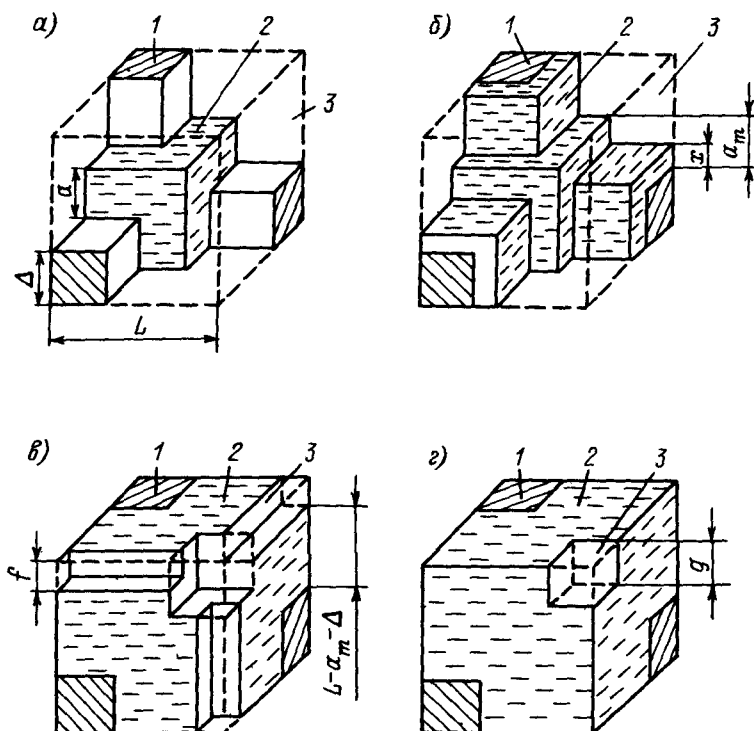


Рис. 7.1. Модель влажных пористых материалов: а - $\omega < \omega'$; б - $\omega' \leq \omega \leq \omega''$; в - $\omega^* \leq \omega \leq \omega''$; г - $\omega'' \leq \omega$
 1 - твердая фаза; 2 - жидкая фаза; 3 - парогазовая фаза

смеси. При влагосодержаниях ($\omega < \omega'$) жидкость сосредоточена в ИК в кубе со стороной l_2 (см. рис. 2.11, а), ее концентрация $\omega = (l_2/L)^3$, а сами ИК находятся друг от друга на расстоянии $l_3 = L - l_2$. При значении влагосодержания $\omega \geq \omega'$ ИК соединяются проводящими связями, поперечное сечение которых $S_1 = l_1^2$ (см. рис. 2.11, б). При этом согласно теории протекания существует предельное значение влагосодержания $\omega < \omega'$, при котором $S_1 = 0$, а при $\omega = \omega'$ образуются первые мостики, т. е. ИК соединяются и переходят в БК. Дальнейший рост ω приводит к увеличению площади поперечного сечения мостика l_1^2 до тех пор, пока не сравняются значения l_1 и l_2 и гетерогенная система не превратится в структуру с взаимопроницаемыми компонентами (см. рис. 2.11, в).

Далее, с увеличением ω начинает уменьшаться площадь поперечного сечения мостиков парогазового компонента $L^2 - l_1^2$ и при концентрации жидкости $\omega = \omega''$ исчезает БК смеси газа и пара. В даль-

нейшем из чисто геометрических построений будет показано, что значения ω' и $1 - \omega''$ в среднем интервале пористости в случае, когда угол смачивания $\vartheta = 0^\circ$, равны приблизительно 0,16. Этот вывод хорошо согласуется с результатами теории протекания (§ 1.3 и 2.2), исходя из которых для двухкомпонентной системы в трехмерном пространстве порог протекания равен 0,15.

Расчет эффективной теплопроводности λ_{12} неоднородной бинарной системы, состоящей из парогазовой смеси и жидкости с теплопроводностью λ_2 и λ_1 , если угол смачивания $\vartheta = 0^\circ$, можно проводить по формулам (2.23), которые перепишем с учетом принятых здесь обозначений:

$$\frac{\lambda_{12}}{\lambda_1} = \bar{S}_1 + \nu \left[\frac{\bar{\Delta S}}{1 - (1 - \nu)\bar{l}_2} + \frac{2\bar{S}_3}{1 - (1 - \nu)\bar{l}_1} + \bar{S}_4 \right], \quad (7.2)$$

где

$$\bar{S}_1 = \begin{cases} \left(\frac{\omega - \omega_c}{1 - \omega_c} \right)^{1,6} & \text{при } \omega \leq 0,5; \\ \left(\frac{\omega_c - \omega}{\omega_c} \right)^{1,6} & \text{при } \omega > 0,5; \end{cases} \quad (7.3)$$

$$\omega_c = \begin{cases} \omega' & \text{при } \omega \leq 0,5; \\ \omega'' & \text{при } \omega > 0,5; \end{cases}$$

$$\bar{l}_1 = \sqrt{\bar{S}_1}; \quad \bar{l}_2 = \sqrt[3]{\omega_c}; \quad \bar{S}_2 = \bar{l}_2^2; \quad \bar{S}_3 = (1 - \bar{l}_2)\bar{l}_1;$$

$$\bar{S}_4 = 1 - \bar{S}_2 - 2\bar{S}_3; \quad \bar{\Delta S} = \bar{S}_2 - \bar{S}_1; \quad \nu = \lambda_2/\lambda_1.$$

Теплопроводность парогазовой смеси $\lambda_2 = \lambda_r + \lambda_{\Pi}$, т. е. равна сумме теплопроводности газа λ_r и теплопроводности пара λ_{Π} , вызванной диффузионным переносом пара в поровом пространстве. Значение λ_{Π} определяется по формуле, полученной для бесконечной щели, ограниченной параллельными плоскостями [39]:

$$\lambda_{\Pi} = \frac{DM}{RT} \frac{p}{p - p_{\Pi}} \frac{dp_{\Pi}}{dT} r, \quad (7.4)$$

где D — коэффициент диффузии пара в воздухе для неограниченного пространства, $\text{м}^2/\text{с}$; M — молекулярная масса, пара, $\text{кг}/\text{моль}$; R — универсальная газовая постоянная, $\text{Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К})$; T — температура пара, К ; p — суммарное давление пара и воздуха, Па ; p_{Π} — парциальное давление пара, Па ; r — теплота парообразования жидкости, $\text{Дж}/\text{кг}$.

В работе [45] показано, что в дисперсных материалах диффузный перенос будет занижен за счет извилистости пор. Там же для некоторых дисперсных материалов приводятся экспериментальные значения коэффициента диффузного сопротивления

$$\mu = D/D_{\text{пор}}, \quad (7.5)$$

равного отношению коэффициента диффузии пара в воздух D к коэффициенту диффузии пара через поровое пространство $D_{\text{пор}}$. В дальнейшем будет рассмотрен метод расчета этого коэффициента и показано, что в зависимости от пористости, структуры и других факторов он изменяется от 2,5 до 10, т. е. диффузионная составляющая теплопроводности уменьшается в μ раз и формула (7.4) приобретает вид

$$\lambda_{\Pi} = \frac{DM}{\mu RT} \frac{p}{p - p_{\Pi}} \frac{dp}{dT} r. \quad (7.6)$$

На втором этапе по одной из формул (2.8) или (2.9) определяется эффективная теплопроводность λ влажного материала, который можно представить в виде структуры с взаимопроникающими компонентами из твердого скелета ($i = 3$) и порового пространства ($i = 1, 2$) (см. рис. 2.10, в). Эффективную теплопроводность бинарной системы с взаимопроникающими компонентами будем определять по формуле типа (2.8)

$$\frac{\lambda}{\lambda_3} = c^2 + \nu(1 - c)^2 + \frac{2\nu(1 - c)c}{1 - c + \nu c}; \quad \nu = \frac{\lambda_{12}}{\lambda_3}. \quad (7.7)$$

Параметр $c = l_1/L$ определяется из решения кубического уравнения (2.10), в котором m — пористость материала.

Такова общая схема расчета теплопроводности влажного материала, для реализации которой необходимо знать критические значения влагосодержания ω' и ω'' , а также коэффициент сопротивления диффузии μ .

Критические значения влагосодержания. Рассмотрим влияние угла смачивания ϑ жидкостью твердого каркаса на пороговые значения влагосодержания ω' и ω'' во влажных пористых материалах. На рис. 7.2 показаны восьмые части элементарной ячейки структуры с взаимопроникающими компонентами при критических значениях влагосодержания $\omega = \omega'$ и $\omega = \omega''$ для углов смачивания $\vartheta = 0^\circ$, 45° и 90° . Влагосодержание связано по определению с объемом жидкости $V_{\text{ж}}$ и пор V_{Π} зависимостью $\omega = V_{\text{ж}}/V_{\Pi}$. Найдем значение ω' для одного из случаев, например $\vartheta = 45^\circ$. Из рис. 7.2, в следует, что $V_{\text{ж}} = 3V_1 + V_2$; $V_1 = 0,5\Delta(L - \Delta)^2$; $V_2 = (L - \Delta)^3/6$. Объем пор $V_{\Pi} = (L - \Delta)^3 + 3\Delta(L - \Delta)^2$. Следовательно, критическое значение влагосодержания для рассматриваемого случая

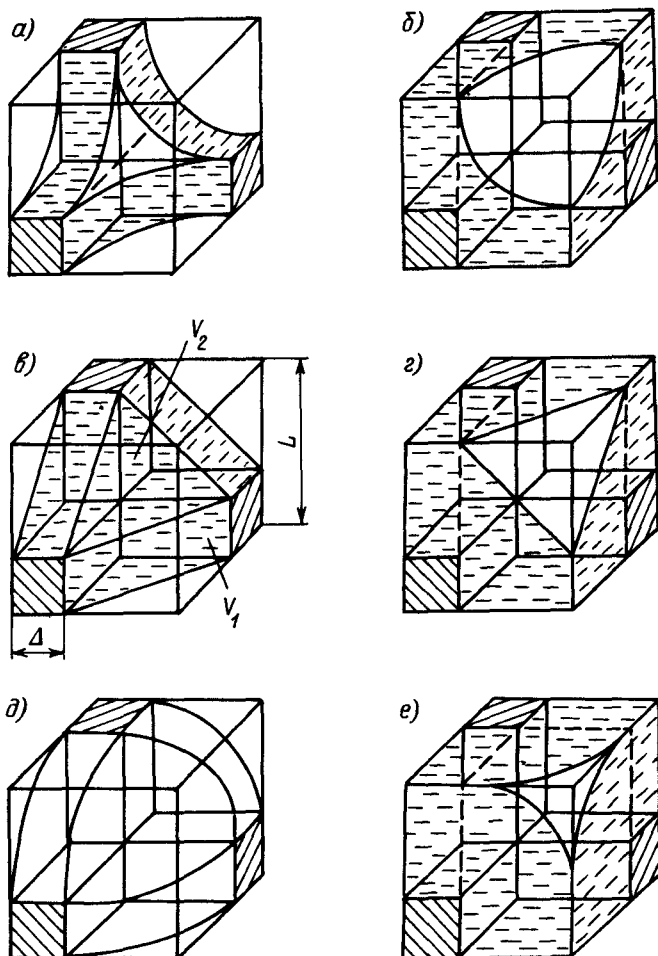


Рис. 7.2. Характер распределения жидкости в структуре каркас-поровое пространство при критических значениях влагосодержания и различных углах смачивания ϑ : а - $\omega \approx 0,16$, $\vartheta = 0^\circ$; б - $\omega' \approx 0,85$, $\vartheta = 0^\circ$; в - $\omega \approx 0,41$, $\vartheta = 45^\circ$; г - $\omega'' \approx 0,96$, $\vartheta = 45^\circ$; д - $\omega' \approx 0,72$, $\vartheta = 90^\circ$; е - $\omega' \approx 0,99$, $\vartheta = 90^\circ$

$$\omega' = \frac{\frac{1}{6}(L - \Delta)^3 + \frac{3}{2}(L - \Delta)^2 \Delta}{(L - \Delta)^2 (L + 2\Delta)} = \frac{1}{6} \frac{1 + 8c}{1 + 2c}; \quad c = \frac{\Delta}{L}. \quad (7.8)$$

Аналогичным образом можно получить значения ω' и ω'' для других углов смачивания. На рис. 7.3, а показаны рассчитанные указан-

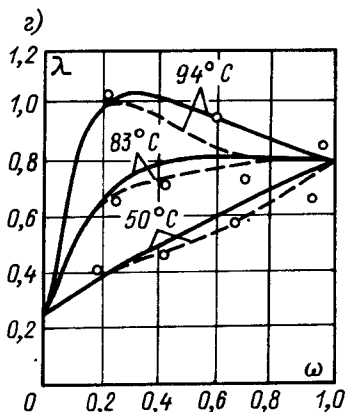
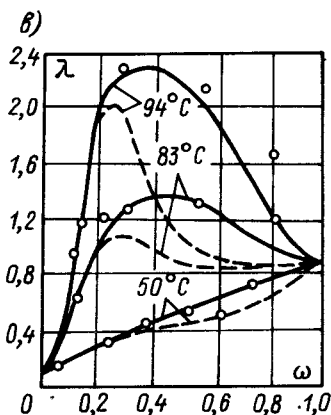
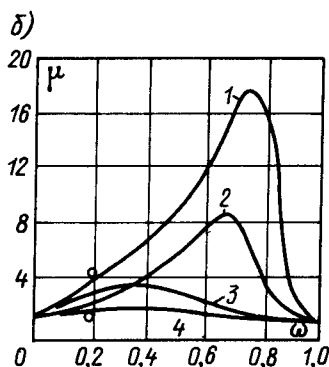
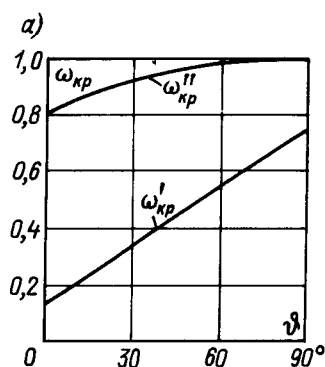


Рис. 7.3. Результаты расчетов и экспериментов для зависимостей: а – критического влагосодержания $\omega_{кр}$ и $\omega_{кр}''$ от угла смачивания; б – коэффициента сопротивления диффузии μ от влагосодержания ω ; в – эффективной теплопроводности λ от влагосодержания ω и температуры для пенобетона; г – то же для пористого стекла
1 – $m = 0,4$, $\vartheta = 90^\circ$; 2 – $m = 0,8$, $\vartheta = 90^\circ$; 3 – $m = 0,4$, $\vartheta = 0^\circ$; 4 – $m = 0,8$, $\vartheta = 0^\circ$. Сплошные и прерывистые линии – расчет для $\vartheta = 0^\circ$ и $\vartheta = 90^\circ$; кружки – экспериментальные данные

ным способом зависимости ω' и ω'' от угла смачивания ϑ в среднем интервале пористости $m = 0,2 \div 0,8$.

7.2. КОЭФФИЦИЕНТ СОПРОТИВЛЕНИЯ ДИФфуЗИИ ПОРИСТЫХ СРЕД

Основные определения. Рассмотрим метод определения коэффициента сопротивления диффузии μ . Для одномерного случая, согласно

закону Фика, поток пара J пропорционален градиенту концентрации dn/dx и площади сечения потока S , т. е.

$$J = D |dn/dx| S.$$

Поток пара сквозь пористое тело $J_{\text{пор}}$ проходит извилистые поры со средним сечением $S_{\text{пор}}$ и длиной l . Закон Фика в этом случае можно выразить зависимостью

$$J_{\text{пор}} = D |dn/dl| S_{\text{пор}} = D\tau^{-1} |dn/dx| S_{\text{пор}}. \quad (7.9)$$

Здесь через τ обозначена извилистость, связанная с толщиной пористого материала L зависимостью $l = \tau L$. Заменяем реальное поровое пространство эффективным прямолинейным поровым каналом длиной L , $\tau = 1$, площадью поперечного сечения S и с некоторым эффективным коэффициентом диффузии пара $D_{\text{пор}}$, т. е.

$$J_{\text{пор}} = D_{\text{пор}} |dn/dx| S. \quad (7.10)$$

Приравняем (7.9) и (7.10) и, преобразуя, получаем

$$\mu = \frac{D}{D_{\text{пор}}} = \tau \frac{S}{S_{\text{пор}}}. \quad (7.11)$$

Эта формула предложена Кришпером для определения μ через извилистость τ и относительную площадь пор $S/S_{\text{пор}}$ [39].

Схема расчета коэффициента μ . Формула (7.10) противоречива, так как при влагосодержаниях $\omega \approx 1$ $S_{\text{пор}} \rightarrow 0$ и, следовательно, $\mu \rightarrow \infty$. Последнее физически не оправдано, так как при больших влагосодержаниях пар будет диффундировать фактически только в пределах парогазового пузыря, находящегося в поровом пространстве, и при этом практически не будет испытывать сопротивления, т. е. $\mu \rightarrow 1$.

Рассмотрим метод расчета коэффициента сопротивления диффузии μ во влажных пористых материалах на основе модели структуры с взаимопроникающими компонентами из твердого каркаса и порового пространства с жидкостью. Будем предполагать, что пар не целиком одинаково диффундирует от места испарения до места конденсации, а часть его может конденсироваться и на более близких участках поры. По аналогии с электрическим сопротивлением введем диффузионное сопротивление R_D канала длиной l и площадью сечения S :

$$R_D = l/(DS). \quad (7.12)$$

Используя (7.11) с учетом (7.12), нетрудно получить выражение

$$\mu = \frac{D}{D_{\text{пор}}} = \frac{\tau l}{l} \frac{S}{S_{\text{пор}}} = \frac{l\tau}{DS_{\text{пор}}} \frac{SD}{l} = \frac{R_{D_{\text{пор}}}}{R_D}. \quad (7.13)$$

Через $R_{D\text{пор}} = l\tau/(DS_{\text{пор}})$ обозначено диффузионное сопротивление пор.

Диффузионное сопротивление. Рассмотрим поровый канал, состоящий из двух последовательно соединенных участков площадью поперечного сечения S_1 и S_2 ($S_1 > S_2$) и длиной l_1 и l_2 (рис. 7.4, а). Проведем адиабатическое дробление канала поверхностями, параллельными направлению диффузионного потока и совпадающими с боковыми поверхностями этих участков. Пар, испаряясь с левой грани, будет диффундировать внутрь канала с площадью поперечного сечения $S_1 - S_2$ на длину l_1 и конденсироваться на противоположной торцевой грани канала. Параллельно пар диффундирует и внутрь другого участка с площадью поперечного сечения S_2 на длину $(l_1 + l_2)$. Диффузионное сопротивление этих участков

$$R_{1D} = \frac{l_1}{D(S_1 - S_2)}; \quad R_{2D} = \frac{l_1 + l_2}{DS_2}. \quad (7.14)$$

Эквивалентная схема соединения сопротивлений показана на рис. 7.4, б. В связи с тем, что размеры пор малы по сравнению с характерными размерами пористых тел и, следовательно, перепад температуры на противоположных участках пор небольшой, что в свою очередь вызывает небольшой перепад парциального давления пара по длине канала, будем считать, что парциальное давление пара изменяется линейно по длине канала. С учетом этого выражение для диффузионного сопротивления всего канала будет иметь вид

$$R_{D\text{пор}} = \left[R_{2D}^{-1} + R_{1D}^{-1} \frac{l_1}{l_1 + l_2} \right]^{-1}.$$

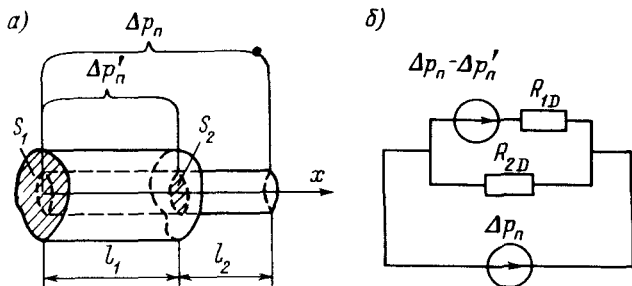


Рис. 7.4. Поровый канал с двумя участками конденсации: а — схематическое изображение канала; б — эквивалентная схема

Подставим в формулу (7.14) диффузионное сопротивление порового пространства между участком испарения и первым участком конденсации $R_D = l_1 / (DS_1)$.

Для порового канала, состоящего из трех участков, диффузионное сопротивление определяется аналогичным образом:

$$\left. \begin{aligned} R_{D\text{пор}} &= \left[R_{3D}^{-1} + R_{2D}^{-1} \frac{l_1 + l_2 + l_3}{l_1 + l_2} + R_{1D}^{-1} \frac{l_1 + l_2 + l_3}{l_1} \right]^{-1}; \\ R_{1D} &= \frac{l_1}{(S_1 - S_2)D}; \quad R_{2D} = \frac{l_1 + l_2}{(S_2 - S_3)D}; \quad R_{3D} = \frac{l_1 + l_2 + l_3}{(S_2 - S_3)D}, \end{aligned} \right\} (7.15)$$

где l_1, l_2, l_3 — длины участков; S_1, S_2, S_3 — площади поперечных сечений участков.

Соответственно, коэффициент сопротивления диффузии

$$\mu = \frac{R_{D\text{пор}}}{R_D} = R_D^{-1} \left(R_{3D}^{-1} + R_{2D}^{-1} \frac{l_1 + l_2 + l_3}{l_1 + l_2} + R_{1D}^{-1} \frac{l_1 + l_2 + l_3}{l_1} \right)^{-1} \quad (7.16)$$

Связь коэффициента диффузии с определяющими параметрами. Пользуясь данной методикой, определим μ в зависимости от пористости m , влагосодержания ω и угла смачивания ϑ для модели влажных пористых материалов (см. рис. 7.2). Проведем дробление элементарной ячейки плоскостями, параллельными диффузионному потоку пара. При этом образуется ряд параллельно соединенных поровых каналов площадью поперечного сечения S_i и длиной l_i (i — номер канала).

Значения S_i и l_i для каждого из каналов определяются исходя из размеров элементов структуры модели влажных пористых материалов. Далее, определяя диффузионные сопротивления этих каналов R_{iD} и используя формулы (7.15)–(7.16), находим коэффициент сопротивления диффузии μ как функцию m, ω, ϑ . Определим зависимости между геометрическими параметрами структуры и концентрацией компонентов.

Рассмотрим модель влажного пористого материала при $\omega < \omega'$. Предположим, что жидкость в виде изолированных включений будет находиться в углах упорядоченной решетки. Для простоты будем считать, что жидкость имеет форму, представленную в виде совокупности прямоугольных параллелепипедов высотой a (см. рис. 7.1, а). Установим зависимость между относительным размером $A = a/L$ и влагосодержанием ω . По определению, $V_{\text{ж}} = m\omega L^3$. Выразим объем $V_{\text{ж}}$ через a , т. е. $V_{\text{ж}} = a^3 + 3a^2\Delta$, и найдем из этих выражений зависимость, связывающую ω и A :

$$A^3 + 3A^2\epsilon = m\omega.$$

Решая полученное кубическое уравнение при заданных значениях ω и m , можно определить A . Предположим, что при $\omega > \omega''$ рост объема жидкости в центральной части ячейки прекращается и начинают образовываться жидкостные

прослойки толщиной x вдоль брусев (см. рис. 7.1, б). Значение $B = x/L$ в зависимости от ω и m можно определить из выражения

$$L^3 m (\omega - \omega') = 3x^2 (L - \Delta - a_m) + 6x \Delta (L - \Delta - a_m),$$

где a_m — максимальное значение a , соответствующее влагосодержанию ω' .

Решая данное квадратное уравнение, находим B :

$$B = \sqrt{c^2 + \frac{m(\omega - \omega')}{3(1 - c - A_m)}} - c; \quad A_m = \frac{a_m}{L}.$$

При дальнейшем увеличении ω объем жидкости будет расти, не затрагивая центральную часть ячейки, а только за счет заполнения участков толщиной f между брусками (см. рис. 7.1, в). Объем воздуха, заключенный в поровом пространстве элементарной ячейки, $V_{\text{ж}} = L^3 m (1 - \omega)$ запишем так:

$$L^3 m (1 - \omega) = (L - a_m - \Delta)^3 + 3(\Delta + a_m') f^2.$$

Решая уравнение относительно $F = f/L$, получаем

$$F = \sqrt{\frac{m(1 - \omega) - (1 - A_m - c)^3}{3(c + A_m)}}. \quad (7.17)$$

При влагосодержании $\omega^* = 1 - (1 - A_m - c)^3$ $F/m = 0$. Соответственно, при $\omega > \omega^*$ парогазовая смесь в порах будет находиться в виде изолированных включений. Положим, что эти включения имеют форму куба с длиной ребра $2g$ (см. рис. 7.1, з). Значение $G = g/L$ можно определить из уравнения

$$L^3 m (1 - \omega) = g^3. \quad (7.18)$$

Соответственно относительный размер

$$G = \sqrt[3]{m(1 - \omega)}.$$

На рис. 7.3, б показаны расчетные зависимости μ от ω для различных значений пористости и влагосодержания.

На рис. 7.3, в, г представлены зависимости $\lambda = \lambda(\omega, T)$ рассчитанные по предложенной методике на основании формул (7.2), (7.3), (7.6), (7.7) и графиков рис. 7.3, а, б, в широком диапазоне угла смачивания $\vartheta = 0-90^\circ$ и экспериментальные данные для пенобетона при $m \approx 0,8$ (рис. 7.3, в) и пористого стекла при $m \approx 0,4$ (рис. 7.3, г), насыщенных водой, при различной температуре. Показано хорошее совпадение результатов расчета и эксперимента. Как видно из графиков, кривые для $\vartheta = 0$ и 90° для влагосодержания менее 0,2 практически совпадают. При больших значениях ω теплопроводность влажных материалов может существенно зависеть от угла смачивания. Аналогичные результаты для дисперсных материалов были получены авторами работы [12], в которой показано, что в зависимости от ϑ значение теплопроводности может отличаться более, чем в четыре раза. Это объясняется влиянием на λ характера распределения жидкости в поровом пространстве, который в свою очередь определяется углом смачивания ϑ .

Рассчитаем теплопроводность влажного пенобетона ($m = 0,8$) с влагосодержанием $\omega = 0,2$ при $t = 83^\circ\text{C}$, $\vartheta = 0^\circ$.

По формуле (7.6) определим диффузионную составляющую теплопроводности $\lambda_{\text{д}}$ при $T = 356\text{ K}$; из справочных материалов [45] находим

$M = 0,018 \text{ кг/моль}$; $R = 8,31 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)}$; $p = 10^5 \text{ Па}$; $p_{\text{п}} = 0,53 \cdot 10^5 \text{ Па}$;
 $dp_{\text{п}}/dT = 2150 \text{ Па/К}$; $r = 2,30 \cdot 10^6 \text{ Дж/кг}$; $\mu = 2,8 \text{ (рис. 7.3, б)}$;
 $D = 3,5 \cdot 10^{-5} \text{ м}^2/\text{с}$.

В результате получаем $\lambda_{\text{п}} = 0,92 \text{ Вт/(м} \cdot \text{К)}$ с учетом $\lambda_{\text{г}} = 0,03 \text{ Вт/(м} \cdot \text{К)}$;
 $\lambda_1 = \lambda_{\text{п}} + \lambda_{\text{г}} = 0,95$.

Используя формулы (7.2), (7.3), определим эффективную теплопроводность порового пространства λ_{12} [принимая теплопроводность жидкости $\lambda_2 = 0,65 \text{ Вт/(м} \cdot \text{К)}$], тогда $m_2 = \omega = 0,2$; $\nu = \lambda_2/\lambda_1 = 0,68$; теплопроводность парогазовой смеси $\lambda_{12}/\lambda_1 = 0,97$, следовательно $\lambda_{12} = 0,92 \text{ Вт/(м} \cdot \text{К)}$.

На втором этапе расчета, используя формулу (7.7), определим эффективную теплопроводность влажного пористого материала. При этом $\lambda_3 = 2,33 \text{ Вт/(м} \cdot \text{К)}$; $\lambda_{12} = 0,92 \text{ Вт/(м} \cdot \text{К)}$; $m = 0,8$; $\nu = \lambda_{12}/\lambda_3 = 0,39$. Определяем $\lambda/\lambda_3 = 0,48$, следовательно $\lambda = 1,1 \text{ Вт/(м} \cdot \text{К)}$.

Расхождения между расчетными зависимостями и экспериментальными данными лежат в пределах задания исходной информации (20%).

7.3. ТЕПЛОПРОВОДНОСТЬ ВЛАЖНЫХ ЗЕРНИСТЫХ СРЕД

Экспериментальные данные. Анализ экспериментальных результатов по теплопроводности зернистых материалов в зависимости от влагосодержания при комнатных температурах показывает, что данные опытов различных исследователей могут отличаться в несколько раз даже для одних и тех же материалов [12, 21, 39, 45, 59]. Это не может быть объяснено несовершенством методик измерений, отличием минералогического состава песков, с которыми проводили опыты, степенью окатанности зерен и т. д. Такие расхождения обусловлены характером распределения влаги в порах зернистой системы, что было установлено экспериментально для четырех значений краевого угла смачивания, образованного на границе трех сред: твердого тела, жидкости и газа. Краевой угол измерялся на установке, состоящей из увеличивающей оптической системы, в фокус которой помещалась капля жидкости. Капля находилась на подложке из того же материала, что и частицы зернистой системы (кварцевые стекла). Для обезжиренной подложки краевой угол смачивания ϑ был меньше 3° ; угол измеряли на экране установки, где изображение капли получали при 10-кратном увеличении.

В качестве исследуемого материала был использован обычный речной песок с пористостью $m_{\text{п}} \approx 0,36 \div 0,40$ и диаметром частиц $d \approx 0,1 \div 0,2 \text{ мм}$. Чтобы получить равномерное распределение воды по материалу и создать водяные мостики только в местах контакта зерен, песок тщательно промывали, прокачивали и обезжировали. В этом случае поверхность песчинок хорошо смачивалась водой и даже при влажности 0,5–1% влага равномерно распределялась по всему объему

и скапливалась в местах контакта частиц. Это было хорошо заметно при наблюдений в бинокулярный микроскоп с 50-кратным увеличением (рис. 7.5, *а*).

Для получения несмачивающейся жидкостью структуры, в которой вода распределяется в виде отдельных неконтактирующих между собой вкраплений, частицы песка были покрыты тонкой кремнийорганической пленкой толщиной не более нескольких микрометров. Гидрофобную пленку получали, помещая зерна в 10%-ный раствор диметилдихлорсилана в бензине, а затем высушивая их при температуре 120 °С. Одновременно такой же пленкой была покрыта и пластинка из кварцевого стекла для измерения краевого угла смачивания, который оказался равным примерно 150–160 °С. Вода не смачивала зерна, покрытые гидрофобной пленкой, а скапливалась в пустотах крупных пор отдельными неконтактирующими каплями (рис. 7.5, *б*).

Промежуточные структуры были получены следующим методом: поверхность частиц покрывалась пленкой силиконового масла ($\vartheta \approx 30^\circ$) и к ним добавлялось определенное число зерен с гидрофобной кремнийорганической пленкой. Эти структуры имели промежуточное распределение воды, т. е. в них наблюдались и отдельные водяные мостики между частицами, и капли, не соединяющиеся между собой. По мере роста влажности и мостики, и отдельные капли начинали сливаться друг с другом и в пределе образовали двухкомпонентную структуру. Экспериментально получить полностью насыщенный водой песок, частицы которого покрыты гидрофобной пленкой, не удается, так как при механическом перемешивании трудно удалить воздух из песка (воздух защемляется между отдельными зернами). Наибольшее количество воды, которое удалось ввести в систему зерен с кремнийорганической пленкой, достигало 11% всего объема.

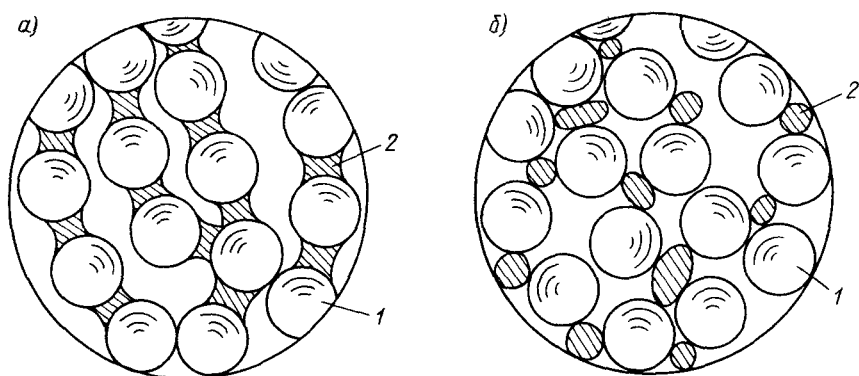


Рис. 7.5. Распределение влаги на сферических частицах: *а* — частицы смачиваются жидкостью; *б* — частицы не смачиваются жидкостью
1 — частицы; 2 — жидкост

При измерении теплопроводности увлажненные образцы помещались в кювету, взвешивались для определения пористости, после чего измерялась теплопроводность. Температура песка не превышала 25°C , поэтому изменением влажности в образце за счет массопереноса во влажном материале можно пренебречь. Песок увлажнялся добавлением определенного количества воды, масса которой измерялась с погрешностью $\pm 0,001$ (1%); погрешность измерения теплопроводности составляла 5%. На рис. 7.6 представлены результаты экспериментальных исследований зависимости теплопроводности песка от влагосодержания для трех случаев: чистый обезжиренный песок ($\vartheta \leq 3^{\circ}$); поверхность частиц слегка покрыта силиконовым маслом ($\vartheta \leq 30^{\circ}$) и часть зерен покрыта гидрофобной пленкой ($\vartheta > 150^{\circ}$). Из рисунка следует, что теплопроводность при одном и том же влагосодержании для разных значений краевого угла смачивания может различаться в четыре раза.

Схема расчета теплопроводности. Пусть жидкость смачивает зерна и в местах их контакта образуются водяные мостики. С ростом влагосодержания площадь этих мостиков увеличивается, пока они не сольются и не заполнят все поровое пространство. Поскольку теплопроводность воды при нормальных условиях почти в 20 раз выше теплопроводности воздуха, то теплопроводность всей системы резко возрастает за счет уменьшения контактного сопротивления.

Если жидкость не смачивает поверхность частиц, то она распределяется отдельными вкраплениями не контактирующих друг с другом капель. В этом случае каркас можно представить как однородный компонент, а воду в нем — в виде неконтактирующих вкраплений. С ростом влагосодержания эффективная теплопроводность зернистой системы при небольших влагосодержаниях растет значительно медленнее, чем в предыдущем случае, поскольку сухой каркас оказывает изолирующее влияние. Лишь при большом влагосодержании, когда жидкости

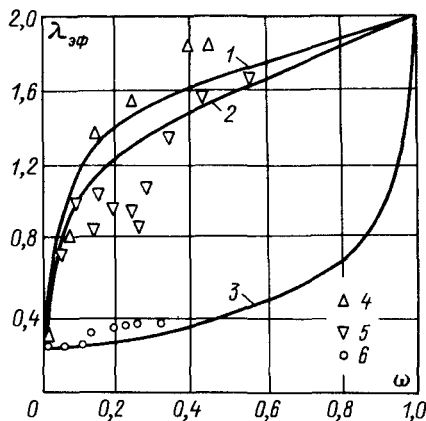


Рис. 7.6. Зависимость эффективной теплопроводности влажного песка от влагосодержания при различных углах смачивания
 1 — $\vartheta = 0^{\circ}$; 2 — $\vartheta = 30^{\circ}$; 3 — $\vartheta = 180^{\circ}$; 4–6 — экспериментальные данные для $\vartheta \leq 3^{\circ}$, $\vartheta \leq 30^{\circ}$ и $\vartheta > 150^{\circ}$

становится так много, что обособленные вначале вкрапления начинают сливаться между собой, теплопроводность системы резко возрастает, и при влагосодержании $\omega = 1$ эффективная теплопроводность уже не зависит от способа увлажнения и равна теплопроводности двухкомпонентной зернистой системы, состоящей из твердых частиц и жидкости, целиком заполняющей поры.

Методика расчета эффективной теплопроводности влажных зернистых систем основана на предположении, что в системе можно выделить каркас из частиц и находящейся в местах контакта частиц влаги (если жидкость смачивает поверхность зерен), либо воздуха (если жидкость не смачивает поверхность зерен). Оставшуюся часть порового пространства, которая в свою очередь может быть либо однофазной, либо двухфазной системой, в совокупности с выделенным каркасом можно рассматривать как структуру с взаимопроникающими компонентами.

Таким образом, на первом этапе расчета определяется теплопроводность каркаса; на втором — теплопроводность оставшейся доли порового пространства; на третьем — эффективная теплопроводность всей системы в целом.

Как показано в § 2.4, процесс переноса теплоты в зернистых материалах можно моделировать в усредненном элементе, состоящем из каркаса I и оставшейся доли порового пространства II (рис. 7.7, а). Геометрические параметры усредненного элемента представлены формулами (2.30) — (2.32).

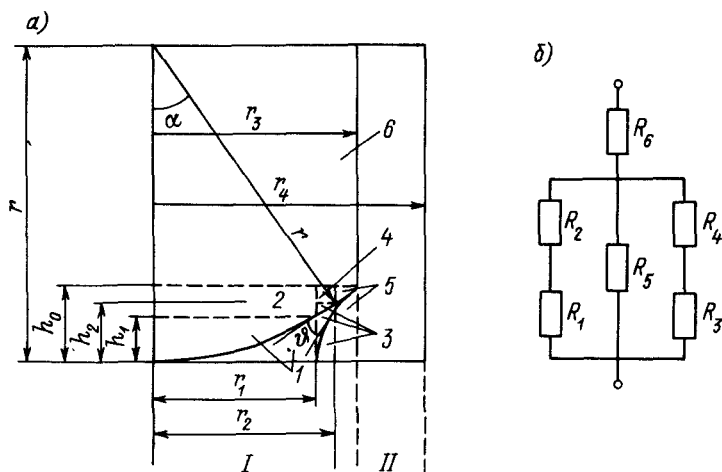


Рис. 7.7. Модель влажной зернистой системы: а — усредненный элемент, состоящий из каркаса I и оставшейся доли порового пространства II; б — эквивалентная схема соединения тепловых сопротивлений каркаса

Теплопроводность каркаса I определяется путем дробления ячейки системой адиабатических и изотермических плоскостей. Эквивалентная схема тепловых сопротивлений приведена на рис. 7.7, б, формулы для определения тепловых сопротивлений R_i приведены в [22]. Сопротивление R_1 области 1, состоящей из доли частицы и манжеты 2,

$$R_1 = \left[\frac{2\lambda_2 \pi r}{1 - \nu_2} \left(D_2 - 1 + W_2 \ln \frac{W_2 - D_2}{W_2 - 1} \right) \right]^{-1}. \quad (7.19)$$

Сопротивления R_2 и R_4 областей 2 и 4, являющихся долями частицы:

$$R_2 = \frac{h_0 - h_1}{\pi \lambda_1 r_1^2}; \quad R_4 = \frac{h_0 - h_2}{\pi \lambda_1 (r_2^2 - r_1^2)}.$$

Сопротивление R_5 области 5 (доли частицы и порового пространства) и сопротивление R_6 (оставшейся доли частицы б) имеют вид

$$R_5 = \left[\frac{2\pi \lambda_3 r}{1 - \nu_3} \left(D_3 - F + W_3 \ln \frac{W_3 - D_3}{W_3 - F} \right) \right]^{-1};$$

$$R_6 = \frac{\sqrt{r^2 - r_3^2}}{\pi \lambda_1 r_3^2}; \quad \nu_2 = \frac{\lambda_2}{\lambda_1}; \quad \nu_3 = \frac{\lambda_3}{\lambda_1}.$$

Здесь приняты обозначения

$$D_2 = \frac{\sqrt{r^2 - r_1^2}}{r}; \quad D_3 = \frac{\sqrt{r_2^2 - r_3^2}}{r}; \quad F = \frac{\sqrt{r^2 - r_2^2}}{r};$$

$$W_2 = \frac{1 - \nu_2 D_2}{1 - \nu_2}; \quad W_3 = \frac{1 - \nu_3 D_3}{1 - \nu_3}; \quad h_0 = r - \sqrt{r^2 - r_3^2}; \quad (7.20)$$

$$h_1 = r - \sqrt{r^2 - r_1^2}; \quad h_2 = r(1 - \cos \alpha);$$

$$r_1 = f - \rho; \quad r_2 = r \sin \alpha, \quad \rho = r \frac{1 - \cos \alpha}{\cos(\alpha + \vartheta)};$$

$$f = r \operatorname{tg}(\alpha + \vartheta)(1 - \cos \alpha) + r \sin \alpha,$$

где ϑ — угол смачивания жидкостью поверхности частицы.

Входящий в последнюю формулу угол α определяется на основании следующих рассуждений.

Запишем выражение для объема жидкости

$$V_{\text{ж}} = V^* - V_{\text{сеч}}; \quad V_{\text{сеч}} = \frac{\pi h_2^2}{3} (3r - h_2);$$

$$V^* = \pi \int_0^{h_2} (f^2 - \sqrt{\rho^2 - x^2})^2 dx =$$

$$= \pi (f^2 + \rho^2) h_2 - \frac{\pi h_2^3}{3} - \pi f \left(h_2 \sqrt{\rho^2 - h_2^2} + \rho^2 \arcsin \frac{h_2}{\rho} \right).$$

С другой стороны, выражение для $V_{\text{ж}}$ имеет вид

$$V_{\text{ж}} = \pi m \omega r_4^2 r.$$

Приравняв оба выражения для $V_{\text{ж}}$ и переходя к безразмерному виду, получаем трансцендентное уравнение, решение которого позволяет найти угол α ,

$$m \omega y_4^2 = (y_x^2 + y_\rho^2) y_h - y_h^3/3 - y_x y_h \sqrt{y_\rho^2 - y_h^2} -$$

$$- y_x y_\rho^2 \arcsin(y_h/y_\rho) - y_h^2 (3 - y_h)/3; \quad (7.21)$$

$$y_h = h_2/r; \quad y_x = f/r; \quad y_\rho = \rho/r; \quad y_4 = r_4/r.$$

Данное уравнение справедливо при $\alpha + \vartheta < 90^\circ$. Если угол смачивания больше, то уравнение для определения α будет выглядеть несколько иначе. В связи с громоздкими выкладками общую методику расчета приведем для случая, если $\alpha + \vartheta < 90^\circ$.

Определим тепловое сопротивление R_3 (рис. 7.8). Разобьем данную область адиабатическими кольцевыми поверхностями, параллельными потоку теплоты. Тепловое сопротивление отдельного слоя толщиной dx представим в виде

$$dR_3 = \frac{l'''}{\lambda_3 dS} + \frac{l''}{\lambda_2 dS} + \frac{l'}{\lambda_1 dS}; \quad dS = 2\pi x dx;$$

$$l' = h_2 - (r - \sqrt{r^2 - x^2}); \quad l'' = r - \sqrt{r^2 - x^2} - \sqrt{\rho^2 - (x - f)^2};$$

$$l''' = \sqrt{\rho^2 - (x - f)^2}.$$

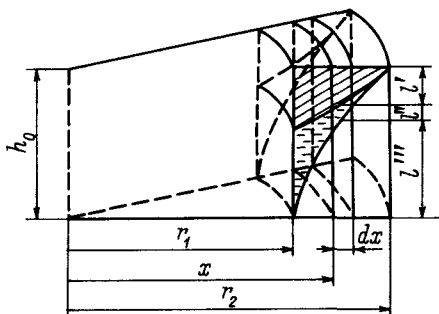


Рис. 7.8. К определению теплового сопротивления

Полное тепловое сопротивление

$$R_3 = \int_{r_1}^{r_2} 2\pi x \left(\frac{h_2 - (r - \sqrt{r^2 - x^2})}{\lambda_1} + \frac{r - \sqrt{r^2 - x^2} - \sqrt{\rho^2 - (x-f)^2}}{\lambda_2} + \frac{\sqrt{\rho^2 - (x-f)^2}}{\lambda_3} \right)^{-1} dx. \quad (7.22)$$

Общее эффективное тепловое сопротивление R каркаса усредненного элемента можно представить следующим образом (см. рис. 7.7, б):

$$R = [(R_1 + R_2)^{-1} + (R_3 + R_4)^{-1} + R_5^{-1}]^{-1} + R_6. \quad (7.23)$$

Общее тепловое сопротивление такого же объема, заполненного однородным веществом с эффективной теплопроводностью λ_k ,

$$R = \frac{r}{\pi \lambda_k r_3^2}.$$

Приравнявая последние выражения для R , получаем теплопроводность каркаса

$$\lambda_k = \frac{r}{\pi r_3^2 R} = \frac{r}{\pi r_3^2 \left\{ [(R_1 + R_2)^{-1} + (R_3 + R_4)^{-1} + R_5^{-1}]^{-1} + R_6 \right\}}. \quad (7.24)$$

На втором этапе расчета определяется теплопроводность порового пространства $\lambda_{\text{пор}}$. Для этого вводится понятие критического влагосодержания ω' , при котором происходит смыкание жидкостных манжет. Оно определяется из (7.21) при условии, что $\alpha = \arcsin y_3$ (при этом $r_2 = r_3$). Это вытекает из основных положений теории усредненного элемента [22].

При $\omega > \omega'$ жидкость начнет заполнять оставшуюся часть порового пространства II вне каркаса. Теплопроводность порового пространства можно определить по формуле (2.8) для взаимопроникающих компонентов, которую перепишем в принятых здесь обозначениях:

$$\lambda_{\text{пор}} = \lambda_2 [c^2 + \nu(1-c)^2 + 2\nu c(1-c)/(\nu c + 1 - c)]; \quad \nu = \lambda_3 / \lambda_2. \quad (7.25)$$

Параметр $c = c(m_3)$ определяется из графика на рис. 2.5, m_3 — концентрация воздуха в поровом пространстве II вне каркаса.

После нахождения $\lambda_{\text{пор}}$ на третьем этапе по формуле (7.25) определяется $\lambda_{\text{эф}}$ всего материала в предположении, что каркас I и поровое пространство II образуют структуру с взаимопроникающими компонентами. В этом случае вместо λ_2 и λ_3 в формулу (7.25) надо под-

ставлять значения λ_K и $\lambda_{\text{пор}}$, а значение c определяется из рис. 2.5, где вместо m_3 подставляется выражение $(y_4^2 - y_3^2)/y_4^2$.

На рис. 7.6 видно достаточно хорошее соответствие экспериментальных данных результатам расчета. При этом надо учитывать, что диффузионная составляющая переноса теплоты паром была пренебрежимо мала, так как температура зернистой системы не превышала 20°C . В заключение необходимо отметить, что иногда угол смачивания ϑ неизвестен, так как он зависит от состояния поверхности, состава жидкости, температуры и других факторов. В этом случае возможно проводить только оценочные расчеты.

Рассчитаем теплопроводность влажного песка ($m = 0,4$) с влагосодержанием $\omega = \omega' = 0,132$ при $t = 20^\circ\text{C}$ и $\vartheta = 0^\circ$.

По формулам (2.30)–(2.32) определим геометрические параметры усредненного элемента: $n = 7,09$; $y_3 = 0,696$; $y_4 = 0,825$.

На первом этапе расчета найдем теплопроводность каркаса I λ_K . Поскольку $\omega = \omega' = 0,132$, то $\alpha = \arcsin y_3 = 0,770$. Используя (7.20) и (7.21), получаем $y_3 = \lg 0,77 = 0,969$; $y_\rho = 0,393$; $y_1 = 0,576$; $y_2 = y_3 = 0,696$; $\bar{h}_1 = h_1/r = 0,183$; $\bar{h}_2 = h_2/r = 0,282$; $\bar{h}_0 = h_0/r = 0,282$.

Теплопроводности компонентов равны следующим значениям:

$$\lambda_1 = 5 \text{ Вт/(м} \cdot \text{К)}; \lambda_2 = 0,65 \text{ Вт/(м} \cdot \text{К)}; \lambda_3 = 0,026 \text{ Вт/(м} \cdot \text{К)}$$

По формулам (7.20) находим

$$\nu_2 = 0,13; \nu_3 = 0,0054; D_2 = 0,817; D_3 = 0,718; F = D_3 = 0,718; W_2 = 1,027.$$

По формулам (7.19) вычисляем сопротивления $\bar{R}_1 = R_1 r = 0,111 \text{ м} \cdot \text{К/Вт}$; $\bar{R}_2 = R_2 r = 0,019 \text{ м} \cdot \text{К/Вт}$. Значение $\bar{R}_3 = R_3 r$ было получено на ЭВМ путем численного интегрирования (7.22) и оно равно $11,4 \text{ м} \cdot \text{К/Вт}$; $\bar{R}_4 = R_4/r = 0$; $\bar{R}_5 = R_5/r \rightarrow \infty$ при $\omega \rightarrow \omega'$; $\bar{R}_6 = R_6/r = 0,094 \text{ м} \cdot \text{К/Вт}$. По формуле (7.23) определим эффективное тепловое сопротивление каркаса усредненного элемента $\bar{R} = R/r$; $R = 0,223 \text{ м} \cdot \text{К/Вт}$.

Теплопроводность каркаса находим из (7.24): $\lambda_K = 2,95 \text{ Вт/(м} \cdot \text{К)}$.

На втором этапе расчета определим теплопроводность оставшейся доли первого порового пространства $\lambda_{\text{пор}}$. Поскольку $\omega = \omega'$, поровое пространство II будет заполнено одним воздухом, поэтому $\lambda_{\text{пор}} = \lambda_3 = 0,026 \text{ Вт/(м} \cdot \text{К)}$. На третьем этапе найдем эффективную теплопроводность всей системы. Для этого определим ν и c в уравнении (7.25): $c = 0,65$; $\nu = 0,0088$; $(y_4^2 - y_3^2)/y_4^2 = 0,288$.

В результате $\lambda_{\text{эф}} = 1,27 \text{ Вт/(м} \cdot \text{К)}$. Экспериментальное значение равно $1,37 \text{ Вт/(м} \cdot \text{К)}$.

7.4. ТЕПЛОПРОВОДНОСТЬ НЕФТЕНОСНЫХ ГРУНТОВ

Наиболее типичными нефтеносными грунтами являются осадочные породы типа песков и песчаников. Песчаники состоят (рис. 7.9) из зерен кварца, полевого шпата и слюды I , сцементированных преимущественно карбонатным и глинистым

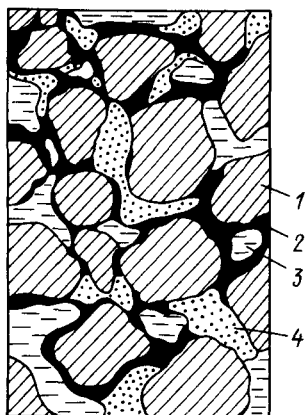


Рис. 7.9. Структура нефтеносного грунта

цементом 2. Зерно совместно с цементом образуют твердый каркас, в порах которого находится жидкость 3 (вода, нефть) и ее пары 4.

В работах [20, 70] модель нефтеносного грунта представлена в виде полидисперсной структуры, состоящей из шаров двух диаметров, связанных между собой пронизанным трещинами цементом, и пор, частично или полностью заполненных жидкостью. При выводе формулы для расчета эффективной теплопроводности системы использовался метод усредненного элемента. Далее было показано, что твердый каркас грунта по теплофизическим свойствам можно считать однородным. В результате модель нефтеносного грунта можно представить в виде структуры с взаимопроницаемыми компонентами каркас – поровое пространство. Расчет теплопроводности грунта проводится по формуле (2.8). Теплопроводность порового пространства находится из соотношения (2.23). Для имитации тепло- и массопереноса в нефтеносных грунтах проводились модельные эксперименты на образцах из пенобетона и пористого стекла, которые насыщались керосином. На рис. 7.10 показаны результаты экспериментов, проводимых при разной температуре.

При проведении расчета для таких систем необходимо учесть следующее обстоятельство. В связи со сложным фракционным составом керосина возникла неопределенность в выборе параметров, характеризующих перенос теплоты посредством диффузии паров керосина. В качестве оценок эффективной теплопроводности сверху и снизу были проведены расчеты для наиболее легко кипящего углеводорода и для углеводорода с самой высокой температурой кипения керосина. Температура кипения керосина лежит в интервале 150–300 °C [48]. Наибольшая часть фракционного состава керосина – предельные углеводороды (алканы). Для расчета были выбраны н-нонан C_9H_{20} ($t_{кип} = 150,8$ °C) и н-гептадекан $C_{17}H_{36}$ ($t_{кип} = 302,6$ °C).

На рис. 7.10 расчетные зависимости для C_9H_{20} показаны для температур 108, 118 и 130 °C. Там же приведены зависимости эффективной теплопроводности для $C_{17}H_{36}$, которые при температурах 108–130 °C сливаются в одну кривую, поскольку диффузионная составляющая для $C_{17}H_{36}$ при таких температурах мала. Каждая из кривых для C_9H_{20} при соответствующей температуре вместе с кривой для $C_{17}H_{36}$ ограничивает область значений эффективной теплопровод-

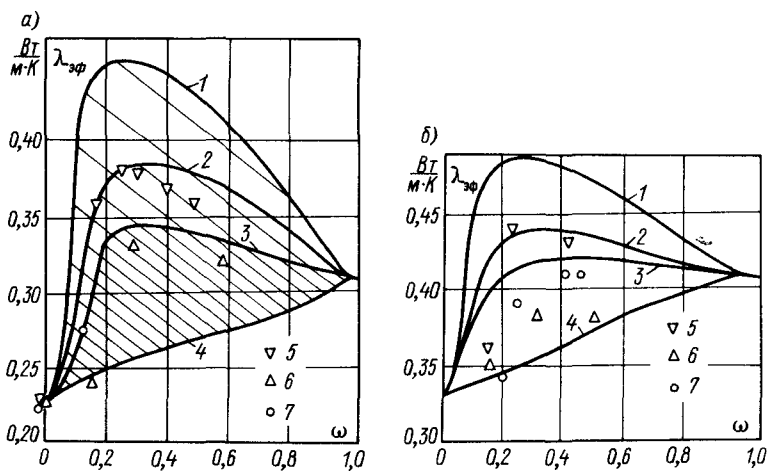


Рис. 7.10. Зависимость теплопроводности пенобетона при $m = 0,8$ (а) и пористого стекла при $m = 0,4$ (б), насыщенных керосином, от влагосодержания 1–3 – расчет для C_9H_{20} при $t = 108, 118, 130$ °С; 4 – расчет для $C_{17}H_{36}$; 5–7 – эксперимент

ности для керосина при данной температуре. Как видно из рисунка, экспериментальные значения находятся внутри заштрихованных областей.

Анализируя результаты эксперимента, необходимо отметить, что эффективная теплопроводность насыщенных керосином образцов пенобетона и стеклянных фильтров при температуре 108 °С оказывается больше, чем при температуре 118 °С. Это связано с тем, что керосин представляет собой многокомпонентную смесь углеводородов различного класса и при температуре выше 108 °С происходит выкипание фракций, температуры кипения которых находятся в интервале 108–118 °С. Эти фракции вносили при температуре 108 °С значительный вклад в перенос теплоты посредством диффузии пара. При более высокой температуре они выкипали, вследствие чего диффузионная составляющая теплопроводности уменьшалась. При дальнейшем повышении температуры может наблюдаться скачкообразный рост эффективной теплопроводности вследствие поэтапного выкипания различных фракций углеводородов в зависимости от их температур кипения.

7.5. ПРОВОДИМОСТЬ СРЕД ПРИ СТРУКТУРНЫХ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДАХ

В технике широкое распространение получили терморезисторы, проводимость которых меняется с температурой благодаря структурному фазовому переходу в материале [78]. Ниже рассматриваются наиболее характерные терморезисторы с фазовыми переходами различного типа: металл – полупроводник в оксиде ванадия VO_2 и сегнето-

электрик — паразлектрик в керамике на основе титанида бария BaTiO_3 .

Структурный фазовый переход происходит в сравнительно узком диапазоне температур $\Delta T = T_H - T_K$, где T_H и T_K — температуры начала и конца фазового перехода. При температурах $T < T_H$ существует однородная по структуре фаза, которая характеризуется удельной электропроводностью σ_1 и температурным коэффициентом электропроводности α_1 . При $T > T_K$ возникает другая однородная по структуре фаза с параметрами σ_2 и α_2 .

Фазовый переход в интервале температур ΔT вызывается разностью химических потенциалов двух фаз. В соответствии с теорией гетерофазных превращений возникновение новой фазы в матрице старой происходит благодаря зародышеобразованию и росту новой фазы [62]. Такого типа структуры рассматривались в § 1.3, а переход от одной фазы к другой представлен на рис. 1.2. Зависимости проводимости σ от концентрации m_i и проводимости фаз σ_i ($i = 1, 2$) рассматривались в гл. 2 на основе теории перколяции и количественно описаны формулами (2.23). Если бы удалось найти и увязать концентрацию m_i фазы i с температурой $\{m_i = m_i(T)\}$, то объединение двух последних функций позволило бы получить зависимость проводимости $\sigma = f(\sigma_i, T)$ температуры в условиях структурного фазового перехода. Такова общая схема решения задачи, а основная трудность при этом связана с количественным описанием процесса возникновения и роста зародышей новой фазы в матрице старой.

Процесс зародышеобразования в подобных системах вызван существованием гетерофазных флуктуаций, а их концентрация пропорциональна запасу внутренней энергии твердого тела. Поэтому зависимость концентрации зародышей новой фазы от температуры принимается подобной зависимости теплоемкости данного твердого тела от температуры. Известно, что энергия активации процесса роста всегда меньше энергии активации процесса зародышеобразования, поэтому после образования зародышей немедленно происходит их рост. Процесс роста приводит к основным изменениям в структуре вещества. Зародышеобразование и рост являются независимыми процессами, порожденными флуктуациями. К росту приводят только те флуктуации, которые возникли вблизи поверхности раздела двух фаз, т. е. вблизи зародышей. При этом вероятность благоприятной пространственной ориентации характеризуется энтропией активации процесса [62].

Следовательно, концентрация зародышей пропорциональна объемной теплоемкости c_V , а концентрация новой фазы, возникшей за счет роста, пропорциональна изменению энтропии ΔS при фазовом переходе. Обозначим объемную концентрацию новой фазы через m_2 и составим зависимость

$$m_2 = \frac{c_V - c_{V_H}}{c_{V_K} - c_{V_H}} \frac{\Delta S - \Delta S_H}{\Delta S_K - \Delta S_H}, \quad (7.26)$$

где индексы n и k относятся к начальному и конечному периоду фазового перехода.

При составлении зависимости (7.26) осуществлена нормировка по области температур $T_n - T_k$, в которой протекает фазовый переход. Первый множитель этой зависимости определяет вероятность процесса зародышеобразования, второй — вероятность процесса роста зародышей новой фазы. Произведение вероятностей этих независимых событий определяет вероятность перехода вещества из одной фазы в другую. Полученное значение вероятности, выраженное в долях, может быть приписано доле объема вещества, перешедшего в новую фазу. Итак, предлагаемая модель основывается на следующем предположении: при структурных фазовых переходах доля объема вещества, перешедшего из одной фазы в другую, равна вероятности образования новой фазы, выраженной в долях.

Рассмотрим теперь связь c_V и ΔS с температурой. В соответствии с выражением Эйнштейна—Нернста—Линденмана

$$c_V = \frac{3}{2} R' \left[\frac{a^2 e^a}{(e^a - 1)^2} + \frac{(a/2)^2 e^{a/2}}{(e^{a/2} - 1)^2} \right]; \quad a = \frac{\Theta}{T}, \quad (7.27)$$

где R' — универсальная газовая постоянная.

Характеристическая температура Θ для вещества определяется выражением

$$\Theta = 134,4 \sqrt{T_s / (M V^{2/3})}, \quad (7.28)$$

где T_s — температура плавления; M — молекулярная масса; V — мольный объем.

Значение ΔS вычисляется из данных о теплоте превращения при фазовом переходе

$$\Delta H = T \Delta S. \quad (7.29)$$

Из уравнений (7.26)–(7.29) можно определить связь концентрации новой фазы m_2 с температурой, а далее с помощью формул (2.23) получить $\sigma = \sigma(m_2)$ и в конечном итоге искомую зависимость $\sigma = f(T)$. Проведем анализ этой зависимости для различных терморезисторов со структурными фазовыми переходами. На рис. 7.11 представлены результаты вычислений (сплошные линии) и экспериментальные данные (точки) зависимости электрического сопротивления R терморезистора, работающего на фазовом переходе металл — полупроводник в оксиде ванадия VO_2 , от температуры. При вычислении $\rho = \sigma^{-1}$ по формуле (2.23) значение концентрации m_c , соответствующее прыжковой проводимости, выбиралось, как это показано в § 1.3, в диапазоне $0,12 \leq m_c \leq 0,18$, что привело к возникновению области изменения сопротивления (заштрихована на рис. 7.11).

Исходные для расчета данные имели следующие значения: проводимости металлического (м) и полупроводникового (д) компонентов

$\sigma_M = 4,65 \text{ Ом}^{-1}$; $\sigma_D = 7,4 \cdot 10^{-3} \text{ Ом}^{-1}$; $V = 36,9 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3$; $M = 83$; $T_S = 1818 \text{ К}$; $\Delta H = 4,3 \text{ Дж/кмоль}$; $T_H = 323 \text{ К}$; $T_K = 348 \text{ К}$ [17].

Из рис. 7.11 следует, что зависимость $R = R(T)$ обладает температурным гистерезисом: при одних и тех же температурах объемные концентрации m_2' и m_2'' металлической фазы при увеличении и уменьшении температуры различны. Появление гистерезиса формально следует из структуры зависимости (7.26). Запишем эту зависимость для прямой и обратной ветвей кривой $R = R(T)$, приняв во внимание, что для этих ветвей меняются местами значения начальной T_H и конечной T_K температур и соответствующих им величин c_V и ΔS . Концентрации фаз m_2' и m_2'' на прямой и обратной ветвях должны вычисляться по формулам

$$m_2' = \frac{c_V - c_{VH}}{c_{VK} - c_{VH}} \frac{\Delta S - \Delta S_H}{\Delta S_K - \Delta S_H}; \quad m_2'' = \frac{c_V - c_{VK}}{c_{VH} - c_{VK}} \frac{\Delta S - \Delta S_K}{\Delta S_H - \Delta S_K}. \quad (7.30)$$

Из (7.30) следует, что $m_2' \neq m_2''$, поэтому функция (7.26) зависит от направления процесса, т. е. при структурных фазовых переходах

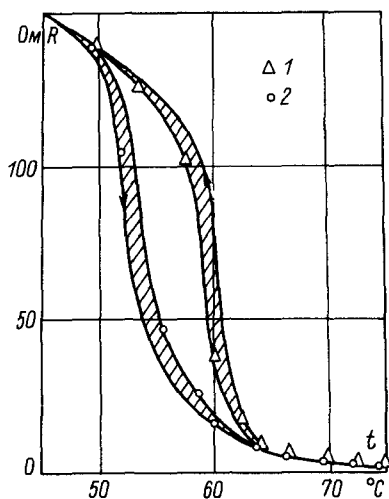


Рис. 7.11. Зависимость электрического сопротивления терморезистора на основе VO_2 от температуры
1 – экспериментальные данные, измеренные при росте температуры; 2 – то же при уменьшении температуры

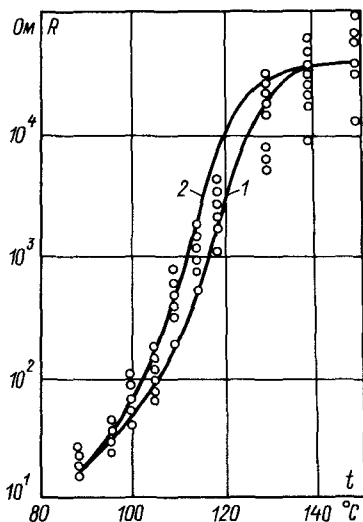


Рис. 7.12. Зависимость электрического сопротивления терморезистора на основе BaTiO_3 от температуры

возможен гистерезис, величина которого определяется теплотой фазового перехода, и в ряде случаев это явление подавляется другими процессами. Например, перколяционные эффекты ($m_c = 0,15 \pm 0,03$) приводят к размыванию прямой и обратной ветвей, которые могут перекрываться, и в этих случаях гистерезис явно не проявляется. Кроме того, возможны и другие физические процессы, подавляющие гистерезис.

Приведенное объяснение хорошо иллюстрируется температурной зависимостью $R = R(T)$ для полупроводниковой керамики на основе титаната бария BaTiO_3 в области фазового перехода сегнетоэлектрик — параэлектрик. При этом переходе замечено аномальное увеличение удельного сопротивления терморезистора.

В ряде работ это явление связывают с процессами, происходящими на границах зерен и доменов в поликристаллическом материале: в структуре керамики на границе контактов зерен возникают двойные электрические слои, определяющие электропроводность материала. Заряды, накапливаемые в двойных электрических слоях, определяют высоту потенциальных барьеров электронов проводимости и зависят от состояния монокристаллов BaTiO_3 , образующих ядра зерен керамики. Ниже температуры фазового перехода BaTiO_3 образует сегнетоэлектрическую фазу, а с повышением температуры BaTiO_3 переходит в параэлектрическую фазу. Этот переход сопровождается возрастанием потенциальных барьеров на границах зерен [56, 62].

Зерно полупроводниковой керамики можно представить в виде ядра из основного материала, окруженного оболочкой с иной проводимостью. В сегнетоэлектрической фазе проводимость керамики определяется проводимостью ядра и прослойки. При фазовом переходе сегнетоэлектрик — параэлектрик происходит резкое увеличение потенциальных барьеров и, следовательно, сопротивления прослойки. Такого рода структуры были рассмотрены в § 2.5 и там же приведен метод расчета проводимости, из которого следует, что основная трудность связана с оценкой сопротивления прослойки, окружающей ядро зерна.

Расчет зависимости $R = R(T)$ для терморезистора на основе BaTiO_3 изложен в [62]. Приведем отдельные исходные данные: $\sigma_M = 4 \times 10^{-2} \text{ Ом}^{-1}$; $\sigma_d = 4 \cdot 10^{-5} \text{ Ом}^{-1}$; $T_s = 1600 \text{ К}$; $\Delta H = 0,15 \text{ Дж/кмоль}$; $T_n = 363 \text{ К}$; $T_K = 423 \text{ К}$. Результаты вычислений показаны на рис. 7.12 сплошными линиями 1 и 2, образующими область, появление которой обусловлено скачком проводимости в диапазоне $0,12 \leq m_{кр} \leq 0,18$, а экспериментальные данные обозначены точками. К этому перколяционному эффекту добавляются рассмотренные выше процессы, связанные с переменной проводимостью прослоек вокруг зерна керамики, что подавляет проявление гистерезиса.

ПРОЦЕССЫ ПЕРЕНОСА В НЕОДНОРОДНЫХ СРЕДАХ ПРИ НАЛОЖЕНИИ ПОЛЕЙ

8.1. МЕТОД ИССЛЕДОВАНИЙ

Как отмечалось в § 1.2, существует большое количество феноменологических законов, описывающих процессы переноса в форме пропорциональности, как, например, закон Фурье о пропорциональности теплового потока градиенту температуры, закон Фика о пропорциональности потока масс градиенту концентрации, закон Ома о пропорциональности электрического тока градиенту потенциала электрического поля, закон Ньютона о пропорциональности силы внутреннего трения градиенту скорости и др. (см. табл. 1.1).

Если два или больше таких явлений протекают одновременно, то они налагаются друг на друга и вызывают появление нового эффекта. Такими эффектами оказываются: термоэлектричество, возникающее от наложения температурных и электрических полей; термодиффузия, возникающая от наложения полей концентраций и температуры; эффект Холла, возникающий от наложения электрических и магнитных полей, и др.

На основании термодинамики необратимых процессов для налагающихся явлений связь между потоком j_i по осям $i = x_1, x_2, x_3$, которые иногда будем обозначать просто 1, 2, 3 (рис. 8.1), и вызывающим его градиентом X_k по оси k имеет вид [4]

$$j_i = \sum_{k=1}^n L_{ik} X_k, \quad (8.1)$$

где L_{ik} — коэффициенты пропорциональности (теплопроводности, диффузии, вязкости, термо-ЭДС, термодиффузии и др.); X_k — обобщенная сила (градиент потенциала).

Аналитическое определение эффективных коэффициентов L_{ik} гетерогенных систем в налагающихся полях привлекло внимание ученых с середины пятидесятых годов. В основном это связано с развитием и применением неоднородных полупроводников и с работами по исследованию плазмы в магнитном поле.

При исследовании эффективных свойств гетерогенных систем в налагающихся полях используются те же модели, что и в теории обобщенной проводимости, в частности, модель с изолированными включениями и модель эффективной среды. Недостатки таких моделей обсуждались в гл. 1, поэтому анализ этих моделей проводить здесь не будем.

Отметим, что определение эффективных свойств неоднородных систем в налагающихся полях без использования наглядной геометрической модели гетерогенной системы становится трудноразрешимой задачей.

В этой главе рассмотрим свойства гетерогенных систем при наложении температурных и электрических полей (термоэлектрические свойства) и при наложении магнитных и электрических полей (эффект Холла) сперва для простейших слоистых систем, а затем для систем с хаотическим распределением компонентов.

В общем виде выражения для потока носителей теплоты q и электричества j при наложении электрического поля E и градиента температур ∇t согласно (8.1) имеют вид

$$j_i = \sigma_{ik} E_k - \sigma_{ik} \alpha_{ik} \nabla t_k; \quad (8.2)$$

$$q_i = \pi_{ik} j_k - \lambda_{ik} \nabla t_k, \quad (8.3)$$

где коэффициенты σ_{ik} , α_{ik} , π_{ik} , λ_{ik} — тензоры коэффициентов электропроводности, термо-ЭДС, Пельтье и теплопроводности.

Уравнение (8.2) для определения $\sigma_{ik} = \rho_{ik}^{-1}$ и α_{ik} удобно переписать относительно электрического поля E в виде

$$E_1 = \rho_{11} j_1 - \rho_{12} j_2 + \alpha_{11} \nabla t_1 + \alpha_{12} \nabla t_2; \quad (8.4)$$

$$E_2 = \rho_{12} j_1 + \rho_{22} j_2 - \alpha_{12} \nabla t_1 + \alpha_{22} \nabla t_2; \quad (8.5)$$

$$E_3 = \rho_{33} j_3 + \alpha_{33} \nabla t_3. \quad (8.6)$$

Здесь индексы показывают, вдоль какой оси направлен данный вектор.

Для тепловых потоков q_i выражение (8.3) можно переписать в виде

$$q_1 = \pi_{11} j_1 + \pi_{12} j_2 - \lambda_{11} \nabla t_1 + \lambda_{12} \nabla t_2; \quad (8.7)$$

$$q_2 = -\pi_{12} j_1 + \pi_{22} j_2 - \lambda_{12} \nabla t_1 + \lambda_{22} \nabla t_2; \quad (8.8)$$

$$q_3 = \pi_{33} j_3 - \lambda_{33} \nabla t_3. \quad (8.9)$$

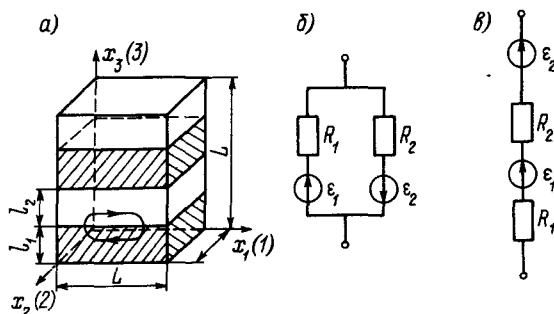


Рис. 8.1. Слоистая структура: а — вид структуры; б — эквивалентная схема при движении потоков параллельно слоям; в — то же перпендикулярно слоям

Для изотропных веществ, т. е. для веществ, свойства которых не зависят от координаты, выполняется $\rho_{ii} = \rho_{jj} = \rho$; $\alpha_{ii} = \alpha_{jj} = \alpha$; $\pi_{ii} = \pi_{jj} = \pi$; $\lambda_{ii} = \lambda_{jj} = \lambda$.

Коэффициенты ρ_{12} , α_{12} , π_{12} , λ_{12} отличны от нуля, если напряженность магнитного поля отлична от нуля ($H \neq 0$). Укажем условия, при которых определяются коэффициенты, входящие в выражения (8.4)–(8.9). Когда $H = 0$, согласно (8.3) получим

$$q = \pi j - \lambda \nabla t; \quad \pi = \alpha T; \quad j = \sigma E - \alpha \sigma \nabla t. \quad (8.10)$$

Последнее из уравнений (8.10) удобно переписать относительно E : $E = \rho j + \alpha \nabla t$; $\rho = \sigma^{-1}$. (8.11)

Итак, коэффициенты переноса ρ , α , λ определяются из следующих условий:

для электрического сопротивления

$$\nabla t = 0; \quad E = \rho j; \quad (8.12)$$

для коэффициента термо-ЭДС α

$$j = 0; \quad E = \alpha \nabla t; \quad (8.13)$$

для теплопроводности λ

$$j = 0; \quad q = -\lambda \nabla t. \quad (8.14)$$

Коэффициент Холла определяется из уравнений (8.4)–(8.6) при соблюдении условий

$$j_1 \neq 0; \quad j_2 = 0; \quad \nabla t = 0; \quad R = E_2 / (j_1 H) = \rho_{12} / H.$$

Из последнего равенства получаем

$$\rho_{12} = R H.$$

Таким образом, удельное электрическое сопротивление изотропного тела в магнитном поле представляет собой тензор вида

$$\rho = \begin{vmatrix} \rho_{11} & \rho_{12} & 0 \\ -\rho_{12} & \rho_{11} & 0 \\ 0 & 0 & \rho_{11} \end{vmatrix}$$

8.2 ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА. СЛОИСТЫЕ СТРУКТУРЫ, ПАРАЛЛЕЛЬНЫЕ ПОТОКУ

Для изучения физических явлений, возникающих в гетерогенной системе при наложении теплового и электрического полей, рассмотрим

простейшие слоистые системы (см. рис. 8.1, а), в которых слои параллельны потокам носителей теплоты и электричества. Определим эффективные значения вдоль слоев $\rho_{\parallel}$, $\alpha_{\parallel}$, $\lambda_{\parallel}$ такой системы (см. рис. 8.1, б). Запишем выражения для средних значений напряженности $\langle E \rangle$, потока носителей электричества $\langle j \rangle$, градиента температур $\langle \nabla t \rangle$ и теплового потока $\langle q \rangle$:

$$\langle E \rangle = \langle E_1 \rangle = \langle E_2 \rangle; \quad (8.15a)$$

$$\langle j \rangle = m_1 \langle j_1 \rangle + m_2 \langle j_2 \rangle; \quad (8.15б)$$

$$\langle \nabla t \rangle = \langle \nabla t_1 \rangle = \langle \nabla t_2 \rangle; \quad (8.15в)$$

$$\langle q \rangle = m_1 \langle q_1 \rangle + m_2 \langle q_2 \rangle. \quad (8.15г)$$

Коэффициент термо-ЭДС $\alpha_{\parallel}$. Перепишем зависимости (8.13):

$$\langle j \rangle = 0; \quad \langle E \rangle = \alpha_{\parallel} \langle \nabla t \rangle. \quad (8.16)$$

Из выражений (8.15) и (8.16) находим

$$m_1 \langle j_1 \rangle = -m_2 \langle j_2 \rangle. \quad (8.17)$$

Из уравнений (8.11) и (8.15) следует, что

$$\rho_1 \langle j_1 \rangle + \alpha_1 \langle \nabla t \rangle = \rho_2 \langle j_2 \rangle + \alpha_2 \langle \nabla t \rangle.$$

Решив последнее уравнение относительно $\langle j_1 \rangle$ и учтя формулу (8.17), получим

$$\langle j_1 \rangle = \frac{(\alpha_2 - \alpha_1) m_2}{m_2 \rho_1 + m_1 \rho_2} \langle \nabla t \rangle. \quad (8.18)$$

Таким образом, при равенстве нулю суммарного тока в системе существуют циркуляционные токи $\langle j_1 \rangle$ и $\langle j_2 \rangle$ при $\langle \nabla t \rangle \neq 0$.

Согласно равенствам (8.11) напряженность электрического поля в образце

$$\langle E \rangle = \rho_1 \langle j_1 \rangle + \alpha_1 \langle \nabla t \rangle. \quad (8.19)$$

Подставив в формулу (8.19) $\langle j_1 \rangle$, из уравнения (8.18) найдем

$$\langle E \rangle = \frac{\alpha_2 m_2 \rho_1 + \alpha_1 m_1 \rho_2}{m_1 \rho_2 + m_2 \rho_1} \langle \nabla t \rangle. \quad (8.20)$$

Сравнив выражения (8.16) и (8.20), получим

$$\alpha_{\parallel} = \frac{\alpha_1 m_1 \rho_2 + \alpha_2 m_2 \rho_1}{m_1 \rho_2 + m_2 \rho_1}. \quad (8.21)$$

Электро- и теплопроводность $\sigma_{\parallel}$ и $\lambda_{\parallel}$. Из уравнений (8.15а и б) с учетом (8.12) определяем $\rho_{\parallel} = \sigma_{\parallel}^{-1}$:

$$\rho_{\parallel} = \frac{\rho_1 \rho_2}{m_1 \rho_2 + m_2 \rho_1}. \quad (8.22)$$

Подставив в формулу (8.15) выражения $\langle q_1 \rangle$ и $\langle q_2 \rangle$ из (8.1), получим

$$\begin{aligned}\langle q \rangle &= m_1 \pi_1 \langle j_1 \rangle + m_2 \pi_2 \langle j_2 \rangle - \langle \lambda \rangle \langle \nabla t \rangle ; \\ \langle \lambda \rangle &= m_1 \lambda_1 + m_2 \lambda_2.\end{aligned}\quad (8.23)$$

Теплопроводность $\lambda_{\parallel}$, так же как и $\alpha_{\parallel}$, определяется из условий (8.13), (8.14), поэтому можно воспользоваться уравнениями (8.17), (8.18) для $\langle j_1 \rangle$ и $\langle j_2 \rangle$. Подставив значения $\langle j_1 \rangle$ и $\langle j_2 \rangle$, из уравнений (8.17), (8.18) в (8.23) находим $\langle q \rangle$:

$$\langle q \rangle = - \left[\frac{(\alpha_1 - \alpha_2)^2 m_1 m_2 T}{m_1 \rho_2 + m_2 \rho_1} + \lambda \right] \langle \nabla t \rangle.$$

С учетом того, что $\langle q \rangle = -\lambda_{\parallel} \langle \nabla t \rangle$, придем к выражению

$$\lambda_{\parallel} = \lambda_0 + \Delta \lambda_{\parallel} = m_1 \lambda_1 + m_2 \lambda_2 + \frac{(\alpha_2 - \alpha_1)^2 m_1 m_2 T}{m_1 \rho_2 + m_2 \rho_1}. \quad (8.24)$$

Третье слагаемое в выражении (8.24) — это добавочная теплопроводность за счет циркуляционных токов. Если материал термоэлектрически однороден, т. е. $\alpha_1 = \alpha_2$, то добавочная теплопроводность равна нулю. Заметим, что третье слагаемое в уравнении (8.24) всегда положительное, так как $(\alpha_2 - \alpha_1)^2 > 0$.

8.3. ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА. СЛОИСТЫЕ СТРУКТУРЫ, ПЕРПЕНДИКУЛЯРНЫЕ ПОТОКУ

Рассмотрим случай, когда потоки q и j направлены перпендикулярно слоям по оси z (рис. 8.1, в). Запишем выражения для средних значений следующих величин:

$$\langle E \rangle = m_1 \langle E_1 \rangle + m_2 \langle E_2 \rangle ; \quad (8.25a)$$

$$\langle j \rangle = \langle j_1 \rangle = \langle j_2 \rangle ; \quad (8.25б)$$

$$\langle \nabla t \rangle = m_1 \langle \nabla t_1 \rangle + m_2 \langle \nabla t_2 \rangle ; \quad (8.25в)$$

$$\langle q \rangle = \langle q_1 \rangle = \langle q_2 \rangle. \quad (8.25г)$$

Из выражений (8.11), (8.13) и (8.25а и б) получаем

$$\langle E \rangle = m_1 \alpha_1 \langle \nabla t_1 \rangle + m_2 \alpha_2 \langle \nabla t_2 \rangle ; \quad (8.26)$$

$$\alpha_{\perp} = m_1 \alpha_1 \frac{\langle \nabla t \rangle \langle \nabla t_1 \rangle}{\langle \nabla t \rangle^2} + m_2 \alpha_2 \frac{\langle \nabla t \rangle \langle \nabla t_2 \rangle}{\langle \nabla t \rangle^2}.$$

Из равенства (8.25г) следует, что

$$\lambda_1 \langle \nabla t_1 \rangle = \lambda_2 \langle \nabla t_2 \rangle.$$

Решив совместно последнее уравнение и равенство (8.25в) относительно $\langle \nabla t_1 \rangle \langle \nabla t \rangle / \langle \nabla t \rangle^2$, получим

$$\frac{\langle \nabla t_1 \rangle \langle \nabla t \rangle}{\langle \nabla t \rangle^2} = \frac{\lambda_2}{m_1 \lambda_2 + m_2 \lambda_1}; \quad \frac{\langle \nabla t_2 \rangle \langle \nabla t \rangle}{\langle \nabla t \rangle^2} = \frac{\lambda_1}{m_1 \lambda_2 + m_2 \lambda_1}.$$

Подставив последние выражения в (8.26), окончательно получим

$$\alpha_{\perp} = \frac{m_1 \alpha_1 \frac{\lambda_2}{\lambda_1} + m_2 \alpha_2}{m_1 \frac{\lambda_2}{\lambda_1} + m_2}. \quad (8.27)$$

Тепло- и электропроводность $\lambda_{\perp}$, $\sigma_{\perp} = \rho_{\perp}^{-1}$. Электрическое сопротивление $\rho_{\perp}$ определяется выражением (8.12); на основании формулы (8.25в) при $\langle \nabla t \rangle = 0$ находим

$$m_1 \langle \nabla t_1 \rangle = -m_2 \langle \nabla t_2 \rangle. \quad (8.28)$$

Учитывая равенства (8.11) и (8.28), подставим значения $\langle E_1 \rangle$ и $\langle E_2 \rangle$ в уравнение (8.25а):

$$\begin{aligned} \langle E \rangle &= \langle \rho \rangle \langle j \rangle + m_1 (\alpha_1 - \alpha_2) \langle \nabla t_1 \rangle; \\ \langle \rho \rangle &= m_1 \rho_1 + m_2 \rho_2. \end{aligned} \quad (8.29)$$

Подставив в уравнение (8.25г) значения $\langle q_1 \rangle$, $\langle q_2 \rangle$ согласно (8.10), получим $\pi_1 \langle j_1 \rangle - \lambda_1 \langle \nabla t_1 \rangle = \pi_2 \langle j_2 \rangle - \lambda_2 \langle \nabla t_2 \rangle$. Учитывая выражение (8.25б) $\langle j_1 \rangle = \langle j_2 \rangle$ и решив равенство (8.28) относительно $\langle \nabla t_1 \rangle$, получим

$$\langle \nabla t_1 \rangle = \frac{m_2 (\pi_2 - \pi_1)}{\lambda_1 m_2 + \lambda_2 m_1} \langle j_1 \rangle. \quad (8.30)$$

Формула (8.30) показывает, что при протекании электрического тока через перпендикулярные слои в системе появляются локальные градиенты температур $\langle \nabla t_1 \rangle \neq 0$ (и $\langle \nabla t_2 \rangle \neq 0$), хотя суммарный градиент $\langle \nabla t \rangle = 0$. Локальные градиенты возникают за счет выделения или поглощения теплоты Пельтье при протекании тока через термоэлектрически неоднородную систему. Подставив формулу (8.30) в (8.29), находим $\langle E \rangle$:

$$\langle E \rangle = \left[\langle \rho \rangle + \frac{m_1 m_2 (\alpha_1 - \alpha_2)^2 T}{\lambda_1 m_2 + \lambda_2 m_1} \right] \langle j \rangle.$$

Учитывая, что $\langle E \rangle = \rho_{\perp} \langle j \rangle$, получаем $\rho_{\perp}$:

$$\rho_{\perp} = \langle \rho \rangle + \frac{m_1 m_2 (\alpha_1 - \alpha_2)^2 T}{\lambda_1 m_2 + \lambda_2 m_1}. \quad (8.31)$$

Второе слагаемое в выражении (8.31) описывает добавочное сопротивление, возникающее благодаря локальным градиентам температуры. Теплопроводность $\lambda_{\perp}$ определяется из формул (8.26в и г):

$$\lambda_{\perp} = \left(\frac{m_1}{\lambda_1} + \frac{m_2}{\lambda_2} \right)^{-1}. \quad (8.32)$$

Неоднородные термоэлектрические системы обладают качественно новыми свойствами, которых нет в однородных материалах, а именно: возникают циркуляционные токи в параллельных слоях и локальные градиенты температур в перпендикулярных слоях, что приводит в первом случае к возникновению добавочной теплопроводности $\Delta\lambda_{\parallel}$, а во втором — к возникновению добавочного сопротивления $\Delta\rho_{\perp}$. Аналитические выражения для α , ρ , λ слоистых систем являются точными, так как получены без каких-либо допущений.

Формулы для α , ρ , λ слоистых систем позволяют рассчитывать термоэлектрические свойства искусственно анизотропных систем, служащих датчиками теплового потока.

Учет циркуляционных токов и повышение теплопроводности [см. формулу (8.24)] позволяют объяснить экспериментально полученные большие значения теплопроводности в сплавах теллура и висмута. В этих сплавах во время охлаждения из расплава происходит расслоение теллура и появление второй фазы. Для рассматриваемого случая $\sigma_1 = \sigma_2 = 1 \cdot 10^3 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$; $\alpha_1 = -\alpha_2 = 0,3 \text{ мВ/К}$, и расчет по (8.24) дает $\Delta\lambda_{\parallel} = 1 \text{ Вт/(м} \cdot \text{К)}$.

Таким образом, если теплопроводность однородного материала $\lambda_0 = 1,24 \text{ Вт/(м} \cdot \text{К)}$, то $\lambda = \lambda_0 + \Delta\lambda_{\parallel} = 2,24 \text{ Вт/(м} \cdot \text{К)}$ сравнима с максимальным измеренным значением теплопроводности $\lambda = 2,88 \text{ Вт/(м} \cdot \text{К)}$.

8.4. ГАЛЬВАНОМАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА СЛОИСТЫХ СРЕД

Параллельные слои. Уравнения для электрического поля E (8.4)–(8.6) при наложении магнитного поля H , перпендикулярного E , при $\langle \nabla t \rangle = 0$ (магнитное поле H параллельно оси Ox_3) примут вид

$$E_1 = \rho_{11} j_1 - \rho_{12} j_2; \quad (8.33)$$

$$E_2 = \rho_{12} j_1 + \rho_{22} j_2; \quad (8.34a)$$

$$E_3 = \rho_{33} j_3. \quad (8.34b)$$

Определим эффективное удельное электрическое сопротивление ρ_{kk} и эффективный коэффициент Холла R ($\rho_{12} = RH$) в слоистых материалах. Вначале определим эффективный коэффициент Холла R , когда $\langle E_1 \rangle$ и $\langle E_2 \rangle$ параллельны осям Ox_1 и Ox_2 (см. рис. 8.1).

Граничные условия при определении R в этом случае запишутся в виде, аналогичном (8.15),

$$\langle j_1 \rangle = m_1 \langle j_1^{(1)} \rangle + m_2 \langle j_1^{(2)} \rangle \neq 0; \quad (8.35a)$$

$$\langle E_1 \rangle = \langle E_1^{(1)} \rangle = \langle E_1^{(2)} \rangle; \quad (8.35б)$$

$$\langle j_2 \rangle = m_1 \langle j_2^{(1)} \rangle + m_2 \langle j_2^{(2)} \rangle \neq 0; \quad (8.35в)$$

$$\langle E_2 \rangle = \langle E_2^{(1)} \rangle = \langle E_2^{(2)} \rangle. \quad (8.35г)$$

Здесь и далее индексы сверху показывают, к какому компоненту относится данная величина, а внизу — вдоль какой оси направлен данный вектор.

Из формулы (8.35в) видно, что при суммарном токе по оси x (или 1), равном нулю ($\langle j_2 \rangle = 0$), в компонентах под действием холловского напряжения $\langle E_2 \rangle$ протекают циркуляционные токи $\langle j_2^{(1)} \rangle$ и $\langle j_2^{(2)} \rangle$, отличные от нуля.

Из граничных условий (8.35) и уравнений (8.33), (8.34) зависимость $\langle j_2^{(2)} \rangle$ от плотности протекающего через образец тока $\langle j_1 \rangle$ можно выразить в виде

$$\langle j_2^{(1)} \rangle = \frac{(m_1 \rho_{11}^{(2)} + m_2 \rho_{11}^{(1)}) \rho_{12}^{(2)} + (m_1 \rho_{21}^{(2)} + m_2 \rho_{21}^{(1)}) \rho_{11}^{(2)}}{(m_1 \rho_{11}^{(2)} + m_2 \rho_{11}^{(1)})^2 + (m_1 \rho_{21}^{(2)} + m_2 \rho_{21}^{(1)})^2} \langle j_1 \rangle. \quad (8.36)$$

Из уравнения (8.35а) найдем выражение для плотности тока $\langle j_1^{(1)} \rangle$, протекающего через первый компонент,

$$\langle j_1^{(1)} \rangle = \frac{(m_1 \rho_{11}^{(2)} + m_2 \rho_{11}^{(1)}) \rho_{11}^{(2)} + (m_1 \rho_{21}^{(2)} + m_2 \rho_{21}^{(1)}) \rho_{21}^{(2)}}{(m_1 \rho_{11}^{(2)} + m_2 \rho_{11}^{(1)})^2 + (m_1 \rho_{21}^{(2)} + m_2 \rho_{21}^{(1)})^2} \langle j_1 \rangle. \quad (8.37)$$

Учитывая, что выражение для $\langle E_2 \rangle$ согласно (8.35г) можно записать в виде $\langle E_2 \rangle = \rho_{12}^{(1)} \langle j_1 \rangle + \rho_{11}^{(1)} \langle j_2^{(1)} \rangle$, и подставляя $\langle j_1^{(1)} \rangle$ и $\langle j_2^{(1)} \rangle$ в (8.35в) получим

$$\langle E_2 \rangle = \frac{m_2 \rho_{21}^{(2)} [(\rho_{11}^{(1)})^2 + (\rho_{12}^{(1)})^2] + m_2 \rho_{21}^{(1)} [(\rho_{11}^{(2)})^2 + (\rho_{21}^{(2)})^2]}{(m_1 \rho_{11}^{(2)} + m_2 \rho_{11}^{(1)})^2 + (m_1 \rho_{21}^{(2)} + m_2 \rho_{21}^{(1)})^2} \langle j_1 \rangle.$$

Эффективное удельное электрическое сопротивление ρ_{21}^I холловскому току $\langle j_2 \rangle$, когда слои параллельны $\langle E_1 \rangle$ и $\langle E_2 \rangle$ (вариант I), определяется из уравнения

$$\langle E_2 \rangle = \rho_{21}^I \langle j_1 \rangle.$$

Сравнивая два последних выражения, получим

$$\rho_{21}^I = \frac{m_1 \rho_{21}^{(1)} (\rho_{11}^{(2)})^2 [1 + (a_{21}^{(2)})^2] + m_2 \rho_{21}^{(2)} (\rho_{11}^{(1)})^2 [1 + (a_{21}^{(1)})^2]}{(m_1 \rho_{11}^{(2)} + m_2 \rho_{11}^{(1)})^2 + (m_1 \rho_{21}^{(2)} + m_2 \rho_{21}^{(1)})^2}; \quad (8.38)$$

$$a_{21}^{(2)} = \rho_{21}^{(2)} / \rho_{11}^{(2)}; \quad a_{21}^{(1)} = \rho_{21}^{(1)} / \rho_{11}^{(1)}.$$

Учитывая, что $\rho_{21} = RH$, находим из (8.38)

$$R_1^I = \frac{m_1 R_1 \rho_2^2 \left[1 + \left(\frac{R_2 H}{\rho^2} \right)^2 \right] + m_2 R_2 \rho_1^2 \left[1 + \left(\frac{R_1 H}{\rho_1} \right)^2 \right]}{(m_1 \rho_2 + m_2 \rho_1)^2 + (m_1 R_2 H + m_2 R_1 H)^2}. \quad (8.39)$$

В слабом магнитном поле при $(RH/\rho)^2 \ll 1$ последнее выражение можно переписать в виде

$$R_1^I = \frac{m_1 R_1 \rho_2^2 + m_2 R_2 \rho_1^2}{(m_1 \rho_2 + m_2 \rho_1)^2}.$$

В сильном магнитном поле при $(RH/\rho)^2 \gg 1$ выражение (8.39) примет вид

$$R_1^I = \frac{m_1 R_1 R_2^2 + m_2 R_2 R_1^2}{(m_1 R_2 + m_2 R_1)^2}, \quad (8.40)$$

т. е. в этом случае R^I не зависит от H .

Эффективное удельное электрическое сопротивление ρ_{11}^I току $\langle j_1 \rangle$ для варианта I определим из уравнения

$$\langle E_1 \rangle = \rho_{11}^I \langle j_1 \rangle. \quad (8.41)$$

Из (8.356) выражение $\langle E_1 \rangle$ можно записать в виде

$$\langle E_1 \rangle = \rho_{11}^{(1)} j_1^{(1)} - \rho_{12}^{(1)} j_2^{(1)}. \quad (8.42)$$

Подставляя в (8.42) выражения для плотности токов $\langle j_1^{(1)} \rangle$ и $\langle j_2^{(1)} \rangle$ согласно (8.36) и (8.37), получим

$$\langle E_1 \rangle = \frac{m_1 \rho_{11}^{(1)} [(\rho_{11}^{(2)})^2 + (\rho_{21}^{(2)})^2] + m_2 \rho_{11}^{(2)} [(\rho_{11}^{(1)})^2 + (\rho_{21}^{(1)})^2]}{(m_1 \rho_{11}^{(2)} + m_2 \rho_{11}^{(1)})^2 + (m_1 \rho_{21}^{(2)} + m_2 \rho_{21}^{(1)})^2} \langle j_1 \rangle.$$

Сравнивая (8.41) и (8.42), получим

$$\rho_{11}^I = \frac{m_1 \rho_{11}^{(1)} (\rho_{11}^{(2)})^2 [1 + (a_{21}^{(2)})^2] + m_2 \rho_{11}^{(2)} (\rho_{11}^{(1)})^2 [1 + (a_{21}^{(1)})^2]}{(m_1 \rho_{11}^{(2)} + m_2 \rho_{11}^{(1)})^2 + (m_1 \rho_{21}^{(2)} + m_2 \rho_{21}^{(1)})^2}. \quad (8.43)$$

Из последнего выражения следует, что в сильном магнитном поле ($a_{21} \gg 1$) ρ_{11}^I не зависит от H :

$$\rho_{11}^I = \frac{m_1 \rho_{11}^{(1)} R_2^2 + m_2 \rho_{11}^{(2)} R_1^2}{(m_1 R_2 + m_2 R_1)^2}.$$

Перпендикулярные слои. В этом случае граничные условия запишутся в виде (см. рис. 8.1):

$$\langle E_1 \rangle = m_1 \langle E_1^{(1)} \rangle + m_2 \langle E_1^{(2)} \rangle; \quad (8.44a)$$

$$\langle j_1 \rangle = \langle j_1^{(1)} \rangle = \langle j_1^{(2)} \rangle; \quad (8.44б)$$

$$\langle E_2 \rangle = \langle E_2^{(1)} \rangle = \langle E_2^{(2)} \rangle; \quad (8.44в)$$

$$\langle j_2 \rangle = m_1 \langle j_2^{(1)} \rangle + m_2 \langle j_2^{(2)} \rangle = 0. \quad (8.44г)$$

Из выражений (8.44) плотность холловского циркуляционного тока, протекающего через первый компонент, можно определить в виде

$$\langle j_2^{(1)} \rangle = \frac{m_2 (\rho_{21}^{(2)} - \rho_{21}^{(1)})}{m_1 \rho_{11}^{(1)} + m_1 \rho_{11}^{(2)}} \langle j_1 \rangle. \quad (8.45)$$

Учитывая, что согласно (8.44б и в) выражение для холловского напряжения $\langle E_2 \rangle$ можно записать в виде

$$\langle E_2 \rangle = \rho_{21}^{(1)} \langle j_1^{(1)} \rangle + \rho_{11}^{(1)} \langle j_2^{(1)} \rangle, \quad (8.46)$$

и подставляя (8.45) в (8.46), получим

$$\langle E_2 \rangle = \frac{m_1 \rho_{11}^{(2)} \rho_{21}^{(1)} + m_1 \rho_{11}^{(1)} \rho_{21}^{(2)}}{m_2 \rho_{11}^{(1)} + \rho_{11}^{(2)} m_1} \langle j_1 \rangle.$$

Отсюда следует, что удельное электрическое сопротивление ρ_{21}^{II} холловскому току $\langle j_2 \rangle$, когда слои параллельны $\langle E_1 \rangle$ и перпендикулярны $\langle E_2 \rangle$ (вариант II), равно

$$\rho_{21}^{II} = \frac{m_1 \rho_{11}^{(2)} \rho_{21}^{(1)} + m_2 \rho_{11}^{(1)} \rho_{21}^{(2)}}{m_2 \rho_{11}^{(1)} + m_1 \rho_{11}^{(2)}}. \quad (8.47)$$

Найдем из (8.47) эффективный коэффициент Холла

$$R^{II} = \frac{m_1 \rho_{11}^{(2)} R_1 + m_2 \rho_{11}^{(1)} R_2}{m_2 \rho_{11}^{(1)} + m_1 \rho_{11}^{(2)}}. \quad (8.48)$$

Эффективное удельное сопротивление ρ_{11}^{II} протекающему току $\langle j_1 \rangle$ для варианта II определим из уравнения

$$\langle E_1 \rangle = \rho_{11} \langle j_1 \rangle. \quad (8.49)$$

Из (8.44а) выражение для $\langle E_1 \rangle$ можно записать в виде

$$\langle E_1 \rangle = (m_1 \rho_{11}^{(1)} + m_2 \rho_{11}^{(2)}) \langle j_1 \rangle - m_1 (\rho_{21}^{(1)} - \rho_{21}^{(2)}) \langle j_2^{(1)} \rangle. \quad (8.50)$$

Подставим в это выражение плотность тока $\langle j_2^{(1)} \rangle$ из (8.45) и получим

$$\langle E_1 \rangle = \left[m_1 \rho_{11}^{(1)} + m_2 \rho_{11}^{(2)} + \frac{(\rho_{21}^{(1)} - \rho_{21}^{(2)})^2 m_1 m_2}{m_2 \rho_{11}^{(1)} + m_1 \rho_{11}^{(2)}} \right] \langle j_1 \rangle. \quad (8.51)$$

Сравнивая (8.49) и (8.51) и учитывая, что $\rho_{12} = RH$, получим эффективное удельное сопротивление

$$\rho_{11}^{\Pi} = m_1 \rho_{11}^{(1)} + m_2 \rho_{11}^{(2)} + \frac{(R_1 - R_2)^2 H^2 m_1 m_2}{m_2 \rho_{11}^{(1)} + m_1 \rho_{11}^{(2)}}, \quad (8.52)$$

где третий член — это добавочное сопротивление, вызванное циркуляционными холловскими токами.

Отсюда следует важный вывод, что с увеличением напряженности магнитного поля H в зависимости сопротивления от H не наступает насыщения. Действительно, для однородных веществ со сферическими поверхностями Ферми зависимость сопротивления от H имеет вид [6]

$$\rho_{11}(H) = \frac{1 + (B + c) H^2}{1 + c H^2} \rho(0), \quad (8.53)$$

где $\rho(0)$ — сопротивление при $H = 0$; B — постоянная, для каждого вещества своя;

$\sqrt{c} = \frac{R}{\rho}$ соответствует по смыслу подвижности электронов.

Из (8.53) следует, что при $cH^2 \ll 1$ (слабые магнитные поля) удельное сопротивление $\rho(H) \sim \rho(0)H^2$, а при $cH^2 \gg 1$ (сильные магнитные поля) удельное сопротивление $\rho(H)$ не зависит от H , т. е. наступает насыщение. Необходимо отметить, что долгое время не находили теоретического объяснения измерения П. Л. Капицы, которые не обнаружили у хорошо проводящих металлов никакого насыщения в сильных полях. Только через тридцать лет И. М. Лифшиц объяснил отсутствие насыщения отклонением поверхности Ферми от сферической, а также другими квантовыми эффектами.

Из (8.52) следует, что если в веществе существуют даже малые неоднородности, у которых $R_1 \neq R_2$, то в зависимости сопротивления от магнитного поля не наступает насыщения. Отсутствие насыщения может объясняться примесями и механическими неоднородностями в материале [19].

Определим коэффициент Холла, когда слои параллельны $\langle j_1 \rangle$ и перпендикулярны $\langle j_2 \rangle$ (вариант III). В этом случае граничные условия запишутся в виде [см. рис. 8.1]:

$$\langle E_1 \rangle = \langle E_1^{(1)} \rangle = \langle E_1^{(2)} \rangle; \quad (8.54a)$$

$$\langle j_1 \rangle = m_1 \langle j_1^{(1)} \rangle + m_2 \langle j_1^{(2)} \rangle; \quad (8.54b)$$

$$\langle E_2 \rangle = m_1 \langle E_2 \rangle + m_2 \langle E_2^{(2)} \rangle; \quad \langle E_2 \rangle = \rho_{12}^{\text{II}} \langle j_1 \rangle; \quad (8.54\text{в})$$

$$\langle j_2 \rangle = \langle j_2^{(1)} \rangle = \langle j_2^{(2)} \rangle = 0. \quad (8.54\text{г})$$

Согласно (8.54в) выражение для холловского напряжения можно записать в виде

$$\langle E_2 \rangle = m_1 \rho_{21}^{(1)} \langle j_1^{(1)} \rangle + m_2 \rho_{21}^{(2)} \langle j_1^{(2)} \rangle. \quad (8.55)$$

Из (8.54) найдем плотность тока $\langle j_1^{(1)} \rangle$, протекающего через первый компонент:

$$\langle j_1^{(1)} \rangle = \frac{\rho_{11}^{(2)}}{m_2 \rho_{11}^{(1)} + m_1 \rho_{11}^{(2)}} \langle j_1 \rangle. \quad (8.56)$$

Подставляя это выражение в (8.55), получим

$$\langle E_2 \rangle = \frac{m_1 \rho_{11}^{(2)} \rho_{21}^{(1)} + m_2 \rho_{11}^{(1)} \rho_{21}^{(2)}}{m_2 \rho_{11}^{(1)} + m_1 \rho_{11}^{(2)}} \langle j_1 \rangle.$$

Из этой зависимости находим удельное электрическое сопротивление ρ_{21}^{III} холловскому току для варианта III в виде

$$\rho_{21}^{\text{III}} = \frac{m_1 \rho_{11}^{(2)} \rho_{21}^{(1)} + m_2 \rho_{11}^{(1)} \rho_{21}^{(2)}}{m_2 \rho_{11}^{(1)} + m_1 \rho_{11}^{(2)}}. \quad (8.57)$$

Получим из (8.57) эффективный коэффициент Холла

$$R^{\text{III}} = \frac{m_1 \rho_{11}^{(2)} R_1 + m_2 \rho_{11}^{(1)} R_2}{m_2 \rho_{11}^{(1)} + m_1 \rho_{11}^{(2)}}.$$

Из (8.54г) следует, что в системе нет холловских циркуляционных токов, и сопротивление протекающему току ρ_{11}^{III} согласно (8.54а), (8.54г) и (8.56) будет

$$\rho_{11}^{\text{III}} = \frac{\rho_{11}^{(1)} \rho_{11}^{(2)}}{m_2 \rho_{11}^{(1)} + m_1 \rho_{11}^{(2)}}. \quad (8.58)$$

Полученные формулы для определения термоэлектрических свойств (ρ , λ , α) и гальваномагнитных свойств (ρ_{ij} , R) слоистых структур позволяют с помощью метода поэтапного усреднения определить эффективные свойства микронеоднородных материалов с более сложными структурами. В этом случае элементарные ячейки таких структурных моделей, как куб в кубе, с взаимопроникающими компонентами Фрея–Дульнева, перколяционная модель, обобщенная модель с изолированными компонентами (параллелепипед в параллелепипеде)

и другие разбиваются на участки, которые представляют собой слоистые структуры. Проводя усреднение эффективных свойств по участкам разбиения с помощью полученных формул, а затем последовательно объединяя участки разбиения, можно определить эффективные свойства всей элементарной ячейки.

Такие процедуры вычисления термоэлектрических и гальваномагнитных свойств проводились для эвтектических сплавов, имеющих структуру типа губки, которая достаточно хорошо описывается моделью с взаимопроникающими компонентами. В работе [28] были получены следующие формулы

$$\lambda_{\text{эф}} = \Delta \lambda_{\text{эф}} + \lambda_{\text{эф}}^0; \quad (8.59)$$

$$\Delta \lambda_{\text{эф}} = (\alpha_1 - \alpha_2)^2 T \left[\frac{(1-c)c^2}{\rho_1(1-c+c^2) + \rho_2 c(1-c)} + \frac{c(1-c)^2}{\rho_1 c(1-c) + \rho_2(1-c+c^2)} \right];$$

$$\lambda_{\text{эф}}^0 = \lambda_1 c^2 + \lambda_2 (1-c)^2 + 2\lambda_1 \lambda_2 [\lambda_1(1-c) + \lambda_2 c]^{-1};$$

$$\rho_{\text{эф}} \Big|_{H=0} = \left\{ \sigma_1 c^2 + \sigma_2 (1-c)^2 + 2c(1-c) \times \right.$$

$$\times \left. [c\sigma_1^{-1} + (1-c)\sigma_2^{-1} + \Delta\rho]^{-1} \right\}^{-1}, \quad (8.60)$$

$$\text{где } \Delta\rho = c(1-c)(\alpha_2 - \alpha_1)^2 T [\lambda_1(1-c) + \lambda_2 c]^{-1};$$

$$\alpha_{\text{эф}} = \rho_{\text{эф}} \left\{ \alpha_1 \sigma_1 c^2 + \alpha_2 \sigma_2 (1-c)^2 + \right.$$

$$\left. + 2 \left[\frac{\alpha_1 \lambda_2 c + \alpha_2 \lambda_1 (1-c)}{\lambda_1 (1-c) + \lambda_2 c} \right] \left[\frac{\sigma_1 \sigma_2 c(1-c)}{\sigma_1 (1-c) + \sigma_2 c} \right] \right\}; \quad (8.61)$$

$$\rho_{12} = \frac{c\rho_{12}^{\text{I}}\rho_{11}^{\text{II}} + (1-c)\rho_{12}^{\text{II}}\rho_{11}^{\text{I}}}{(1-c)\rho_{11}^{\text{I}} + c\rho_{11}^{\text{II}}}, \quad (8.62)$$

$$\text{где}$$

$$\rho_{12}^{\text{I}} = \frac{c\rho_{12}^{(1)}\rho_{11}^{(12)} + (1-c)\rho_{12}^{(12)}\rho_{11}^{(1)}}{(1-c)\rho_{11}^{(1)} + c\rho_{11}^{(12)}};$$

$$\rho_{12}^{\text{II}} = \frac{c\rho_{12}^{(12)}\rho_{11}^{(2)} + (1-c)\rho_{12}^{(2)}\rho_{11}^{(12)}}{(1-c)\rho_{11}^{(12)} + c\rho_{11}^{(2)}};$$

$$\rho_{11}^I = \frac{\rho_{11}^{(1)} \rho_{11}^{(2)}}{c \rho_{11}^{(12)} + (1-c) \rho_{11}^{(1)}} ; \quad \rho_{11}^{II} = \frac{\rho_{11}^{(2)} \rho_{11}^{(12)}}{c \rho_{11}^{(2)} + (1-c) \rho_{11}^{(12)}} ;$$

$$\rho_{12}^{(12)} = \frac{c \rho_{12}^{(1)} (\rho_{11}^{(2)})^2 [1 + (\rho_{12}^{(2)} / \rho_{11}^{(2)})^2] + (1-c) \rho_{12}^{(2)} (\rho_{11}^{(1)})^2 \times [1 + (\rho_{12}^{(1)} / \rho_{11}^{(1)})^2]}{[c \rho_{11}^{(2)} + (1-c) \rho_{11}^{(1)}]^2 + [c \rho_{12}^{(2)} + (1-c) \rho_{11}^{(1)}]^2} ;$$

$$\rho_{11}^{(12)} = \frac{c \rho_{11}^{(1)} (\rho_{11}^{(2)})^2 [1 + (\rho_{12}^{(2)} / \rho_{11}^{(1)})^2] + (1-c) \rho_{11}^{(2)} (\rho_{11}^{(1)})^2 \times [1 + (\rho_{12}^{(1)} / \rho_{11}^{(1)})^2]}{[c \rho_{11}^{(2)} + (1-c) \rho_{11}^{(1)}] + [c \rho_{12}^{(2)} + (1-c) \rho_{12}^{(1)}]^2} .$$

При данном разбиении элементарной ячейки удельное сопротивление протекающему через гетерогенную систему току $\langle j_1 \rangle$

$$\rho_{11} = c \rho_{11}^I + (1-c) \rho_{11}^{II} + \frac{(\rho_{12}^I - \rho_{12}^{II})^2 c (1-c)}{c \rho_{11}^{II} + (1-c) \rho_{11}^I} , \quad (8.63)$$

где третий член является добавочным сопротивлением за счет холловского циркуляционного тока.

Эффективный коэффициент Холла гетерогенных систем с взаимопроницаемыми компонентами R^* можно определить из (8.62) с учетом того, что $\rho_{12} = R^* H$:

$$R^* = \frac{c R_I^I \rho_{11}^{II} + (1-c) \rho_{11}^I R_{II}^I}{(1-c) \rho_{11}^I + c \rho_{11}^{II}} ,$$

где

$$R_I^I = \rho_{12}^I / H ; \quad R_{II}^I = \rho_{12}^{II} / H .$$

Сравнение результатов расчетов и опытов. Сопоставление расчетных значений теплопроводности λ , удельного сопротивления ρ , термо-ЭДС α с экспериментальными данными для эвтектических сплавов Bi-Cd, Sn-Pb, TlTe-PbTe, Sn-Bi, Ca-In, Cd-In, Pb-In, Pb-Bi проводилось в широком диапазоне температур, когда сплав находился как в твердом, так и в жидком состоянии. При расчетах использовался обоснованный в § 2.7 метод определения коэффициентов переноса сплавов.

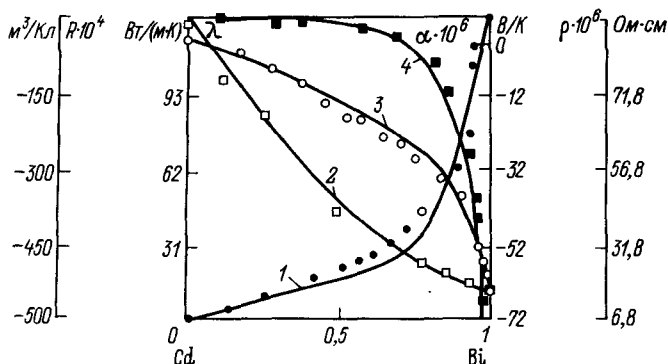


Рис. 8.2. Зависимость свойств от объемной концентрации компонентов электрического сплава
 1 — удельное электрическое сопротивление; 2 — теплопроводность; 3 — коэффициент термо-ЭДС; 4 — коэффициент Холла; кривые — расчет; точки — эксперимент

Сравнение показывает, что максимальное расхождение расчета и эксперимента для λ и ρ порядка 15%, а для α достигает 20%. Увеличение погрешности расчета для коэффициента термо-ЭДС вызвано тем, что в формулу для α входит расчет ρ , т. е. вносится погрешность расчета сопротивления. Другим фактором, увеличивающим погрешность расчета α , является более сильная, чем у λ и ρ , чувствительность коэффициента термо-ЭДС к дефектам структуры.

Для иллюстрации приведем рассчитанные и экспериментальные зависимости свойств сплава Bi — Cd от состава (рис. 8.2)

Глава девятая

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ НЕОДНОРОДНЫХ СРЕД

9.1. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭФФЕКТИВНОГО МОДУЛЯ УПРУГОСТИ И КОЭФФИЦИЕНТА ТЕПЛОВОГО РАСШИРЕНИЯ

Основные определения. Интенсивные исследования термоупругих свойств микронеоднородных материалов начались с 1960-х годов [36, 38, 74, 77]. Это связано с развитием новой техники, выдвинувшим проблему создания материалов с наперед заданными термоупругими свойствами. Теоретическое определение эффективных термоупругих свойств

микронеоднородных материалов (МНМ) за редким исключением аналогично методам, используемым при определении эффективных коэффициентов обобщенной проводимости. Поэтому здесь остановимся лишь на основных идеях, которые будут дальше использоваться.

Эффективные модули упругости C_{ijnm} и податливости S_{ijnm} определяются из уравнений

$$\left. \begin{aligned} \langle \sigma_{ij} \rangle &= C_{ijnm} \langle \epsilon_{nm} \rangle; \\ \langle \epsilon_{ij} \rangle &= S_{ijnm} \langle \sigma_{nm} \rangle, \end{aligned} \right\} \quad (9.1)$$

где $\langle \sigma_{ij} \rangle$ и $\langle \epsilon_{ij} \rangle$ – средние по объему V тензоры напряжений и деформаций соответственно. В (9.1) и далее по повторяющимся индексам (здесь nm) проводится суммирование.

$$\left. \begin{aligned} \langle \sigma_{ij} \rangle &= \frac{1}{V} \int \int \int \sigma_{ij}(\mathbf{r}) dV; \\ \langle \epsilon_{ij} \rangle &= \frac{1}{V} \int \int \int \epsilon_{ij}(\mathbf{r}) dV. \end{aligned} \right\} \quad (9.2)$$

Для локальных областей справедливы уравнения, аналогичные (9.1) [41],

$$\left. \begin{aligned} \sigma_{ij}(\mathbf{r}) &= C_{ijnm}(\mathbf{r}) \epsilon_{nm}(\mathbf{r}); \\ \epsilon_{ij}(\mathbf{r}) &= S_{ijnm}(\mathbf{r}) \sigma_{nm}(\mathbf{r}), \end{aligned} \right\} \quad (9.3)$$

где $\sigma_{ij}(\mathbf{r})$, $\epsilon_{nm}(\mathbf{r})$, $C_{ijnm}(\mathbf{r})$, $S_{ijnm}(\mathbf{r})$ – случайные функции координат.

Из (9.2) следует, что

$$\left. \begin{aligned} \langle \sigma_{ij} \rangle &= m_1 \langle \sigma_{ij}^{(1)} \rangle + m_2 \langle \sigma_{ij}^{(2)} \rangle; \\ \langle \epsilon_{ij} \rangle &= m_1 \langle \epsilon_{ij}^{(1)} \rangle + m_2 \langle \epsilon_{ij}^{(2)} \rangle. \end{aligned} \right\} \quad (9.4)$$

С учетом (9.1)–(9.4) для эффективных модулей C_{ijnm} и S_{ijnm} можно записать

$$\left. \begin{aligned} C_{ijnm} &= C_{ijnm}^{(1)} m_1 A_{ijnm}^{(1)} + C_{ijnm}^{(2)} m_2 A_{ijnm}^{(2)}; \\ m_1 A_{ijnm}^{(1)} + m_2 A_{ijnm}^{(2)} &= I_{ijnm}; \end{aligned} \right\} \quad (9.5)$$

$$\left. \begin{aligned} S_{ijnm} &= S_{ijnm}^{(1)} m_1 B_{ijnm}^{(1)} + S_{ijnm}^{(2)} m_2 B_{ijnm}^{(2)}; \\ m_1 B_{ijnm}^{(1)} + m_2 B_{ijnm}^{(2)} &= I_{ijnm}, \end{aligned} \right\} \quad (9.6)$$

где неизвестные $B_{ijnm}^{(i)}$ и $A_{ijnm}^{(i)}$ определяются из условий

$$\left. \begin{aligned} \langle \sigma_{ij}^{(i)} \rangle &= B_{ijnm}^{(i)} \langle \sigma_{nm} \rangle; \quad \langle \sigma_{ij}^{(i)} \rangle = \frac{1}{V_i} \int_{V_i} \int_{V_i} \int_{V_i} \sigma_{ij}(\mathbf{r}) dV; \\ \langle \epsilon_{ij}^{(i)} \rangle &= A_{ijnm}^{(i)} \langle \epsilon_{nm} \rangle; \quad \langle \epsilon_{ij}^{(i)} \rangle = \frac{1}{V_i} \int_{V_i} \int_{V_i} \int_{V_i} \epsilon_{ij}(\mathbf{r}) dV. \end{aligned} \right\} (9.7)$$

Заметим, что в системы (9.5) и (9.6) входят по три неизвестных (в первую — C , $A^{(1)}$, $A^{(2)}$, а во вторую — S , $B^{(1)}$, $B^{(2)}$), а сами системы состоят из двух уравнений. Следовательно, для определения эффективных модулей упругости $C(S)$, так же как и для эффективной проводимости (см. гл. 1), необходима дополнительная информация, например о структуре МНМ.

Эффективный коэффициент теплового расширения МНМ α_{ij} определяется из уравнения $\langle \epsilon_{ij} \rangle = \alpha_{ij} (t - t_0)$, где t_0 — начальная, а t — конечная температура тела. При этом $\langle \sigma_{nm} \rangle = 0$.

Задача нахождения эффективного коэффициента теплового расширения сводится к определению $B_{ijnm}^{(i)}$, т. е. к отысканию средних напряжений в компонентах $\langle \sigma_{nm}^{(i)} \rangle$ при задании поверхностных нагрузок на представительном объеме V [38, 77]. При этом уравнение для α_{ij} принимает вид

$$\alpha_{ij} = \alpha_{ij}^{(2)} + m_1 (\alpha_{mn}^{(1)} - \alpha_{mn}^{(2)}) B_{mnij}^{(1)}. \quad (9.8)$$

При определении модулей упругости C и коэффициента теплового расширения (КТР) α обычно используют метод эффективной среды, метод случайных функций, вариационные оценки и др. Обзор литературы, посвященной определению упругих свойств, приведен в [38, 77]. Многообразие методов определения C и α связано с проблемой замыкания уравнений (9.5), (9.6). Как и ранее, при определении проводимости, здесь наиболее перспективными являются те методы, которые используют структурные модели. Простейшие из них изучались Фойгтом и Ройссом [38, 77].

Модели Фойгта и Ройсса предложены для слоистых структур, когда внешние силы направлены вдоль слоев (модель Фойгта) и поперек слоев (модель Ройсса). При этом предполагается, что отсутствует упругое взаимодействие между слоями.

Модель Фойгта. В данной модели предполагается постоянство деформаций, т. е. $\epsilon(\mathbf{r}) = \langle \epsilon \rangle$. В этом случае выполняется $A_{klmn}^{(i)} = I_{klmn}$. Тогда из (9.5) следует

$$C_{ijnm}^V = C_{ijnm}^{(1)} m_1 + C_{ijnm}^{(2)} m_2. \quad (9.9)$$

Для изотропного тела модуль всестороннего сжатия K и модуль сдвига μ согласно (9.9)

$$K^V = K_1 m_1 + K_2 m_2; \quad \mu^V = \mu_1 m_1 + \mu_2 m_2. \quad (9.10)$$

Модель Ройсса. Здесь предполагается постоянство напряжений, т. е. $\sigma(\mathbf{r}) = \langle \sigma \rangle$. В этом случае выполняется $B_{klmn}^{(i)} = I_{klmn}$. Тогда из (9.6) следует, что

$$S_{ijnm}^R = S_{ijnm}^{(1)} m_1 + S_{ijnm}^{(2)} m_2. \quad (9.11)$$

Для изотропного тела согласно (9.11) получим

$$K^R = \left(\frac{m_1}{K_1} + \frac{m_2}{K_2} \right)^{-1}; \quad (9.12)$$

$$\mu^R = (m_1/\mu_1 + m_2/\mu_2)^{-1}.$$

Хилл показал, что для эффективного тензора модулей упругости C_{ijnm} выполняется

$$C_{ijnm}^R \leq C_{ijnm} \leq C_{ijnm}^V. \quad (9.13)$$

Для изотропных сред (9.13) примет вид

$$K^R \leq K \leq K^V; \quad \mu^R \leq \mu \leq \mu^V. \quad (9.14)$$

Таким образом, модель Ройсса дает нижнюю, а модель Фойгта — верхнюю границу эффективных модулей упругости.

Для изотропного n -компонентного материала оценки (9.14) приобретают вид

$$\left(\left\langle \frac{1}{K} \right\rangle^{-1} \right) < K < \langle K \rangle; \quad (9.15)$$

$$\left(\left\langle \frac{1}{\mu} \right\rangle^{-1} \right) < \mu < \langle \mu \rangle.$$

Для приближенных расчетов эффективных упругих свойств МНМ на основе неравенств (9.15) рекомендовались различные их комбинации. Так, эффективные модули упругости предлагалось определять в виде среднего арифметического M_a или среднего геометрического M_Γ крайних значений, т. е.

$$M_a = (M_n + M_v)/2 \quad (9.16)$$

или

$$M_\Gamma = (M_n M_v)^{1/2}, \quad (9.17)$$

где M — модули K или μ , индекс v обозначает верхнюю границу, а n — нижнюю границу в (9.14). В дальнейшем индексы n и v будем ставить внизу у скалярных и сверху у тензорных величин.

Использовались также среднее гармоническое $M_{\text{Гар}}$ и среднее статистическое $M_{\text{с}}$ от $M_{\text{В}}$ и $M_{\text{Н}}$:

$$\left. \begin{aligned} M_{\text{Гар}} &= 2M_{\text{В}} M_{\text{Н}} / (M_{\text{В}} + M_{\text{Н}}); \\ M_{\text{с}} &= (M_{\text{В}} + 2M_{\text{Н}})/3. \end{aligned} \right\} \quad (9.18)$$

Основываясь на принципе минимума потенциальной энергии, Хашин и Штрикман получили формулы [38, 77]

$$\left. \begin{aligned} \mu_{\text{Н}} &\leq \mu \leq \mu_{\text{В}}; \\ K_{\text{Н}} &\leq K \leq K_{\text{В}}, \end{aligned} \right\} \quad (9.19)$$

где для двухкомпонентных МНМ ($n=2$) нижние границы $K_{\text{Н}}$ и $\mu_{\text{Н}}$ имеют вид

$$\begin{aligned} K_{\text{Н}} &= K_1 + \frac{m_2}{(K_2 - K_1)^{-1} + m_1 (K_1 + \frac{1}{3} \mu_1)^{-1}}; \\ \mu_{\text{Н}} &= \mu_1 + \frac{m_2}{(\mu_2 - \mu_1)^{-1} + [2(K_1 + 2\mu_1)m_1] [5\mu_1 (K_1 + \frac{1}{3} \mu_1)]^{-1}}. \end{aligned} \quad (9.20)$$

Верхние границы получаются из (9.20) заменой индекса 1 на 2, а 2 на 1.

Границы для K и μ (9.20) — это точные результаты для модели, которая состоит из концентрической сферы радиуса R_2 со сферической частицей радиуса R_1 в центре. При этом объемная концентрация $m_1 = (R_1/R_2)^3$. Весь композит состоит из набора таких сфер. С помощью перестановки компонентов в модели получают верхнюю и нижнюю границы модулей упругости. При этом система мягкая матрица — жесткие включения дает нижнюю границу эффективных модулей упругости, а система жесткая матрица — мягкие включения дает верхнюю границу. Границы Хашина — Штрикмана достаточно широкие и не учитывают детальную структуру неоднородного материала.

Попытки учесть структуру неоднородного материала при определении двухсторонних границ упругих модулей были предприняты Йохом [77], им рассматривались матричные смеси с периодическим расположением включений правильной формы.

Перечислим основные недостатки двухсторонних оценок модулей упругости, приведенных в [38, 77]: широкий диапазон возможных значений термоупругих свойств при сильном отличии свойств исходных компонентов; все значения получены в предположении изотропности свойств компонентов; принятые модели не позволяют учитывать многообразие структур МНМ.

Ниже излагаются результаты определения двухсторонних оценок эффективных свойств на основании метода интегральных сечений,

с помощью которого можно учитывать конкретную структуру неоднородного материала и анизотропность компонентов.

9.2. МЕТОД ИНТЕГРАЛЬНЫХ СЕЧЕНИЙ

Для удобства изложения введем операторы усреднения [произвольной функции $f(\mathbf{r})$] в объеме $V = L \times L \times L$ по координатам x_1, x_2, x_3 :

среднее значение функции f по длине L вдоль оси Ox_k

$$\{f\}_L = \frac{1}{L} \int_0^L f(\mathbf{r}) dx_k;$$

среднее значение по сечению S плоскостью $x_k = \text{const}$

$$\{f\}_S = \frac{1}{S} \iint_{(S)} f(\mathbf{r}) dx_i dx_j.$$

Двухсторонние оценки, получаемые с помощью метода интегральных сечений, основаны на двух способах условного разбиения представительного объема V [52, 55]. В одном случае объем V микронеоднородного материала (рис. 9.1, а) разбивается в выбранном направлении, например вдоль оси Ox_3 , на призмы с площадью сечения $dx_1 dx_2$ и высотой L (рис. 9.1, б), а во втором — объем V разбивается на слой толщиной dx_3 и площадью $L \times L$ (рис. 9.1, в). При разбиении V на призмы принимается, что средние напряжения $\{\sigma_{ij}\}_S$ по сечению образца, перпендикулярному оси Ox_3 , равняются средним напряжениям по объему $V <\sigma_{ij}>$:

$$\{\sigma_{ij}\}_S = <\sigma_{ij}>, \quad (9.21)$$

т. е. напряжения в представительном объеме V не зависят от координаты x_3 .

При разбиении V на слои принимается, что средняя деформация $\{\epsilon_{ij}\}_L$ по длине образца L в выделенном направлении (вдоль оси Ox_3) равняется средней деформации по объему $V <\epsilon_{ij}>$:

$$\{\epsilon_{ij}\}_L = <\epsilon_{ij}>, \quad (9.22)$$

т. е. деформации не зависят от координат x_1 и x_2 .

Подбор таких фиктивных функций для σ_{ij} и ϵ_{ij} существенно упрощает определение эффективных модулей упругости МНМ. С использованием данных представлений были получены двухсторонние оценки для C_{ijnm} МНМ с анизотропными свойствами компонентов [52]:

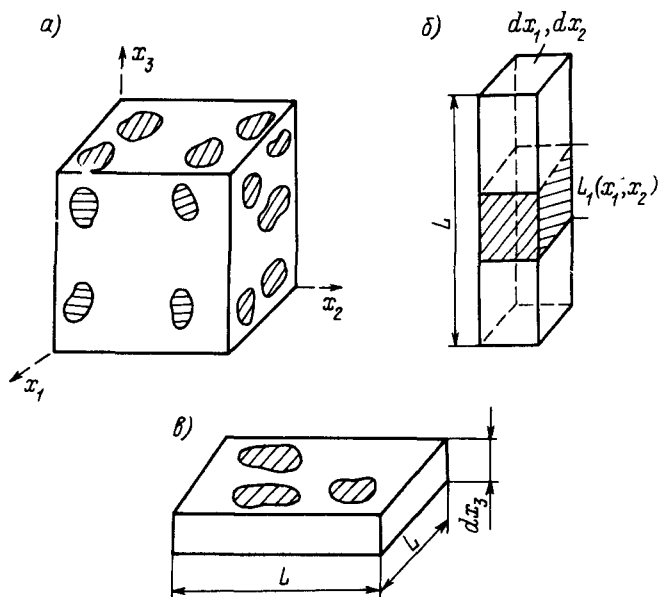


Рис. 9.1. Структура микронеоднородного материала: а – представительный объем; б – прямоугольная призма; в – слой толщиной dx_3

$$\left\{ [M_{ijnm}(x_i, x_j)]^{-1} \right\}_S \leq C_{ijnm} \leq \left[\left\{ [H_{ijnm}(x_k)]^{-1} \right\}_L \right]^{-1}, \quad (9.23)$$

где $H_{ijnm}(x_k)$ – тензор модуля упругости слоя толщиной dx_k , расположенного перпендикулярно оси Ox_k (см. рис. 9.1, в);

$$H_{ijnm}(x_k) = C_{ijnm}^{(2)} I_{ijnm} + \bar{S}_1(x_k) (C_{ijnm}^{(1)} - C_{ijnm}^{(2)}) A_{ijnm}^{(1)}(x_k); \quad (9.24)$$

$S_1(x_k)$ – площадь сечения представительного объема V плоскостью $x_k = \text{const}$; $\bar{S}_1(x_k) = S_1(x_k)/S(x_k)$;

$$S(x_k) = S_1(x_k) + S_2(x_k); \quad I_{mnij} = \frac{1}{2} (\delta_{mk} \delta_{nl} + \delta_{ml} \delta_{nk}).$$

Тензор $A_{ijnm}^{(1)}(x_k)$ определяется из соотношений

$$\left\{ \epsilon_{ij}^{(1)}(\mathbf{r}) \right\}_{S_1} = A_{ijnm}^{(1)}(x_k) \left\{ \epsilon_{nm}(\mathbf{r}) \right\}_S. \quad (9.25)$$

Тензор податливости призмы высотой L с площадью основания $dx_i dx_j$ (см. рис. 9.1, б)

$$M_{ijnm}(x_i, x_j) = S_{ijnm}^{(2)} I_{ijnm} + \bar{L}_1(x_i, x_j) (S_{ijnm}^{(1)} - S_{ijnm}^{(2)}) \times \\ \times B_{ijnm}^{(1)}(x_i, x_j), \quad (9.26)$$

где $L_1(x_i, x_j)$ — длина прямой, проходящей по первому компоненту параллельно Ox_k через представительный объем V .

Здесь и в дальнейшем x_i, x_j, x_k обозначают координаты радиус-вектора $\mathbf{r}$ в декартовой системе координат, т. е.

$$\bar{L}_1(x_i, x_j) = L_1(x_i, x_j)/L(x_i, x_j); \quad L(x_i, x_j) = L_1(x_i, x_j) + L_2(x_i, x_j).$$

$$\text{Тензор } B_{ijnm}^{(1)}(x_i, x_j) \text{ определяется из равенства} \\ \left\{ \sigma_{nm}^{(1)}(\mathbf{r}) \right\}_{L_1} = B_{nmij}^{(1)}(x_i, x_j) \left\{ \sigma_{ij}(\mathbf{r}) \right\}_L. \quad (9.27)$$

Формулы (9.24) и (9.26) записаны в предположении линейности уравнений упругости.

Тензор эффективных коэффициентов теплового расширения α_{ij} для квазиоднородной среды определяется из уравнения ($\langle \sigma_{ij} \rangle = 0$)

$$\langle \epsilon_{ij} \rangle = \alpha_{ij} \Delta t, \quad (9.28)$$

где $\Delta t = t - t_0$; t_0 — начальная, а t — конечная температура среды.

Используя метод интегральных сечений, двухсторонние оценки эффективного КТР для МНМ с анизотропными свойствами компонентов определили [55] в виде

$$\alpha_{ij}^H \leq \alpha_{ij} \leq \alpha_{ij}^B, \quad (9.29)$$

$$\left. \begin{aligned} \alpha_{ij}^H &= \left\{ N_{nm}(x_i, x_j) M_{ijnm}^{-1}(x_i, x_j) \right\}_S \left\{ M_{ijnm}^{-1}(x_i, x_j) \right\}_S^{-1}; \\ \alpha_{ij}^B &= \left\{ \alpha_{ij}^{(2)} + \bar{S}_1(x_k) (\alpha_{kk}^{(1)} - \alpha_{kk}^{(2)}) B_{ijkk}^{(1)}(x_k) \right\}_L. \end{aligned} \right\} \quad (9.30)$$

Здесь $N_{kl}(x_i, x_j)$ — КТР прямоугольной призмы, площадь основания которой $dx_i dx_j$, а высота — L .

Тензор $M_{ijnm}(x_i, x_j)$ определяется согласно уравнению [см. (9.26)]:

$$\langle \sigma_{ij} \rangle = \left\{ [M_{ijnm}(x_i, x_j)]^{-1} \right\}_S \langle \epsilon_{nm} \rangle,$$

а $B_{ijkl}(x_k)$ из системы

$$\left\{ \sigma_{ij}(\mathbf{r}) \right\}_{S_i} = B_{ijnm}^{(i)}(x_k) \left\{ \sigma_{nm}(\mathbf{r}) \right\}_S; \\ \bar{S}_1(x_k) B_{ijnm}^{(1)}(x_k) + \bar{S}_2(x_k) B_{ijnm}^{(2)}(x_k) = I_{ijnm}(x_k). \right\}$$

При определении эффективных свойств анизотропных МНМ процедура сечений представительного объема V проводится последовательно вдоль каждой оси симметрии.

Условия, при которых получена нижняя граница упругих модулей (9.21), соответствуют условиям для верхней границы КТР, а условия получения верхней границы упругих модулей (9.22) соответствуют нижней границе КТР.

Полученные двухсторонние оценки для C_{ijnm} и α_{ij} преобразуем для случая, когда свойства компонентов МНМ изотропны.

Тензоры модуля упругости C_{ijnm} и податливости S_{ijnm} изотропных систем можно представить в виде суммы объемной и девиаторной составляющих [77]

$$C_{ijnm} = 3KV_{ijnm} + 2\mu D_{ijnm}; \quad S_{ijnm} = \frac{1}{3K} V_{ijnm} + \frac{1}{2\mu} D_{ijnm},$$

где

$$V_{ijnm} = \frac{1}{3} \delta_{ij} \delta_{nm}; \quad D_{ijnm} = \frac{1}{2} (\delta_{in} \delta_{jm} + \delta_{im} \delta_{jn} - \frac{2}{3} \delta_{ij} \delta_{nm}).$$

Так как потенциальную энергию упругого тела можно представить в виде суммы потенциальной энергии всестороннего сжатия и потенциальной энергии чистого сдвига, то неравенство (9.23) будет справедливо для объемной и девиаторной частей тензора модулей упругости

$$\left. \begin{aligned} \{K(x_i, x_j)\}_S &< K < [\{[K(x_k)]^{-1}\}_L]^{-1}; \\ \{\mu(x_i, x_j)\}_S &< \mu < [\{[\mu(x_k)]^{-1}\}_L]^{-1}, \end{aligned} \right\} \quad (9.31)$$

где функции $K(x_i, x_j)$, $\mu(x_i, x_j)$ определяются из (9.26); $K(x_k)$, $\mu(x_k)$ определяются из (9.24).

Отсюда следует, что выражениям $K(x_i, x_j)$ и $\mu(x_i, x_j)$ можно приписать смысл эффективных модулей объемной упругости и сдвига призмы с площадью основания $dx_i dx_j$ и высотой L , а $K(x_k)$ и $\mu(x_k)$ — модулей упругости и сдвига слоя толщиной dx_k .

Предполагая, что элементы интегральных сечений поведут себя так же, как и макроскопические слонстые системы, функции $K(x_i, x_j)$, $\mu(x_i, x_j)$, $K(x_k)$, $\mu(x_k)$ можно определить в виде [52]

$$\left. \begin{aligned} K(x_i, x_j) &= \left(\left\{ \frac{n}{K} \right\}_L - 2 \frac{\{d\}_L \{P\}_L}{\{KP\}_L} \right)^{-1}; \\ \mu(x_i, x_j) &= \left\{ \frac{1}{\mu} \right\}_L^{-1}; \\ K(x_k) &= \frac{\{KP\}_S}{\{P\}_S}; \quad \mu(x_k) = \{\mu\}_S, \end{aligned} \right\} \quad (9.32)$$

где

$$n_i = \frac{9}{3 + 4\nu_i}; \quad d_i = \frac{3 - 2\nu_i}{3 + 4\nu_i}; \quad P_i = \frac{\nu_i}{3 + 4\nu_i}; \quad \nu_i = \mu_i/K_i.$$

Отметим, что $K(x_i, x_j)$ и $\mu(x_i, x_j)$ есть усредненные модули объемной упругости $K(r)$ и сдвига $\mu(r)$ МНМ вдоль выделенного напряжения (оси Ox_k), а $K(x_k)$ и $\mu(x_k)$ — усредненные $K(r)$ и $\mu(r)$ — по сечению $S(x_k)$ (перпендикулярному оси Ox_k), т. е. (9.32) дает правило усреднения K и μ по координатам при выполнении условий (9.21) и (9.22).

Используя те же допущения, что и при определении упругих модулей для нижней границы α_n и верхней α_B КТР МНМ с изотропными компонентами, можно получить [55] выражения

$$\left. \begin{aligned} \alpha_n &= \{N(x_k)\}_L; \\ \alpha_B &= \{N(x_i, x_j)M(x_i, x_j)\}_S \{M(x_i, x_j)\}_S^{-1}, \end{aligned} \right\} \quad (9.33)$$

$$\left. \begin{aligned} N(x_k) &= \{\alpha a\}_S / \{a\}_S; \\ N(x_i, x_j) &= \{\alpha\}_L + 2 \frac{(\alpha_1 - \alpha_2)(C_1 - C_2)\bar{L}_1(x_i, x_j)\bar{L}_2(x_i, x_j)}{\{a^{-1}\}_L}; \\ M(x_i, x_j) &= \left[\left\{ \frac{1}{E} \right\}_L - 2 \frac{(C_1 - C_2)^2 \bar{L}_1(x_i, x_j)\bar{L}_2(x_i, x_j)}{\{a^{-1}\}_L} \right]^{-1}; \\ a_i &= 18K_i \mu_i / (3K_i + 4\mu_i), \quad C_i = (3K_i - 2\mu_i) / 18K_i \mu_i; \\ E_i &= 9K_i \mu_i / (3K_i + \mu_i), \quad i = 1, 2. \end{aligned} \right\} \quad (9.34)$$

Здесь $N(x_k)$ и $N(x_i, x_j)$ определяют среднее значение КТР по сечению $S(x_k)$, перпендикулярному оси Ox_k , и среднее значение по длине L (вдоль оси Ox_k) соответственно.

Таким образом, при определении нижней границы модулей упругости (верхнего КТР) вначале проводится усреднение по длине L вдоль выделенного направления Ox_k , а затем по сечению $S(x_k)$, перпендикулярному Ox_k .

При определении верхней границы модулей упругости (нижнего КТР) порядок усреднения меняется: вначале по сечению $S(x_k)$, а затем по длине L вдоль оси Ox_k .

Если под знаком осреднения по координатам $\{K\}_L$ или $\{K\}_S$ стоит кусочно-разрывная функция, например модуль объемной упругости $K(r)$, то выполняется

$$\begin{aligned} \{K\}_L &= K_1 \bar{L}_1(x_i, x_j) + K_2 \bar{L}_2(x_i, x_j); \\ \{K\}_S &= K_1 \bar{S}_1(x_k) + K_2 \bar{S}_2(x_k). \end{aligned}$$

Положим

$$\begin{aligned} \bar{S}_1(x_3) &= m_1; \quad \bar{S}_2(x_3) = m_2; \quad \bar{L}_1(x_i, x_j) = m_1; \\ \bar{L}_2(x_i, x_j) &= m_2, \end{aligned} \quad (9.35)$$

тогда согласно (9.31) с учетом (9.32) получим

$$\left\{ \begin{aligned} & \left(\left\langle \frac{n}{K} \right\rangle - 2 \frac{\langle d \rangle \langle P \rangle}{\langle KP \rangle} \right)^{-1} \leq K \leq \frac{\langle KP \rangle}{\langle P \rangle} ; \\ & \left\langle \frac{1}{\mu} \right\rangle^{-1} \leq \mu \leq \langle \mu \rangle. \end{aligned} \right. \quad (9.36)$$

Если коэффициенты Пуассона компонентов МНМ равны ($\nu_1 = \nu_2$), то интервал для K из (9.36) примет вид

$$\left\langle \frac{1}{K} \right\rangle^{-1} \leq K \leq \langle K \rangle,$$

что совпадает с интервалом для K и μ , найденным по методу Фойгта и Ройсса.

При выполнении условий (9.35) уравнение (9.33) можно преобразовать к виду

$$\alpha_H = \langle \alpha \rangle - \frac{m_1 m_2 (\alpha_2 - \alpha_1) (a_1 - a_2)}{a_1 m_1 + a_2 m_2} ;$$

$$\alpha_B = \langle \alpha \rangle + 2 \frac{m_1 m_2 (\alpha_1 - \alpha_2) (C_1 - C_2) a_1 a_2}{a_1 m_2 + a_2 m_1} .$$

Здесь α_H определяет КТР для слоистой системы вдоль слоев, а α_B — перпендикулярно слоям.

Отличие полученного интервала для упругих модулей (9.23) от аналогичной оценки границ упругих модулей Хашина — Штрикмана заключается в том, что формулы, входящие в неравенство (9.23), позволяют учитывать более детально микроструктуру МНМ, а следовательно, сузить интервал значений для K и μ .

При этом в нашем случае микронеоднородности могут иметь произвольную форму, обладать анизотропными свойствами и располагаться в объеме случайным образом, что также расширяет возможности применения неравенства (9.23) по сравнению с двухсторонними оценками, полученными Йохом в предположении строгой периодичности расположения включений правильной формы и изотропности компонентов [77].

Полученные двухсторонние оценки эффективных свойств удобно использовать в сочетании с методом поэтапного осреднения, когда весь объем образца разбивается на участки с известным распределением компонентов, а затем проводится определение эффективных свойств с последовательным применением формул для верхней и нижней границ (комбинированный метод). Такая процедура позволяет получить формулы для эффективных свойств, расчет по которым дает значения, лежащие внутри интервала возможных значений и близкие к среднему арифметическому значению между M_H и M_B (9.16).

Шар в кубе. Рассмотрим макроскопически однородный и изотропный материал, состоящий из однородной матрицы и включений сферической формы. Будем считать, что каждое включение окружено поверхностью S_n , целиком лежащей в объеме V и ограничивающей объем V_n так, что $V_1/V_n = m_1$, где V_1 – объем включений. Допускается, что объем V_n имеет форму куба всех размеров – от некоторых конечных до исчезающе малых – таких, что ими можно заполнить весь объем материала (см. рис. 2.12). В этом случае можно выделить элементарную ячейку в виде шара в кубе, эффективные свойства которой будут равны свойствам всего МНМ.

Определим верхнюю и нижнюю границы для модулей K , μ и КТР α для модели шар в кубе. При определении нижней границы модулей упругости элементарную ячейку шар в кубе разобьем на две области: выделим цилиндр, образующие которого параллельны оси Ox_3 , а радиус равен радиусу шара $R = 1$ (рис. 9.2, а). Вначале определим свойства цилиндра, для которого $\bar{L}_1(x_1, x_2)$ и $\bar{L}_2(x_1, x_2)$ имеют вид

$$\left. \begin{aligned} \bar{L}_1(x_1, x_2) &= \pi_1 \sqrt{1 - \rho^2}; \quad \bar{L}_2(x_1, x_2) = 1 - \bar{L}_1(x_1, x_2); \\ \pi_1 &= 2(3m_1/4\pi)^{1/3}; \quad \rho = x_1^2 + x_2^2, \end{aligned} \right\} \quad (9.37)$$

а затем уже эффективные свойства элементарной ячейки.

Подставляя (9.37) в (9.32), для нижней границы получим выражения для $K(x_1, x_2)$ и $\mu(x_1, x_2)$:

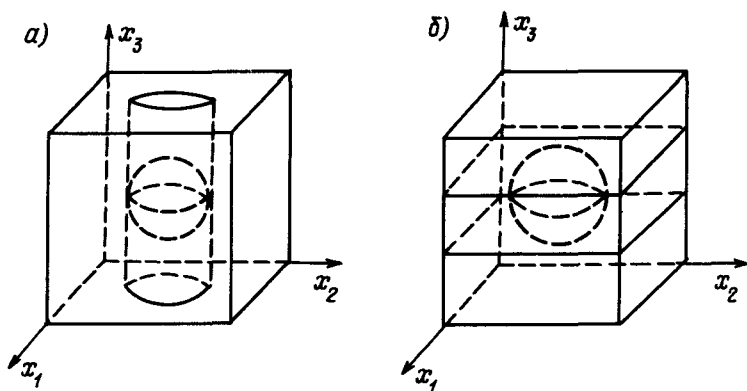


Рис. 9.2. Условное разбиение элементарной ячейки: а – при определении нижней границы модулей упругости; б – при определении верхней границы модулей упругости

$$\left. \begin{aligned} K(x_1, x_2) = K(\bar{\rho}) &= \frac{n_2}{K_2} + \left(\frac{n_1}{K_1} - \frac{n_2}{K_2} \right) \pi_1 \sqrt{1 - \rho^2} - \\ &- 2 \frac{[d_2 + (d_1 - d_2)\pi_1 \sqrt{1 - \rho^2}] [P_2 + (P_1 - P_2)\pi_1 \sqrt{1 - \rho^2}]}{K_2 P_2 + (K_1 P_1 - K_2 P_2)\pi_1 \sqrt{1 - \rho^2}}; \\ \mu(x_1, x_2) = \mu(\bar{\rho}) &= \mu_2^{-1} + (\mu_1^{-1} - \mu_2^{-1}) \pi_1 \sqrt{1 - \rho^2} \end{aligned} \right\} \quad (9.38)$$

Введем обозначения для эффективных упругих свойств цилиндра: модуль объемной упругости $\mathfrak{K}'$ и модуль сдвига γ' . Из (9.31) получаем

$$\left. \begin{aligned} \mathfrak{K}' &= \left\{ K(x_1, x_2) \right\}_S = 2 \int_0^1 K(\rho) \rho d\rho; \\ \gamma' &= \left\{ \mu(x_1, x_2) \right\}_S = 2 \int_0^1 \mu(\rho) \rho d\rho. \end{aligned} \right\} \quad (9.39)$$

Подставляя (9.38) в (9.39) и интегрируя, получим

$$\left. \begin{aligned} \mathfrak{K}' &= -2 \frac{C_2}{\pi_1^2} \ln \left| \frac{P_2}{A_3 \pi_1^2 + A_4 \pi_1 + P_2} \right| + \frac{2C_1}{\pi_1} + \\ &+ \frac{C_3}{\pi_1^3} [I_{C_4}(1 + C_5) - I_{C_4}(C_5)]; \\ \gamma' &= \frac{2\mu_2}{(t-1)\pi_1} \left\{ 1 - \frac{1}{(t-1)\pi_1} \ln |(t-1)\pi_1 + 1| \right\}, \end{aligned} \right\} \quad (9.40)$$

где

$$\begin{aligned} A_1 &= K_1 P_1 - K_2 P_2; \quad A_2 = K_2 P_2; \quad A_3 = P_1 + P_2 - A; \quad t = \mu_2/\mu_1; \\ A &= \left(\frac{K_2 n_1}{K_1} - 2d_1 \right) P_2 + \left(\frac{K_1 n_2}{K_2} - 2d_2 \right) P_1; \quad A_4 = A - 2P_2; \\ C_1 &= A_1/A_3; \quad C_2 = (A_2 A_3 - A_4 A_1)/(2A_3^2); \\ C_3 &= (A_4^2 A_1 - A_2 A_3 A_4 - 2A_3 P_2 A_1)/A_3^3; \\ C_4 &= (A^2 - 4P_1 P_2)/(4A_3^2 \pi_1^2); \quad C_5 = \frac{A_4}{2A_3 \pi_1}. \end{aligned}$$

Здесь $I_{C_4}(1 + C_5)$ и $I_{C_4}(C_5)$ можно определить с помощью обобщенного выражения $I_b(z)$

$$I_b(z) = \begin{cases} \frac{1}{2\sqrt{b}} \ln \frac{z - \sqrt{b}}{z + \sqrt{b}}, & b > 0; \\ \frac{1}{z}, & b = 0; \\ \frac{1}{2\sqrt{|b|}} \operatorname{arctg} \frac{z}{\sqrt{|b|}}, & b < 0, \end{cases}$$

где b и z в данном случае принимают значения $b = C_4$, $z = 1 + C_5$ и $b = C_4$, $z = C_5$ соответственно.

Рассмотрим цилиндр как квазиоднородную область со свойствами $\mathcal{X}'$ и γ' и определим свойства всей элементарной ячейки.

Относительную площадь сечения цилиндра, перпендикулярную оси Ox_3 , обозначим через π_2 . Усредняя модуль объемной упругости K и сдвига μ по сечению образца, согласно (9.32) получим

$$\left. \begin{aligned} K' &= \frac{K_2 P_2 + (\mathcal{X}' P' - K_2 P_2) \pi_2}{P_2 + (P' - P_2) \pi_2}; \\ \mu' &= \mu_2 + (\gamma' - \mu_2) \pi_2, \end{aligned} \right\} \quad (9.41)$$

где

$$P' = \frac{v'}{3 + 4v'}; \quad v' = \gamma' / \mathcal{X}'; \quad \pi_2 \approx \pi^{1/3} \left(\frac{3m_1}{4} \right)^{2/3}$$

Так как условиям определения нижней границы упругих свойств соответствуют условия определения верхней границы α , то определим верхнюю границу КТР α'' элементарной ячейки. Для определения КТР цилиндра δ'' подставим (9.37) в α_B из выражения (9.33). Тогда получим

$$\delta'' = \left(\int_0^1 \mu(\rho) N(\rho) \rho d\rho \right) \left(\int_0^1 M(\rho) \rho d\rho \right)^{-1}. \quad (9.42)$$

Здесь $M(\rho)$ и $N(\rho)$ определены согласно (9.34) с учетом (9.37). После преобразования выражений к виду, удобному для интегрирования, получим

$$M(\rho) = \frac{(a_1 - a_2) \pi_1 \sqrt{1 - \rho^2} + a_2}{(a_3 + a_4 - a_5) \pi_1^2 (1 - \rho^2) + \pi_1 (a_5 - 2a_4) \sqrt{1 - \rho^2} + a_4};$$

$$N(\rho) = \alpha_2 + (\alpha_1 - \alpha_2) \pi_1 \sqrt{1 - \rho^2} + 2\pi_1 \sqrt{1 - \rho^2} \times \\ \times (1 - \pi_1 \sqrt{1 - \rho^2}) \frac{b_1}{(a_1 - a_2) \pi_1 \sqrt{1 - \rho^2} + a_2};$$

$$a_3 = \frac{6K_1 + 2\mu_1}{3K_1 + 4\mu_1}; \quad a_4 = \frac{6K_2 + 2\mu_2}{3K_2 + 4\mu_2}; \quad b_1 = (\alpha_1 - \alpha_2) (C_1 - C_2) a_1 a_2;$$

$$a_5 = a_3 a_4 [E_1 E_2^{-1} (1 - \nu_2 - 2\nu_2^2) + E_2 E_1^{-1} (1 - \nu_1 - 2\nu_1^2) + 4\nu_1 \nu_2];$$

$$\nu_i = \frac{3K_i - 2\mu_i}{6K_i + 2\mu_i}, \quad i = 1, 2.$$

Введем обозначения

$$\Phi_1 = \int_0^1 M(\rho) N(\rho) \rho d\rho; \quad \Phi_2 = \int_0^1 M(\rho) \rho d\rho.$$

Проверяя интегрирование, определим

$$\Phi_1 = \frac{1}{2} A'_3 + \frac{1}{\pi_1} (A'_1 - B'_1) A'_3 + \frac{A'_3 C'_1}{2\pi_1^2} \ln \left(\frac{\pi_1^2}{B'_2} + B' \pi_1 + 1 \right) + \\ + \frac{A'_3}{\pi_1^2} \left(C'_2 - \frac{C'_1 B'_1}{2} \right) [I_{C'_3}(\pi_1 + B'_1/2) - I_{C'_3}(B'_1/2)];$$

$$\Phi_2 = \frac{D_2}{\pi_1} + \frac{1}{2\pi_1^2} D_2 (D_1 - B'_1) \ln \left(\frac{\pi_1^2}{B'_2} + B' \pi_1 + 1 \right) - \\ - \frac{1}{\pi_1^2} D_2 \left(\frac{1}{2} B'_1 (D_1 - B'_1) + B'_2 \right) [I_{C'_3}(\pi_1 + B_1/2) - I_{C'_3}(B'_1/2)],$$

где

$$B'_1 = \frac{a_5 - 2a_4}{a_3 + a_4 - a_5}; \quad B'_2 = \frac{a_4}{a_3 + a_4 - a_5}; \quad B' = \frac{B'_1}{B'_2};$$

$$D_1 = \frac{a_2}{a_1 - a_2}; \quad D_2 = \frac{a_1 - a_2}{a_3 + a_4 - a_5};$$

$$A'_1 = \frac{\alpha_2 a_1 + a_2 \alpha_1 - 2a_2 \alpha_2 + 2b_1}{\alpha_1 a_1 - \alpha_1 a_2 - \alpha_2 a_1 + \alpha_2 a_2 - 2b_1};$$

$$A'_2 = \frac{a_2 \alpha_2}{(\alpha_1 - \alpha_2)(a_1 - a_2) - 2b_1}; \quad A'_3 = \frac{(\alpha_1 - \alpha_2)(a_1 - a_2) - 2b_1}{a_3 + a_4 - a_5};$$

$$C'_1 = A'_2 - B'_2 - A'_1 B'_1 + B_1'^2; \quad C'_2 = B'_2 (B'_1 - A'_1); \quad C'_3 = \frac{(B'_1)^2}{4} + B'_2.$$

Таким образом, КТР цилиндрической области δ'' вдоль оси Ox_3

$$\delta'' = \Phi_1 / \Phi_2. \quad (9.43)$$

В дальнейшем будем считать, что цилиндрическая область квазиоднородная и ее свойства определяются по (9.40) и (9.43). Теперь на втором этапе проведем усреднение КТР по сечению элементарной ячейки, перпендикулярному оси Ox_3 .

Согласно (9.34) получим

$$\alpha'' = \frac{\alpha_2 (1 - \pi_2) a_2 + \delta'' \pi_2 a'}{(1 - \pi_2) a_2 + \pi_2 a'}, \quad (9.44)$$

где $a' = \frac{18 \mathfrak{X}' \gamma'}{3 \mathfrak{X}' + 4 \gamma'}$; $\mathfrak{X}'$ и γ' — определяются по (9.40).

Определим верхнюю границу для модулей упругости. В этом случае элементарную ячейку условно разобьем на две области следующим образом: проведем перпендикулярно оси Ox_3 касательные плоскости к шару (рис. 9.2, б). Для области, заключенной между касательными плоскостями, введем обозначения: $\mathfrak{X}''$ — объемный модуль, γ'' — модуль сдвига.

Для этой области

$$\bar{S}_1(x_3) = \pi_2 (1 - x_3^2), \quad \bar{S}_2(x_3) = 1 - \bar{S}_1(x_3). \quad (9.45)$$

Выражения для $K(x_3)$, $\mu(x_3)$ из (9.32) с учетом (9.45) определим в виде

$$\left. \begin{aligned} K(x_3) &= \frac{K_2 P_2 + (K_1 P_1 - K_2 P_2) \pi_2 (1 - x_3^2)}{P_2 + (P_1 - P_2) \pi_2 (1 - x_3^2)}; \\ \mu(x_3) &= \mu_2 + (\mu_1 - \mu_2) \pi_2 (1 - x_3). \end{aligned} \right\} \quad (9.46)$$

Согласно (9.31) верхние границы $\mathfrak{X}''$ и γ'' слоя толщиной $R = 1$

$$\left. \begin{aligned} \mathfrak{X}'' &= \left[\int_0^1 [K(x_3)]^{-1} dx_3 \right]^{-1}; \\ \gamma'' &= \left[\int_0^1 [\mu(x_3)]^{-1} dx_3 \right]^{-1}. \end{aligned} \right\} \quad (9.47)$$

Вычисляя интегралы (9.47) с учетом (9.46), получим

$$\left. \begin{aligned} \mathfrak{X}'' &= \left[\frac{B_1}{B_4} - \frac{B_1 B_4 - B_2 B_3}{B_4^2} I_{B_5}(1) \right]^{-1}; \\ \gamma'' &= \mu_2 (1 - t^{-1}) [I_{B_6}(1)]^{-1} \pi_2, \end{aligned} \right\} \quad (9.48)$$

где

$$B_1 = P_2 + B_2; \quad B_2 = (P_1 - P_2) \pi_2; \quad B_3 = K_2 P_2 + B_4;$$

$$B_4 = \pi_2 (K_1 P_1 - K_2 P_2); \quad B_5 = B_3/B_4; \quad B_6 = 1 + t(1 - t) \pi_2.$$

Рассматривая область между касательными плоскостями к шару как квазиоднородную с эффективными свойствами $\mathfrak{X}''$ и γ'' , определим эффективные модули K'' и μ'' всей элементарной ячейки. Для этого необходимо провести усреднение по объему элементарной ячейки вдоль оси Ox_3 . С учетом (9.48) и (9.32) получим

$$K'' = \left\{ \frac{n_2}{K_2} + \left(\frac{n''}{\varepsilon''} - \frac{n_2}{K_2} \right) \pi_1 - \right. \\ \left. - 2 \frac{[d_2 + (d'' - d_2)\pi_1] [P_2 + (P'' - P_2)\pi_1]}{K_2 P_2 + (\varepsilon'' P'' - K_2 P_2)\pi_1} \right\}^{-1}; \\ \mu'' = \left(\frac{1 - \pi_1}{\mu_2} + \frac{\pi_1}{\gamma''} \right)^{-1}, \quad (9.49)$$

где

$$n'' = 9/(3 + 4v''); \quad d'' = (3 - 4v'')/(3 + 4v''); \\ P'' = 6v''/(23 + v''); \quad v'' = \gamma''/\varepsilon''.$$

Определим теперь нижнюю границу КТР. Для слоя с учетом (9.45) согласно (9.33) можно записать

$$\delta' = \int_0^1 \frac{(\alpha_1 a_1 - \alpha_2 a_2) \pi_2 (1 - x_3^2) + \alpha_2 a_2}{(a_1 - a_2) \pi_2 (1 - x_3^2) + a_2} dx_3.$$

Интегрирование дает

$$\delta' = A_{11} + \frac{a_2 [a_1 (\alpha_1 + \alpha_2) - 2a_2 \alpha_2]}{\pi_2 (a_1 - a_2)^2} I_{A22}^{(1)}, \quad (9.50)$$

где

$$A_{11} = \frac{\alpha_1 a_1 - \alpha_2 a_2}{a_1 - a_2}; \quad A_{22} = 1 + \frac{a_2}{\pi_2 (a_1 - a_2)}.$$

Таким образом, эффективные свойства слоя толщиной $R = 1$ определяются по формулам (9.48), (9.50). Для определения нижней границы эффективного КТР элементарной ячейки необходимо провести усреднение вдоль оси Ox_3 , считая слой квазиоднородным. Согласно (9.34) с учетом (9.48), (9.50) получим

$$\alpha' = \alpha_2 + (\delta' - \alpha_2) \pi_1 + 2\pi_1 (1 - \pi_1) \frac{(\alpha_2 - \delta') (C_2 - C'') a_2 a''}{a'' \pi_1 + (1 - \pi_1) a_2}, \quad (9.51)$$

где

$$C'' = \frac{3\varepsilon'' - 2\gamma''}{18\varepsilon''\gamma''}; \quad a'' = \frac{18\varepsilon''\gamma''}{3\varepsilon'' + 4\gamma''}; \quad (9.52)$$

ε'' и γ'' определяются по формулам (9.48).

Таким образом, нижняя граница модулей упругости (верхняя граница КТР) определяется следующей схемой: в выделенном направлении (вдоль оси Ox_k) представительный объем V (элементарная ячейка) условно разбивается на цилиндрические области; вначале проводится усреднение свойств областей разбиения вдоль выделенного направления (по координате x_k), а после этого эффективные свойства усредняются по сечению $S(x_k)$, перпендикулярному оси Ox_k .

При определении верхней границы модулей упругости (нижней границы КТР) последовательность усреднения иная: вначале проводится усреднение по слоям (по сечению), перпендикулярным оси Ox_k , а затем свойства усредняются вдоль выделенного направления Ox_k .

Куб в кубе. Заменяем в рассматриваемой выше задаче шары на кубы того же объема. В этом случае элементарная ячейка будет иметь вид, изображенный на рис. 9.3. Так как границы раздела между компонентами – плоскости, то все вычисления существенно упрощаются (исчезает необходимость в интегрировании).

Вначале определим нижнюю границу модулей упругости элементарной ячейки куб в кубе. Для этого определим модуль объемной упругости $\mathfrak{E}'$ и модуль сдвига γ' прямоугольной призмы (рис. 9.3, б). Учитывая, что $L_1 = m_1^{1/3}$, а $L_2 = 1 - m_1^{1/3}$, средние $\mathfrak{E}'$ и γ' вдоль оси Ox_3 согласно (9.32) будут

$$\left. \begin{aligned} \mathfrak{E}' &= \left\{ \frac{n_2}{K_2} + \left(\frac{n_1}{K_1} - \frac{n_2}{K_2} \right) m_1^{1/3} - \right. \\ &\quad \left. - 2 \frac{[d_2 + (d_1 - d_2)m_1^{1/3}][P_2 + (P_1 - P_2)m_1^{1/3}]}{P_2 K_2 + (P_1 K_1 - P_2 K_2)m_1^{1/3}} \right\}^{-1}; \\ \gamma' &= \left(\frac{m_1^{1/3}}{\mu_1} + \frac{1 - m_1^{1/3}}{\mu_2} \right)^{-1}. \end{aligned} \right\} \quad (9.53)$$

Относительная площадь сечения прямоугольной призмы плоскостью $x_3 = \text{const}$ $S_1 = m_1^{2/3}$ ($S_2 = 1 - m_1^{2/3}$). Проведем усреднение свойств элементар-

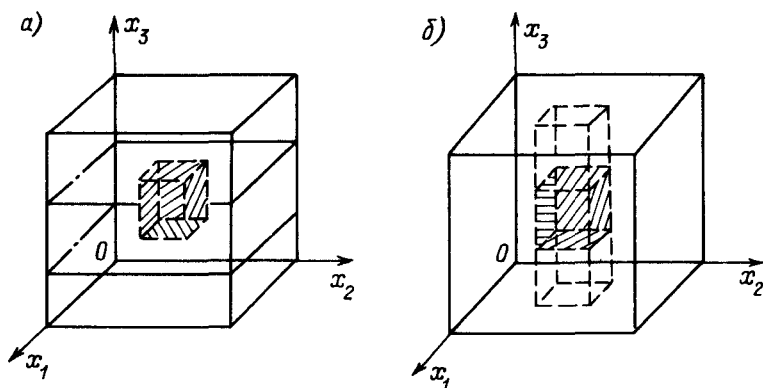


Рис. 9.3. Элементарная ячейка куб в кубе: а – разбиение элементарной ячейки при определении верхней границы модулей упругости; б – разбиение элементарной ячейки при определении нижней границы модулей упругости

ной ячейки по сечению $x_3 = \text{const}$, определим нижние границы модулей упругости K' и μ' всей элементарной ячейки:

$$\left. \begin{aligned} K' &= \frac{K_2 P_2 + (\mathfrak{E}' P' - K_2 P_2) m_1^{2/3}}{P_2 + (P' - P_2) m_1^{2/3}} ; \\ \mu' &= \mu_2 + (\gamma' - \mu_2) m_1^{2/3} . \end{aligned} \right\} \quad (9.54)$$

Проведя такую же процедуру усреднения для КТР, определим верхнюю границу КТР элементарной ячейки куб в кубе в виде

$$\alpha'' = \frac{\alpha_2 (1 - m_1^{2/3}) a_2 + \delta'' m_1^{2/3} a'}{(1 - m_1^{2/3}) a_2 + m_1^{2/3} a'} , \quad (9.55)$$

где

$$\begin{aligned} \delta'' &= \alpha_2 + (\alpha_1 - \alpha_2) m_1^{1/3} + \\ &+ 2 \frac{(m_1^{1/3} - m_1^{2/3}) (\alpha_1 - \alpha_2) (C_1 - C_2) a_1 a_2}{a_2 + (a_1 - a_2) m_1^{1/3}} . \end{aligned}$$

Здесь $\mathfrak{E}'$ и γ' , входящие в a' и P' , определяются по формулам (9.53).

Для определения верхней границы модулей упругости K'' , μ'' и нижней границы КТР α' элементарную ячейку разобьем на слои согласно рис. 9.3, а.

Проведя усреднение свойств вначале по сечению $x_3 = \text{const}$ (по слоям), а затем вдоль оси Ox_3 , получим модули упругости (верхнюю границу)

$$\left. \begin{aligned} K'' &= \left\{ \frac{n_2}{K_2} + \left(\frac{n_2}{\mathfrak{E}''} - \frac{n_2}{K_2} \right) m_1^{1/3} - \right. \\ &- 2 \frac{[d_2 + (d'' - d_1) m_1^{1/3}] [P_2 + (P'' - P_2) m_1^{1/3}]}{P_2 K_2 + (\mathfrak{E}'' P'' - K_2 P_2) m_1^{1/3}} \left. \right\}^{-1} \\ \mu'' &= \left(\frac{1 - m_1^{1/3}}{\mu_2} + \frac{m_1^{1/3}}{\gamma''} \right)^{-1} , \end{aligned} \right\} \quad (9.56)$$

где

$$\left. \begin{aligned} \mathfrak{E}'' &= \frac{K_2 P_2 + (K_1 P_1 - K_2 P_2) m_1^{1/3}}{P_2 + (P_1 - P_2) m_1^{2/3}} ; \\ \gamma'' &= \mu_2 + (\mu_1 - \mu_2) m_1^{1/3} ; \end{aligned} \right\} \quad (9.57)$$

КТР (нижнюю границу)

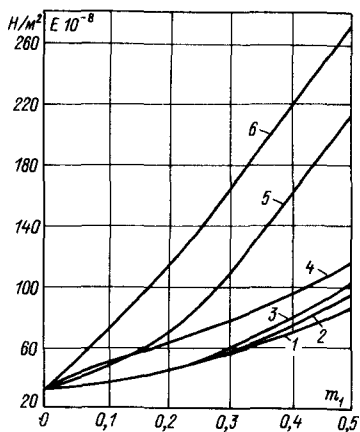


Рис. 9.4. Зависимость модуля Юнга композита эпоксидная смола — стеклянный порошок от объемной концентрации наполнителя

1, 6 — данные Хашина-Штрикмана; 3, 5 — модель шар в кубе; 2, 4 — модель куб в кубе

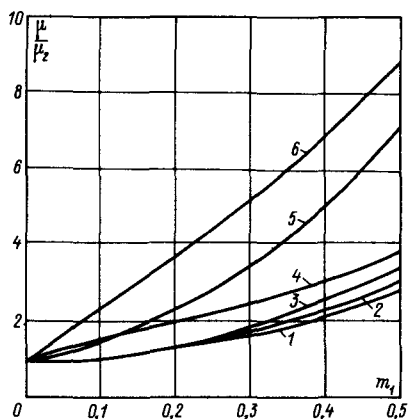
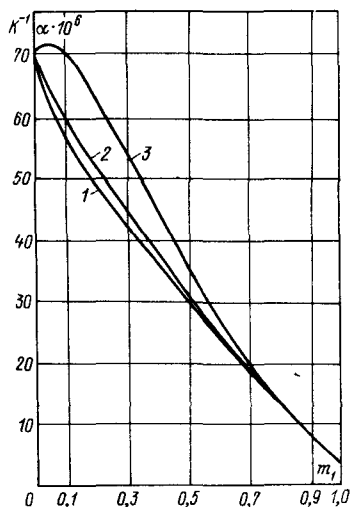


Рис. 9.5. Зависимость относительного модуля сдвига композита эпоксидная смола — стеклянный порошок от объемной концентрации наполнителя

1, 6 — данные Хашина-Штрикмана; 3, 5 — модель шар в кубе; 2, 4 — модель куб в кубе

Рис. 9.6. Зависимость КТР композита эпоксидная смола — стеклянный порошок от объемной концентрации наполнителя

1, 3 — модель куб в кубе; 2 — модель шар в бесконечном массиве [38, 77]



$$\alpha' = \alpha_2 + (\delta' - \alpha_2) m_1^{1/3} +$$

$$+ 2 \frac{(m_1^{1/3} - m_1^{2/3}) (\alpha_2 - \delta') (C_2 - C'') a'' a_2}{a_2 + (a'' - a_2) m_1^{1/3}} ;$$

$$(9.58)$$

$$\delta' = \frac{\alpha_1 a_1 m_1^{2/3} + \alpha_2 a_2 (1 - m_1^{2/3})}{a_1 m_1^{2/3} + a_2 (1 - m_1^{2/3})}.$$

Здесь α'' и γ'' , входящие в a'' и C'' , определяются по формулам (9.57).

На рис. 9.4 и 9.5 сравниваются модуль Юнга E и модуль сдвига μ , полученные на основе рассмотренных моделей, с рассчитанными по формулам двухсторонних оценок Хашина – Штрикмана [38, 77]. Из сравнения видно, что нижние границы модуля Юнга E для всех оценок практически совпадают, а верхние оценки существенно различаются. Наиболее узкие двухсторонние оценки E и μ дают формулы на основе модели куб в кубе.

На рис. 9.6 сравниваются параметры α для модели куб в кубе и для модели сферического включения в бесконечном массиве (формула Левина) [35, 77]. Из сравнения следует, что расчеты по формуле Левина дают значения α , лежащие внутри диапазона, полученного на основе модели куб в кубе. При этом сам диапазон достаточно узкий, что позволяет считать формулу Левина точной при малых концентрациях наполнителя ($m_1 < 0,2$). В этом случае отсутствует влияние соседних частиц на распределение упругих полей вокруг выделенной частицы. Если взять среднее арифметическое верхней и нижней границы α в этой области (см. рис. 9.6), то оно будет практически совпадать с точным решением (погрешность меньше 8%). Проведенные сравнения показали, что аналогичная картина наблюдается и для упругих модулей.

9.4. МЕТОД МОДЕЛИРОВАНИЯ СРЕДЫ С АНИЗОТРОПНЫМИ ВКЛЮЧЕНИЯМИ

Слоистые системы. Вначале определим упругие свойства слоистой структуры, у которой слои обладают ортотропными свойствами. Будем считать что оси симметрии слоев совпадают с осями координат (рис. 9.7).

Для компонентов (слоев) справедливы уравнения [38]

$$\langle \epsilon_{11}^{(i)} \rangle = \frac{1}{E_{11}^{(i)}} \langle \sigma_{11}^{(i)} \rangle - \frac{\nu_{12}^{(i)}}{E_{22}^{(i)}} \langle \sigma_{22}^{(i)} \rangle -$$

$$- \frac{\nu_{13}^{(i)}}{E_{33}^{(i)}} \langle \sigma_{33}^{(i)} \rangle + \alpha_{11}^{(i)} \Delta t;$$

$$\langle \epsilon_{22}^{(i)} \rangle = - \frac{\nu_{21}^{(i)}}{E_{11}^{(i)}} \langle \sigma_{11}^{(i)} \rangle + \frac{1}{E_{22}^{(i)}} \langle \sigma_{22}^{(i)} \rangle -$$

$$\left. \begin{aligned}
& - \frac{\nu_{23}^{(i)}}{E_{33}^{(i)}} \langle \sigma_{33}^{(i)} \rangle + \alpha_{22}^{(i)} \Delta t; \\
& \langle \epsilon_{33}^{(i)} \rangle = - \frac{\nu_{31}^{(i)}}{E_{11}^{(i)}} \langle \sigma_{11}^{(i)} \rangle - \frac{\nu_{32}^{(i)}}{E_{22}^{(i)}} \langle \sigma_{22}^{(i)} \rangle + \\
& + \frac{1}{E_{33}^{(i)}} \langle \sigma_{33}^{(i)} \rangle + \alpha_{33}^{(i)} \Delta t; \\
& \langle \epsilon_{31}^{(i)} \rangle = \frac{1}{\mu_{31}^{(i)}} \langle \sigma_{31}^{(i)} \rangle; \quad \langle \epsilon_{23}^{(i)} \rangle = \frac{1}{\mu_{32}^{(i)}} \langle \sigma_{23}^{(i)} \rangle; \\
& \langle \epsilon_{12}^{(i)} \rangle = \frac{1}{\mu_{12}^{(i)}} \langle \sigma_{11}^{(i)} \rangle.
\end{aligned} \right\} (9.59)$$

Индекс $i = 1, 2$ вверху указывает, к какому компоненту относится данная величина.

К уравнениям (9.59) добавляются условия совместности

$$\left. \begin{aligned}
& \langle \sigma_{33} \rangle = \langle \sigma_{33}^{(i)} \rangle; \quad \langle \sigma_{kl} \rangle = \\
& = m_1 \langle \sigma_{kl}^{(1)} \rangle + m_2 \langle \sigma_{kl}^{(2)} \rangle, \quad k, l \neq 3; \\
& \langle \epsilon_{33} \rangle = m_1 \langle \epsilon_{33}^{(1)} \rangle + m_2 \langle \epsilon_{33}^{(2)} \rangle; \\
& \langle \epsilon_{ij} \rangle = \langle \epsilon_{ij}^{(1)} \rangle = \langle \epsilon_{ij}^{(2)} \rangle, \quad i, j = 1, 2.
\end{aligned} \right\} (9.60)$$

Определим эффективные модули упругости вдоль и поперек слоев при $\Delta t = 0$.

Эффективный модуль Юнга вдоль оси Ox_1 (см. рис. 9.7) определяется при условиях $\langle \sigma_{11} \rangle \neq 0$; $\langle \sigma_{kl} \rangle = 0$, $k, l \neq 1$; $\langle \sigma_{33} \rangle = 0$.

Из (9.59) с учетом (9.60) получаем систему уравнений

$$\left. \begin{aligned}
& M_{11} \langle \sigma_{11}^{(1)} \rangle - S_{12} \langle \sigma_{22}^{(1)} \rangle = \frac{1}{E_{11}^{(2)}} \langle \sigma_{11} \rangle; \\
& - S_{21} \langle \sigma_{11}^{(1)} \rangle + M_{22} \langle \sigma_{22}^{(1)} \rangle = - \frac{\nu_{12}^{(2)}}{E_{11}^{(2)}} \langle \sigma_{11} \rangle
\end{aligned} \right\} (9.61)$$

Отсюда следует, что

$$\left. \begin{aligned} \langle \sigma_{11}^{(1)} \rangle &= \frac{1}{E_{11}^{(2)}} \frac{M_{22} - \nu_{21}^{(2)} S_{12}}{M_{11} M_{22} - S_{12} S_{21}} \langle \sigma_{11} \rangle ; \\ \langle \sigma_{22}^{(1)} \rangle &= \frac{1}{E_{11}^{(2)}} \frac{S_{21} - \nu_{12}^{(2)} M_{11}}{M_{11} M_{22} - S_{12} S_{21}} \langle \sigma_{11} \rangle , \end{aligned} \right\} \quad (9.62)$$

где

$$\begin{aligned} M_{11} &= \frac{m_1}{E_{11}^{(2)}} + \frac{m_2}{E_{11}^{(1)}} ; \quad M_{22} = \frac{m_1}{E_{22}^{(2)}} + \frac{m_2}{E_{22}^{(1)}} ; \\ S_{12} &= m_1 \frac{\nu_{12}^{(2)}}{E_{22}^{(2)}} + m_2 \frac{\nu_{12}^{(1)}}{E_{22}^{(1)}} ; \quad S_{21} = m_1 \nu_{21}^{(2)} / E_{11}^{(2)} + m_2 \nu_{21}^{(1)} / E_{11}^{(1)} . \end{aligned}$$

Согласно (9.60) $\langle \epsilon_{11} \rangle = \langle \epsilon_{11}^{(1)} \rangle$ и из (9.59) следует

$$\langle \epsilon_{11} \rangle = \frac{1}{E_{11}^{(1)}} \langle \sigma_{11}^{(1)} \rangle - \frac{\nu_{12}^{(1)}}{E_{22}^{(1)}} \langle \sigma_{22}^{(1)} \rangle . \quad (9.63)$$

Подставим в (9.63) выражения для $\langle \sigma_{11}^{(1)} \rangle$ и $\langle \sigma_{22}^{(1)} \rangle$ из (9.62):

$$\begin{aligned} \langle \epsilon_{11} \rangle &= \left\{ \frac{1}{E_{11}^{(1)}} \left[\frac{1}{E_{11}^{(2)}} M_{22} - \frac{\nu_{21}^{(1)}}{E_{11}^{(2)}} S_{12} \right] - \right. \\ &\quad \left. - \frac{\nu_{21}^{(1)}}{E_{22}^{(1)}} \left[\frac{S_{21}}{E_{11}^{(2)}} - M_{11} \frac{\nu_{21}^{(2)}}{E_{11}^{(2)}} \right] \right\} [M_{11} M_{22} - S_{12} S_{21}]^{-1} . \end{aligned} \quad (9.64)$$

Учитывая, что E_{11} — эффективный модуль Юнга слоистой системы вдоль слоев (оси Ox_1) определяется из $\langle \epsilon_{11} \rangle = E_{11}^{-1} \langle \sigma_{11} \rangle$, получаем

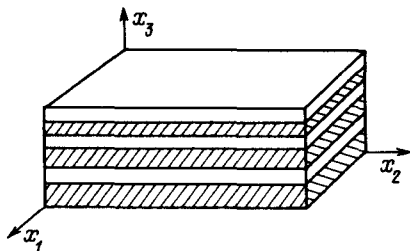


Рис. 9.7. Слоистая структура

$$E_{11} = \frac{M_{11} M_{22} - S_{12}^2}{\frac{1}{E_{11}^{(1)}} \left[\frac{M_{11}}{E_{11}^{(2)}} - \frac{\nu_{21}^{(2)}}{E_{11}^{(2)}} \right] - \frac{\nu_{12}^{(1)}}{E_{22}^{(1)}} \left[\frac{S_{21}}{E_{11}^{(2)}} - M_{11} \frac{\nu_{21}^{(2)}}{E_{11}^{(2)}} \right]} \quad (9.65)$$

Коэффициенты Пуассона ν_{21} и ν_{31} определяются из уравнений [39, 84]

$$\langle \epsilon_{22} \rangle = - \frac{\nu_{21}}{E_{11}} \langle \sigma_{11} \rangle; \quad \langle \epsilon_{33} \rangle = - \frac{\nu_{31}}{E_{11}} \langle \sigma_{11} \rangle.$$

На основании (9.59) и (9.62) получаем

$$\left. \begin{aligned} \frac{\nu_{21}}{E_{11}} &= \left[\frac{\nu_{21}^{(1)}}{E_{11}^{(1)}} \left(\frac{M_{22}}{E_{11}^{(2)}} - \frac{\nu_{21}^{(2)}}{E_{11}^{(2)}} S_{12} \right) - \right. \\ &\quad \left. - \frac{1}{E_{22}^{(1)}} \left(\frac{S_{21}}{E_{11}^{(1)}} - M_{11} \frac{\nu_{21}^{(2)}}{E_{11}^{(2)}} \right) \right] (M_{11} M_{22} - S_{12}^2)^{-1}; \\ \frac{\nu_{31}}{E_{11}} &= \frac{\nu_{31}^{(2)}}{E_{11}^{(2)}} + m_1 \left[P_{32} \left(\frac{S_{12}}{E_{11}^{(2)}} - \frac{\nu_{21}^{(2)}}{E_{11}^{(2)}} M_{11} \right) + \right. \\ &\quad \left. + P_{31} \left(\frac{M_{22}}{E_{11}^{(2)}} - \frac{\nu_{21}^{(2)}}{E_{11}^{(2)}} S_{12} \right) \right] (M_{11} M_{22} - S_{12}^2)^{-1}. \end{aligned} \right\} \quad (9.66)$$

Теперь определим модуль Юнга вдоль оси Ox_3 (перпендикулярно слоям). В этом случае задаются условия

$$\langle \sigma_{33} \rangle \neq 0; \quad \langle \sigma_{11} \rangle = 0; \quad \langle \sigma_{22} \rangle = 0. \quad (9.67)$$

С учетом (9.67) и (9.59) и (9.60) получим систему уравнений

$$\left. \begin{aligned} M_{11} \langle \sigma_{11}^{(1)} \rangle - S_{12} \langle \sigma_{22}^{(1)} \rangle &= m_2 P_{13} \langle \sigma_{33} \rangle; \\ -S_{12} \langle \sigma_{11}^{(1)} \rangle + M_{22} \langle \sigma_{22}^{(1)} \rangle &= m_2 P_{23} \langle \sigma_{33} \rangle, \end{aligned} \right\} \quad (9.68)$$

$$\text{где} \quad P_{13} = \frac{\nu_{13}^{(1)}}{E_{33}^{(1)}} - \frac{\nu_{13}^{(2)}}{E_{33}^{(2)}}; \quad P_{23} = \frac{\nu_{23}^{(1)}}{E_{33}^{(1)}} - \frac{\nu_{23}^{(2)}}{E_{33}^{(2)}}.$$

Из (9.68) получаем

$$\begin{aligned} \langle \sigma_{11}^{(1)} \rangle &= m_2 \frac{(P_{13} M_{22} + P_{23} S_{12})}{M_{11} M_{22} - S_{12} S_{21}} \langle \sigma_{33} \rangle; \\ \langle \sigma_{22}^{(1)} \rangle &= m_2 \frac{(P_{23} M_{11} + P_{13} S_{21})}{M_{11} M_{22} - S_{12} S_{21}} \langle \sigma_{33} \rangle. \end{aligned} \quad (9.69)$$

Согласно (9.60) $\langle \epsilon_{33} \rangle = m_1 \langle \epsilon_{33}^{(1)} \rangle + m_2 \langle \epsilon_{33}^{(2)} \rangle$, поэтому с учетом (9.59), (9.67) и (9.69)

$$\langle \epsilon_{33} \rangle = \left[\left\langle \frac{1}{E_{33}} \right\rangle - \left(P_{31} \frac{P_{13} M_{22} + P_{23} S_{12}}{M_{11} M_{22} - S_{12} S_{21}} - P_{31} \frac{P_{23} M_{11} + P_{13} S_{21}}{M_{11} M_{22} - S_{12} S_{21}} \right) m_1 m_2 \right] \langle \sigma_{33} \rangle ;$$

$$P_{31} = \frac{\nu_{31}^{(1)}}{E_{11}^{(1)}} - \frac{\nu_{31}^{(2)}}{E_{11}^{(2)}} ; \quad P_{32} = \frac{\nu_{32}^{(1)}}{E_{22}^{(1)}} - \frac{\nu_{32}^{(2)}}{E_{22}^{(2)}} . \quad (9.70)$$

При этом выполняется $\nu_{ij}/E_{jj} = \nu_{ji}/E_{ii}$ [38, 77].

Уравнение (9.70) можно переписать в виде

$$\langle \epsilon_{33} \rangle = \left[\left\langle \frac{1}{E_{33}} \right\rangle - \frac{P_{13}^2 M_{22} + P_{32}^2 M_{11} + 2P_{13} P_{23} S_{12}}{M_{11} M_{22} - S_{12}^2} m_1 m_2 \right] \langle \sigma_{33} \rangle . \quad (9.71)$$

Отсюда следует, что эффективный модуль Юнга слоистой системы вдоль оси Ox_3 (перпендикулярно слоям)

$$E_{33} = \left[\left\langle \frac{1}{E_{33}} \right\rangle - \frac{P_{13}^2 M_{22} + P_{32}^2 M_{11} + 2P_{13} P_{23} S_{12}}{M_{11} M_{22} - S_{12}^2} m_1 m_2 \right]^{-1} . \quad (9.72)$$

Коэффициенты Пуассона ν_{23} , ν_{13} определяются из уравнений [38, 77]

$$\langle \epsilon_{11} \rangle = - \frac{\nu_{13}}{E_{33}} \langle \sigma_{33} \rangle ; \quad \langle \epsilon_{22} \rangle = - \frac{\nu_{23}}{E_{33}} \langle \sigma_{33} \rangle .$$

Используя (9.69), можно получить

$$\left. \begin{aligned} \frac{\nu_{23}}{E_{33}} &= \frac{\nu_{23}^{(1)}}{E_{33}^{(1)}} + \frac{m_2}{M_{11} M_{22} - S_{12}^2} \left[\frac{\nu_{21}^{(1)}}{E_{11}^{(1)}} (P_{13} M_{22} + P_{23} S_{12}) - \right. \\ &\quad \left. - \frac{1}{E_{22}^{(1)}} (P_{23} M_{11} + P_{13} S_{21}) \right] ; \\ \frac{\nu_{13}}{E_{33}} &= \frac{\nu_{13}^{(1)}}{E_{33}^{(1)}} + \frac{m_2}{M_{11} M_{22} - S_{12}^2} \times \\ &\quad \times \left[\frac{\nu_{12}^{(1)}}{E_{22}^{(1)}} (P_{23} M_{11} + P_{13} S_{21}) - \frac{1}{E_{11}^{(1)}} (P_{13} M_{22} + P_{23} S_{12}) \right] . \end{aligned} \right\} \quad (9.73)$$

Модули сдвига μ_{ik} определяются при условиях $\langle \sigma_{ij} \rangle \neq 0, i \neq j$; $\langle \sigma_{ll} \rangle = 0$.

Из уравнений (9.59), (9.60) получаем модуль сдвига вдоль слоев

$$\mu_{kl} = m_1 \mu_{kl}^{(1)} + m_2 \mu_{kl}^{(2)}, \quad \text{т.е.} \quad \mu_{kl} = \langle \mu_{kl} \rangle, \quad (9.74)$$

а перпендикулярно слоям

$$\mu_{kl} = \left(\frac{m_1}{\mu_{kl}^{(1)}} + \frac{m_2}{\mu_{kl}^{(2)}} \right)^{-1}, \quad \text{т.е.} \quad \mu_{kl} = \left\langle \frac{1}{\mu_{kl}} \right\rangle^{-1}. \quad (9.75)$$

Коэффициент теплового расширения. КТР α_{ll} определяется из уравнения

$$\epsilon_{ll} = \alpha_{ll} \Delta t \quad (9.76)$$

при условии, что $\langle \sigma_{kl} \rangle = 0$. В этом случае из (9.59) с учетом (9.60) получаем систему уравнений

$$\left. \begin{aligned} M_{11} \langle \sigma_{11}^{(1)} \rangle - S_{12} \langle \sigma_{22}^{(1)} \rangle &= (\alpha_{11}^{(2)} - \alpha_{11}^{(1)}) m_2 \Delta t; \\ -S_{21} \langle \sigma_{11}^{(1)} \rangle + M_{22} \langle \sigma_{22}^{(1)} \rangle &= (\alpha_{22}^{(2)} - \alpha_{11}^{(1)}) m_2 \Delta t. \end{aligned} \right\} \quad (9.77)$$

Решая (9.77) относительно $\langle \sigma_{ii}^{(1)} \rangle$, получаем

$$\left. \begin{aligned} \langle \sigma_{11}^{(1)} \rangle &= m_2 \frac{(\alpha_{11}^{(2)} - \alpha_{11}^{(1)}) M_{22} + (\alpha_{22}^{(2)} - \alpha_{22}^{(1)}) S_{12}}{M_{11} M_{22} - S_{12}^2} \Delta t; \\ \langle \sigma_{22}^{(1)} \rangle &= m_2 \frac{(\alpha_{22}^{(2)} - \alpha_{22}^{(1)}) M_{11} + (\alpha_{11}^{(2)} - \alpha_{11}^{(1)}) S_{12}}{M_{11} M_{22} - S_{12}^2} \Delta t. \end{aligned} \right\} \quad (9.78)$$

КТР с учетом (9.78) можно определить в следующем виде: вдоль оси Ox_1 (параллельно слоям)

$$\alpha_{11} = \alpha_{11}^{(1)} + \frac{m_2}{M_{11} M_{22} - S_{12}^2} \left(\frac{D_{11}}{E_{11}^{(1)}} - \frac{\nu_{12}^{(1)}}{E_{22}^{(1)}} D_{22} \right), \quad (9.79)$$

где

$$\left. \begin{aligned} D_{11} &= (\alpha_{11}^{(2)} - \alpha_{11}^{(1)}) M_{22} + (\alpha_{22}^{(2)} - \alpha_{22}^{(1)}) S_{12}; \\ D_{22} &= (\alpha_{22}^{(2)} - \alpha_{22}^{(1)}) M_{11} + (\alpha_{11}^{(2)} - \alpha_{11}^{(1)}) S_{12}; \end{aligned} \right\} \quad (9.80)$$

вдоль оси Ox_3 (перпендикулярно слоям)

$$\alpha_{33} = \alpha_{33}^{(1)} m_1 + \alpha_{33}^{(2)} m_2 - m_1 m_2 \frac{P_{31} D_{11} + P_{32} D_{22}}{M_{11} M_{22} + S_{12}^2}. \quad (9.81)$$

Если слои изотропны, то для определения эффективных свойств можно воспользоваться полученными уравнениями, если положить $E_{ii}^{(k)} = E_k$; $\nu_{ij}^{(k)} = \nu_k$; $\alpha_{ji}^{(k)} = \alpha_k$, $k = 1, 2$.

Структуры с изолированными включениями. Для таких структур можно ввести обобщенную модель параллелепипеда в параллелепипеде, рассмотренную в § 2.1 при определении теплопроводности МНМ с изотропными компонентами. Ниже рассматривается более общий случай, когда компоненты обладают анизотропными свойствами [53]. Пусть изолированные вытянутые включения одинаково ориентированы и обладают ортотропными свойствами. Включения произвольной вытянутой формы заменяются прямоугольными параллелепипедами равного им объема, сохраняя при этом соотношение трех основных размеров. Будем считать, что оси симметрии включений и матрицы совпадают между собой и с осями координат. Если данное условие не выполняется, то этого можно добиться путем преобразования систем координат. Элементарная ячейка такой структурной модели изображена на рис. 9.8, а.

Предположим, что каждое включение 1 окружено поверхностью S_n , целиком лежащей в матрице 2 и ограничивающей объем V_n так, что $V_1/V_n = m_1$, где V_1 -

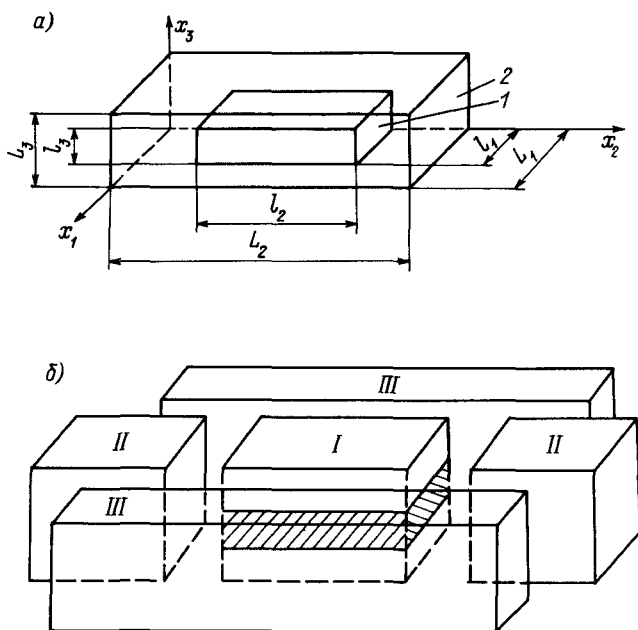


Рис. 9.8. К моделированию анизотропных структур: а – элементарная ячейка модели с вытянутыми включениями; б – условное разбиение элементарной ячейки на участки

объем включения, а m_1 — объемная концентрация включений в неоднородном материале. Допускается, что объем V_n имеет форму квадратных брусков всех размеров, от некоторых конечных до исчезающе малых, таких, что ими можно заполнить весь объем материала. При этом вытянутые включения заменим на бруски квадратного сечения того же объема. Тогда задача о распределении температурного поля и напряженно-деформированного состояния в неоднородном материале сводится к задаче о распределении температурного поля и напряженно-деформированного состояния в элементарной ячейке (см. рис. 9.8, а).

При определении нижней границы эффективных модулей упругости вдоль оси Ox_3 мысленно разобьем элементарную ячейку на участки согласно рис. 9.8, б. Используя формулы для слоистых структур, можно определить упругие свойства и КТР данной структурной модели. Определение эффективных свойств будем проводить на основе поэтапного усреднения: вначале определяются свойства участка I, а затем, считая его квазиоднородным и обладающим эффективными свойствами, определенными на первом этапе расчетов, можно определить эффективные свойства участка I + II и т. д.

На каждом шаге расчета рассматривается слоистая структура, ориентированная параллельно или перпендикулярно оси Ox_3 , поэтому алгоритм расчета можно построить следующим образом: вначале определяются свойства участка I, а затем I + II, после этого окончательно I + II + III.

Если положить $\bar{l}_i = \bar{l}_j = \bar{l}_k = m^{1/3}$, то параллелепипед в параллелепипеде (см. рис. 9.8) переходит в элементарную ячейку куб в кубе.

Данный алгоритм позволяет также определить эффективные свойства композита с регулярной волокнистой структурой. Элементарную ячейку для такой структуры можно представить в виде бруска квадратного сечения, в котором находится брусок квадратного сечения, моделирующий волокна. Поэтому, если положить один относительный размер анизотропного включения равным единице, например $\bar{l}_k = 1$, а два других размера $\bar{l}_i = \bar{l}_j = m^{1/2}$, то элементарная ячейка преобразуется в ячейку волокнистой структуры.

В приложении 1 приведена программа расчета термоупругих свойств композитов с анизотропными включениями.

В качестве примера рассмотрим применение данного алгоритма к расчету упругих свойств и КТР волокнистых структур.

Результаты экспериментального исследования КТР композита полимерная матрица — углеродистые волокна приведены в [90]. Свойства матрицы и углеродистых волокон, взятые из данной работы, даны в табл. 9.1 и 9.2. При проведении расчетов предполагалось, что свойства углеродистых волокон не зависят от температуры.

Расчет по данному алгоритму (разбиение элементарной ячейки согласно рис. 9.8) для композита с высокомодульными волокнами (см. табл. 9.2) при объемной концентрации волокон $m_1 = 0,5$ (относительные размеры волокон вдоль осей: $Ox_1 - \bar{l}_1 = 1$; Ox_2 и $Ox_3 - \bar{l}_2 = \bar{l}_3 = 0,5^{1/2} = 0,707$) и температуре $T = 100$ К дает:

Термоупругие свойства эпоксидного связующего

T, K	$\alpha_2 \cdot 10^{-6}, K^{-1}$	$E_2, ГПа$	ν_2
100	24,5	16,32	0,274
160	31,6	10,77	0,275
200	37,0	8,55	0,277
260	41,8	6,58	0,293
300	45,5	5,69	0,316
390	87,0	2,98	0,411

Примечание. Здесь введены обозначения $E_2 = E_{kk}^{(2)}$; $\alpha_2 = \alpha_{kk}^{(2)}$; $\nu_2 = \nu_{ij}^{(2)}$.

$$\alpha_{11} = -0,225 \cdot 10^{-6} K^{-1}; \alpha_{22} = 29,9 \cdot 10^{-6} K^{-1}; \alpha_{33} = 29,7 \times 10^{-6} K^{-1};$$

модули Юнга:

$$E_{11} = 213,7 \text{ ГПа}; E_{22} = 11,2 \text{ ГПа}; E_{33} = 11,5 \text{ ГПа};$$

коэффициенты Пуассона:

$$\nu_{12} = 1,65 \cdot 10^{-2}; \nu_{32} = 0,319; \nu_{21} = 0,294; \nu_{13} = 1,62 \cdot 10^{-2}; \nu_{31} = 0,299.$$

То, что $\alpha_{22} \neq \alpha_{33}$ и $E_{22} \neq E_{33}$, связано с различными условиями разбиения элементарной ячейки (см. рис. 9.8) по направлениям Ox_2 и Ox_3 . Для более точного анализа необходимо повторить вычисления таким образом, чтобы условия разбиения элементарной ячейки в каждом направлении совпадали, а затем взять среднее арифметическое

Таблица 9.2

Термоупругие свойства углеродных волокон

Волокна	$E_{11}^{(1)},$ ГПа	$E_{22}^{(1)},$ ГПа	$E_{33}^{(1)},$ ГПа	$B_{13}^{(1)},$ ГПа ⁻¹	$B_{12}^{(1)},$ ГПа	$B_{32}^{(1)},$ ГПа	$\alpha_{11}^{(1)} \times$ $\times 10^{-6},$ K^{-1}	$\alpha_{22}^{(1)} \times$ $\times 10^{-6},$ K^{-1}	$\alpha_{33}^{(1)} \times$ $\times 10^{-6},$ K^{-1}
Высоко-модульные	411	6,6	6,6	$9 \cdot 10^{-4}$	$0,8 \cdot 10^{-3}$	$7,42 \times 10^{-2}$	1,2	27,3	27,3
Высоко-прочные	262	13	13	10^{-3}	$1 \cdot 10^{-3}$	$3 \cdot 10^{-2}$	-1,2	27,3	27,3

Примечание. Здесь введено обозначение $B_{ij} = \nu_{ij}/E_{jj}$.

**Результаты расчета модулей Юнга
композита эпоксидная смола – высокомодульные волокна**

T, K	E_{11}, GPa	E_{22}, GPa	E_{33}, GPa
100	213,69	11,20	11,50
160	210,91	8,88	8,95
200	209,79	7,86	7,87
260	208,79	7,86	7,87
300	208,30	6,44	6,44
390	206,99	5,04	5,05

Таблица 9.4

**Результаты расчета модулей Юнга
композита эпоксидная смола – высокопрочные волокна**

T, K	E_{11}, GPa	E_{22}, GPa	E_{33}, GPa
100	139,16	15,11	15,14
160	136,38	12,26	12,26
200	135,24	10,90	10,95
260	134,29	9,61	9,72
300	133,85	9,04	9,18
390	132,53	7,40	7,58

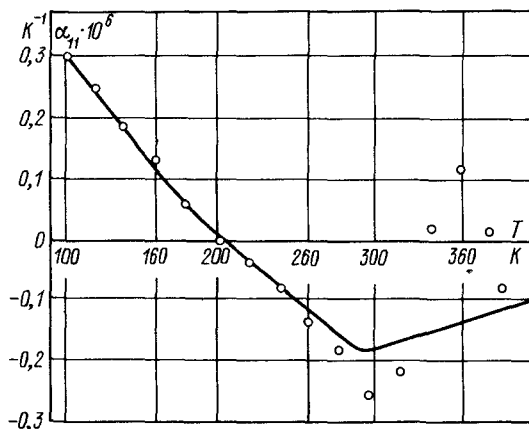


Рис. 9.9. Температурная зависимость α вдоль волокон композита эпоксидная смола – высокопрочные углеродные волокна
Точки – эксперимент [90]; кривая – расчет

верхнего и нижнего значений полученных эффективных свойств для данного направления.

Результаты расчетов температурных зависимостей модулей Юнга композита эпоксидная смола—углеродные волокна приведены в табл. 9.3 и 9.4.

На рис. 9.9 представлены расчетная температурная зависимость α композита эпоксидная смола—углеродные волокна и экспериментальные данные [90]. Из рисунка видно, что расхождение между экспериментом и расчетом увеличивается с ростом температуры. Это объясняется изменением условий контактирования на границе волокно—полимер с ростом температуры, которые не учитываются в расчете.

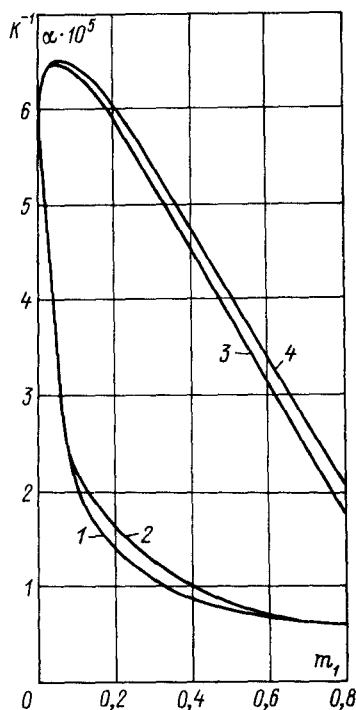


Рис. 9.10. Зависимость α волокнистой структуры от объемной концентрации волокон вдоль (1, 2) и поперек (3, 4) волокон
1, 3 — по формулам Левина [35, 77]; 2, 4 — по алгоритму поэтапного усреднения

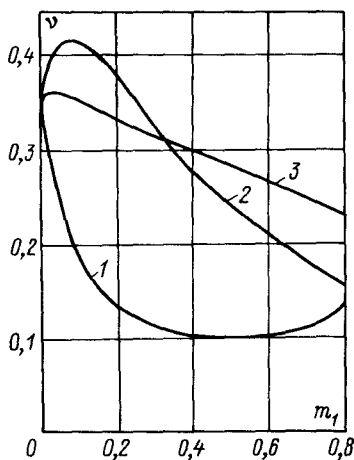


Рис. 9.11. Зависимость коэффициента Пуассона в трех плоскостях волокнистой структуры от объемной концентрации волокон
1 — ν_{12} ; 2 — ν_{23} ; 3 — ν_{21}

На рис. 9.10 представлены результаты расчета α по алгоритму поэтапного усреднения для волокнистой структуры с изотропными компонентами ($E_1 = 7 \cdot 10^{10}$ Па; $E_2 = 0,3 \cdot 10^{10}$ Па; $\nu_1 = 0,2$; $\nu_2 = 0,382$; $\alpha_1 = 0,49 \cdot 10^{-5}$ К $^{-1}$; $\alpha_2 = 6 \cdot 10^{-5}$ К $^{-1}$) и по формулам, предложенным Левиным и Ваниным для модели волокнистых структур [36, 38, 77].

На рис. 9.11 представлены результаты расчета зависимости коэффициентов Пуассона в трех плоскостях рассматриваемой волокнистой структуры ν_{12} , ν_{23} , ν_{31} от объемной концентрации по алгоритму поэтапного усреднения. Разработанный приближенный метод расчета модулей упругости и КТР наполненных систем может использоваться для прогнозирования эффективных свойств систем как с анизотропными, так и с изотропными свойствами компонентов.

9.5. МЕТОД МОДЕЛИРОВАНИЯ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ СРЕД

Об аналогии между упругостью и проводимостью. Эффективный тензор сопротивления ρ и эффективный тензор модулей податливости S определяются из уравнений

$$\rho = \rho_2 + (\rho_1 - \rho_2) m_1 B^{(1)}; \quad (9.82)$$

$$S = S_2 + (S_1 - S_2) m_1 \tilde{B}^{(1)}, \quad (9.83)$$

где $B^{(1)}$ и $\tilde{B}^{(1)}$ связывают физические характеристики, средние по объему, занятому первым компонентом, и средние по объему V представительного образца:

$$\langle j^{(1)} \rangle = B^{(1)} \langle j \rangle; \quad (9.84)$$

$$\langle \sigma^{(1)} \rangle = \tilde{B}^{(1)} \langle \sigma \rangle. \quad (9.85)$$

Из (9.82) и (9.83) следует, что аналогию между проводимостью и упругостью можно проводить, если $B^{(1)}$ и $\tilde{B}^{(1)}$ будут иметь одинаковый вид. В общем случае это условие не выполняется, так как $B^{(1)}$ и $\tilde{B}^{(1)}$ тензоры различных рангов и определяются из разных типов уравнений. Однако иногда при подборе упругих свойств компонентов МНМ можно добиться одинакового вида для некоторых компонентов тензоров $B^{(1)}$ и $\tilde{B}^{(1)}$, что позволяет для этих условий проводить аналогию между упругостью и проводимостью МНМ.

Рассмотрим простейшую структуру — слоистую. При одноосных растяжениях вдоль слоев выражение (9.85) на основании (9.62) примет вид (свойства слоев изотропны)

$$\left. \begin{aligned} \langle \sigma_{11}^{(1)} \rangle &= E_1 \frac{\langle E \rangle - \nu_1 \nu_2^2 \langle E/\nu \rangle}{\langle E \rangle^2 - (\nu_1/\nu_2)^2 \langle E/\nu \rangle} \langle \sigma_{11} \rangle; \\ \langle \sigma_{22}^{(1)} \rangle &= E_1 \frac{\nu_1 \nu_2 \langle E/\nu \rangle - \nu_2 \langle E \rangle}{\langle E \rangle^2 - (\nu_1 \nu_2)^2 \langle E/\nu \rangle} \langle \sigma_{11} \rangle; \\ \langle \sigma_{33}^{(1)} \rangle &= \langle \sigma_{33}^{(2)} \rangle = 0. \end{aligned} \right\} \quad (9.86)$$

При протекании тока вдоль слоев имеем ($\langle j_1 \rangle \neq 0$; $\langle j_2 \rangle = \langle j_3 \rangle = 0$)

$$\left. \begin{aligned} \langle j_1^{(1)} \rangle &= \rho_2 \langle j_2 \rangle / \rho_1; \\ \langle j_2^{(1)} \rangle &= \langle j_2^{(2)} \rangle = \langle j_3^{(1)} \rangle = \langle j_3^{(2)} \rangle = 0. \end{aligned} \right\} \quad (9.87)$$

Из сравнения (9.86) и (9.87) следует, что аналогию между упругостью и проводимостью можно проводить, если будет выполняться $\nu_1 = \nu_2$. Действительно, в этом случае (9.86) преобразуется к виду

$$\left. \begin{aligned} \langle \sigma_{11}^{(1)} \rangle &= E_1 \langle \sigma_{11} \rangle / E_2; \\ \langle \sigma_{22}^{(1)} \rangle &= \langle \sigma_{22}^{(2)} \rangle = \langle \sigma_{33}^{(1)} \rangle = \langle \sigma_{33}^{(2)} \rangle = 0, \end{aligned} \right\} \quad (9.88)$$

и уравнения (9.87) и (9.88) примут одинаковую форму.

Теперь рассмотрим одноосное растяжение перпендикулярно слоям. Согласно (9.69) имеем

$$\left. \begin{aligned} \langle \sigma_{33} \rangle &\neq 0; \quad \langle \sigma_{22} \rangle = \langle \sigma_{11} \rangle = 0; \\ \langle \sigma_{11}^{(1)} \rangle &= \langle \sigma_{22}^{(1)} \rangle = m_2 \left(\frac{\nu_1}{E_1} - \frac{\nu_2}{E_2} \right) \left/ \left(m_1 \frac{1 - \nu_2}{E_2} + \right. \right. \\ &\quad \left. \left. + m_2 \frac{1 - \nu_1}{E_1} \right) \right. \langle \sigma_{33} \rangle; \\ \langle \sigma_{33}^{(1)} \rangle &= \langle \sigma_{33}^{(2)} \rangle = \langle \sigma_{33} \rangle. \end{aligned} \right\} \quad (9.89)$$

При протекании тока перпендикулярно слоям будет выполняться

$$\left. \begin{aligned} \langle j_1^{(1)} \rangle &= \langle j_2^{(1)} \rangle = 0; \\ \langle j_3^{(1)} \rangle &= \langle j_3^{(2)} \rangle = \langle j_3 \rangle \neq 0. \end{aligned} \right\} \quad (9.90)$$

Из сравнения (9.89) и (9.90) следует, что аналогию между упругостью и проводимостью можно проводить, если выполняется $\nu_1/E_1 = \nu_2/E_2$.

Таким образом, аналогию между упругостью и проводимостью МНМ можно проводить, если пренебречь упругим взаимодействием между компонентами. Это приводит к существенным погрешностям при определении упругих свойств МНМ. Так, например, для пористого тела модули Юнга E_{Π} и модули сдвига μ_{Π} зависят от модулей компактного тела E_1 , μ_1 и пористости m_{Π} $E_{\Pi} = E_1 f_1(m_{\Pi})$; $\mu_{\Pi} = \mu_1 f_1(m_{\Pi})$. И если основываться на аналогии между упругостью и проводимостью, то $f_1(m_{\Pi}) = f_2(m_{\Pi})$, а это приводит к тому, что коэффициент Пуассона пористого тела $\nu_{\Pi} = \text{const}$ и равен коэффициенту Пуассона компактного тела, т. е. $\nu_{\Pi} = \nu_1 = (E_1/2\mu_1) - 1$, что противоречит экспериментальным данным [7].

В ряде случаев указанную аналогию можно использовать при двухсторонних оценках эффективных упругих свойств.

Многокомпонентные системы. Проблема определения модулей упругости K , μ для многокомпонентных материалов такая же, как и для проводимости (см. гл. 2).

В [50] для установления диапазона возможных значений эффективных модулей упругости многокомпонентных систем был исполь-

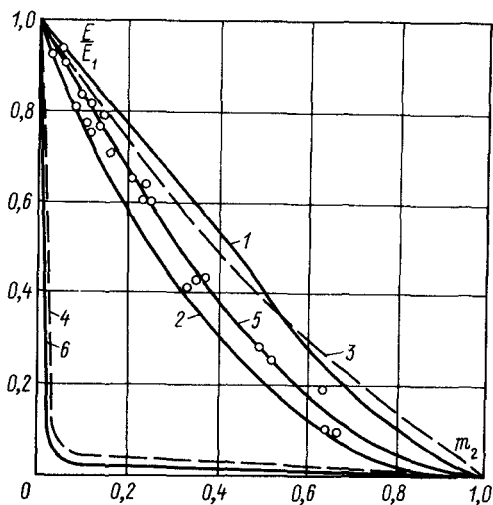


Рис. 9.12. Зависимость относительного модуля Юнга эпоксидной смолы от пористости

1, 2 — расчет по формулам (9.91); 3, 4 — двухсторонние оценки Хашина-Штрикмана [38, 77]; 5, 6 — оценки Хорошуна-Савина [74]. Точки — эксперимент

зован новый подход, основанный на неравенствах функционального анализа. Было показано, что для K и μ справедливы неравенства

$$\left. \begin{aligned} \langle K^p \rangle^{1/p} \leq K \leq \langle K^{-q} \rangle^{-1/q}; \\ \langle \mu^p \rangle^{1/p} \leq \mu \leq \langle \mu^{-q} \rangle^{-1/q}. \end{aligned} \right\} \quad (9.91)$$

Для статистических МНМ произвольное число p ($1/p + 1/q = 1$) определялось в виде

$$p = (1 + \delta)^{-1}; \quad \delta = 1, 2 m_1^{-1/3}.$$

На рис. 9.12 приведены рассчитанные по формулам (9.91) и экспериментальные данные для модуля Юнга пористой эпоксидной смолы ($K_2 = 0, \mu_2 = 0$). Из рисунка, видно, что неравенства (9.91) охватывают намного меньший диапазон возможных значений по сравнению с оценками Хашина-Штрикмана и Хорошуна-Савина и достаточно хорошо согласуются с опытными данными. Это позволяет рекомендовать формулы (9.91) при прогнозировании упругих свойств многокомпонентных систем.

Глава десятая

ТЕРМОУПРУГОСТЬ НЕОДНОРОДНЫХ СРЕД

10.1. МИКРОНЕОДНОРОДНЫЕ СРЕДЫ

В последнее время в литературе интенсивно обсуждается вопрос об упругих свойствах перколяционных систем [15, 73, 81, 83, 86, 88], что вызвано существенными особенностями их проводимости и упругости. Расчеты [87] показали, что при образовании бесконечного кластера (БК) (при $m_1 = m_{кр}$) в системе не появляется макроскопическая жесткость. Это объясняется тем, что вблизи порога $m_{кр}$ БК сильно разветвлен, содержит много одиночных связей и поэтому при деформации он складывается или растягивается без упругих напряжений. Было показано [82, 83], что для гранецентрированной кубической решетки критическая концентрация, при которой система становится жесткой, $m_{кр}^* = 0,43$ (для проводимости $m_{кр} = 0,119$), а модули упругости определялись в виде

$$K \sim \mu \sim (m_1 - m_{кр}^*)^f, \quad (10.1)$$

где $f = 4,4 \pm 0,6$.

В [87, 88] предлагалась более реалистическая модель, в которой фиксировался угол между сочленениями узлов, что приводило к дополнительному вкладу в упругую энергию. В этой модели макроскопическая упругость возникает сразу после образования БК. Для двухмерной системы был определен критический индекс $f = 3,3 \pm 0,5$.

Таким образом, первые исследования указали на зависимость параметров $m_{кр}^*$ и f для упругости не только от размерности системы, но и от ее упругих свойств.

В [51] были определены модули упругости K , μ и КТР α перколяционной модели, которая рассматривалась в гл. 2 (см. рис. 2.15). При определении K , μ и α элементарная ячейка перколяционной модели условно разбивалась на участки так же, как она разбивалась при определении эффективной проводимости. На основании формул (9.31), (9.32) и (9.33) определялись эффективные свойства участков разбиения, а затем при объединении участков были определены K , μ и α перколяционной модели в виде

$$K = \frac{x_3 h_3 (\bar{S}_2 + \bar{S}_3) + x_4 h_4 (\bar{S}_1 + \bar{S}_4)}{h_3 (\bar{S}_2 + \bar{S}_3) + h_4 (\bar{S}_1 + \bar{S}_4)} ; \quad (10.2)$$

$$\mu = \gamma_3 (\bar{S}_2 + \bar{S}_3) + \gamma_4 (\bar{S}_1 + \bar{S}_4) ; \quad (10.3)$$

$$\alpha = \frac{\delta_4 b_4 (\bar{S}_1 + \bar{S}_4) + \delta_3 b_3 (\bar{S}_2 + \bar{S}_3)}{b_4 (\bar{S}_1 + \bar{S}_4) + b_3 (\bar{S}_2 + \bar{S}_3)} , \quad (10.4)$$

где

$$\left. \begin{aligned} x_i &= \left[\left(\frac{n}{K} \right)_{\bar{l}_i} - 2 \frac{\{d\}_{\bar{l}_i} \{P\}_{\bar{l}_i}}{\{KP\}_{\bar{l}_i}} \right]^{-1} ; \\ \gamma_i &= \left\{ \frac{1}{\mu} \right\}_{\bar{l}_i} , \quad i = 1, 2; \end{aligned} \right\} \quad (10.5)$$

$$\left. \begin{aligned} x_3 &= \frac{\{x_1 h\}_{F_1}}{\{h\}_{F_1}} ; \quad x_4 = \frac{\{KP\}_{F_2}}{\{P\}_{F_2}} ; \\ \gamma_3 &= \{\gamma\}_{F_1} ; \quad \gamma_4 = \{\mu\}_{F_2} ; \\ F_1 &= \frac{\bar{S}_3}{(\bar{S}_2 + \bar{S}_3)} ; \quad F_2 = \frac{\bar{S}_1}{\bar{S}_1 + \bar{S}_4} ; \end{aligned} \right\} \quad (10.6)$$

$$\left. \begin{aligned} \delta_i &= \left\{ \alpha \right\}_{\bar{l}_i} + 2 \frac{(c_1 - c_2)(\alpha_1 - \alpha'_2) \bar{l}_i (1 - \bar{l}_i)}{\left\{ a^{-1} \right\}_{\bar{l}_i}}; \\ \delta_3 &= \left\{ \delta b \right\}_{F_1} / \left\{ b \right\}_{F_1}; \quad \delta_4 = \left\{ \alpha a \right\}_{F_2} / \left\{ a \right\}_{F_2}; \end{aligned} \right\} \quad (10.7)$$

$$h_k = 6v'_k / (3 + 4v'_k); \quad v'_k = \gamma_k / \varkappa_k; \quad b_k = 18 \varkappa_k \gamma_k / (3 \varkappa_k + 4 \gamma_k), \quad k = 1, 2, 3, 4.$$

Здесь $\{x\}_{y_1}$ означает усреднение свойства x по геометрическому параметру y_1 , т. е. $\{x\}_{y_1} = x_1 y_1 + x_2 (1 - y_1)$. Геометрические параметры перколяционной модели S_i, l_i приведены в табл. 2.1, только при вычислениях термоупругих свойств $\bar{S}_1$ определяется по формулам

$$\bar{S}_1 = \bar{S} + (\bar{S}'_1 - \bar{S})g(z); \quad \bar{S} = \left(\frac{m_1 - m_{кр}}{1 - m_{кр}} \right)^t;$$

$$g(z) = 5,53 - 8,3z^2 + 3,23z^3 + 0,54z^4; \quad z = K_2/K_1; \quad K_2 < K_1.$$

Это связано с тем, что корректирующая функция $g(z)$ зависит от отношения свойств компонентов z . Для проводимости $z = \lambda_2/\lambda_1$, а для упругости $z = K_2/K_1$.

Рассмотрим перколяционную модель (см. рис. 2.15) с крайне неоднородными компонентами ($K_2/K_1 \leq 10^{-4}$; $\mu_2/\mu_1 \leq 10^{-4}$) и проследим, как будут изменяться упругие свойства K и μ при разных значениях t и $m_{кр}$.

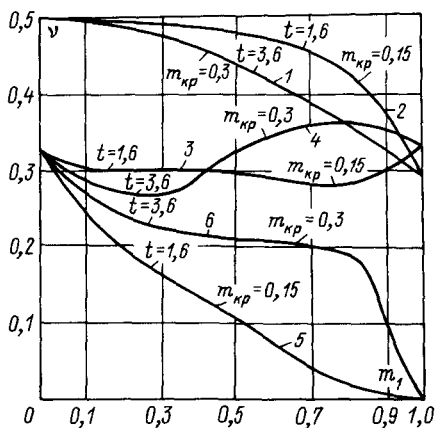


Рис. 10.1. Зависимость коэффициента Пуассона от объемной концентрации жесткого компонента m_1 при различных значениях K_2/K_1 , μ_2/μ_1 , μ_1/K_1 , μ_2/K_2 , t и $m_{кр}$

1, 2 — $K_2/K_1 = 10^{-4}$, $\mu_2/\mu_1 = 3 \cdot 10^{-6}$, $\mu_1/K_1 = 0,3$; 3, 4 — $K_2/K_1 = 10^{-4}$, $\mu_2/\mu_1 = 10^{-4}$, $\mu_1/K_1 = \mu_2/K_2 = 0,255$; 5, 6 — $K_2/K_1 = 6,75 \cdot 10^{-3}$, $\mu_2/\mu_1 = 2,155 \cdot 10^{-3}$, $\mu_1/K_1 = 0,773$

Результаты расчета. На рис. 10.1 приведена зависимость эффективного коэффициента Пуассона ν от объемной концентрации компонентов.

Из рис. 10.1 следует, что ν существенно зависит не только от $m_{кр}$ и t , но и от отношений μ_1/K_1 и μ_2/K_2 . Представляют интерес кривые 3, 4, в которых наблюдается немонотонная зависимость от концентрации: кривая 3 имеет минимум в области перехода БК в ИК жесткого компонента, кривая 4 имеет две точки экстремума в окрестности перехода ИК в БК и БК в ИК жесткого компонента. Обращает на себя внимание тот факт, что кривые 1, 2 ($\mu_1/K_1 = 0,3$; $\mu_2/K_2 = 0$) выпуклы вверх, а кривая 3 выпукла вниз, т. е. характер зависимости ν от концентрации существенно меняется с изменением отношений μ_1/K_1 и μ_2/K_2 .

На рис. 10.2 приведены зависимости $\lg K/K_1$ перколяционных систем от объемной концентрации компонентов и ν . Из графика видно их различие при одинаковых заданных $m_{кр}$ и t , но разных значениях коэффициента Пуассона у компонентов.

Расчеты показали, что, если $\mu_1/K_1 = \mu_2/K_2$, зависимость $\lg K/K_1$ от m_1 совпадает с зависимостью $\lg \lambda/\lambda_1$ от m_1 . А если модуль объем-

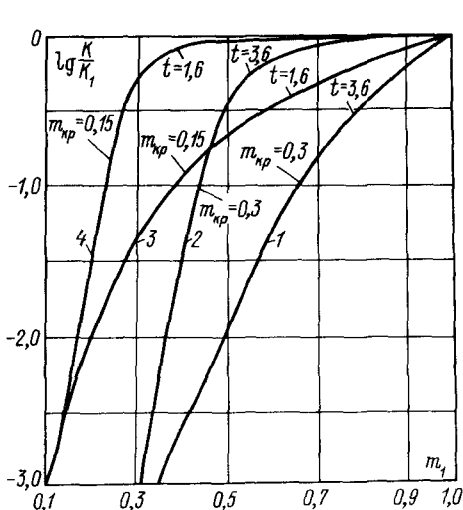


Рис. 10.2. Зависимость относительного модуля упругости K/K_1 от объемной концентрации жесткого компонента m_1 при $K_2/K_1 = 10^{-4}$
1, 3 — $\nu_1 = \nu_2 = 0,3$; 2, 4 — $\nu_1 = 0,3$, $\nu_2 = 0,49$. Кривые — расчет по формуле (10.2)

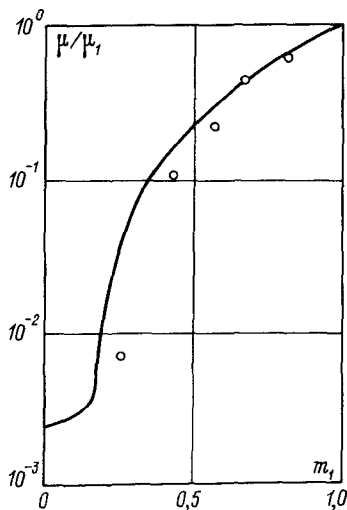


Рис. 10.3. Зависимость $\mu/\mu_1 = f(m_1)$
Точки — эксперимент [86]; кривая — расчет по формуле (10.3) при $t = 1,6$, $m_{кр} = 0,18$

ной упругости K представлять в виде (10.1), то $m_{кр}^*$ и f зависят от отношений μ_1/K_1 и μ_2/K_2 , т. е. для упругих свойств $m_{кр}^*$ и f не являются универсальными параметрами, как это имело место для проводимости. Таким образом, для уточнения значений $m_{кр}^*$ и f требуются дополнительные исследования.

В дальнейшем при расчете упругих свойств перколяционной модели (см. рис. 2.15) условимся принимать порог $m_{кр} = 0,15 \pm 0,03$, так как для рассматриваемой модели $m_{кр}$ является топологической характеристикой, а не значением объемной концентрации, при которой возникает жесткость перколяционной системы. Критический индекс f при этом будем приравнивать $t = 1,6 \div 2$ в связи с тем, что в данной модели критический индекс не зависит от свойств компонентов, а влияние на эффективные модули упругости коэффициентов Пуассона компонентов учитывается непосредственно при задании исходных данных.

Сравнение расчета с экспериментальными данными. Перколяционные эффекты в упругости могут проявляться в полимер-полимерных композитах. На рис. 10.3 представлена зависимость модуля сдвига композита спилот-бутадиен от объемной концентрации жесткого компонента m_1 . Результаты расчета модуля сдвига при заданных параметрах $m_{кр} = 0,18$ и $t = 1,6$ достаточно хорошо согласуются с экспериментальными данными.

В табл. 10.1 и 10.2 сопоставлены упругие модули, рассчитанные по формулам (10.2), (10.3), и экспериментальные данные для сплава WC-Co и композита W-SiO₂. Максимальная погрешность расчета не превышает 8%; при расчетах принимались $m_{кр} = 0,15$; $t = 1,6$.

На рис. 10.4 приведены рассчитанные по формуле (10.4) α и экспериментальные данные для сплавов W-Cu. Видно, что данные эксперимента хорошо согласуются с расчетом ($m_{кр} = 0,15$; $t = 1,6$) [51].

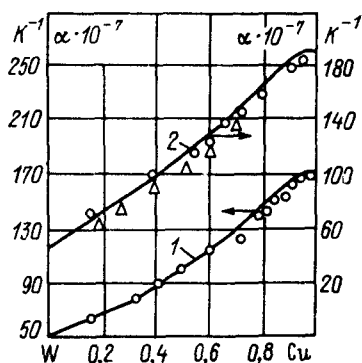


Рис. 10.4. Коэффициент теплового расширения сплава W - Cu [51]
1 - $T = 293-373$ К; 2 - 293 - 733 К; точки - эксперимент, кривые - расчет по формуле (10.4)

Упругие модули сплава WC – Co

Объемная концентрация, %	$E \cdot 10^{-11}$, Па		$\mu \cdot 10^{-11}$, Па		$K \cdot 10^{-11}$, Па	
	расчет	эксперимент	расчет	эксперимент	расчет	эксперимент
5,3	6,76	6,73	2,83	2,81	3,70	3,75
10,0	6,40	6,42	2,67	2,67	3,55	3,62
16,4	5,90	5,92	2,53	2,45	3,41	3,50
20,8	5,67	5,64	—	—	—	—
25,0	5,34	5,33	2,18	2,18	3,25	3,17
30,5	5,04	5,01	2,04	2,03	3,17	3,18
45,0	4,28	4,27	—	—	—	—

Таблица 10.2

Модуль Юнга композита W – SiO₂

Объемная концентрация вольфрама, %	$E \cdot 10^{-11}$, Па		
	расчет по формулам (10.2), (10.3)	расчет по формулам для модели эффективной среды [77]	эксперимент
0	0,80	0,80	0,80
10	0,89	0,92	0,91
20	1,04	1,06	1,05
30	1,23	1,21	1,18
40	1,49	1,44	1,37
50	1,73	1,69	1,60
100	3,55	3,55	3,55

В приложении 2 приведены блок-схема и программа расчета термоупругих свойств перколяционной модели.

10.2. НАПОЛНЕННЫЕ ПОЛИМЕРНЫЕ СРЕДЫ

Структурная модель. При создании полимерных материалов с наперед заданными свойствами одним из основных методов модификации полимеров является введение в полимер различных порошковых наполнителей. Определяющими факторами, влияющими на эффективные свойства таких материалов, являются каркас из частиц наполнителя [18, 43], межфазный слой (МФС) со свойствами, отличными от свойств исходного полимера [43, 46, 58, 61], перколяционные эффекты [15, 73, 84].

Рассмотрим структурную модель наполненного полимерного материала (НПМ) с учетом появления межфазного слоя на поверхности

контакта частицы наполнителя и полимера и перехода от ИК из агрегированных частиц к БК при увеличении объемной концентрации наполнителя.

Изменение структуры НПМ с увеличением объемной концентрации частиц m_n можно качественно описать так же, как это выполнено в § 2.5 при описании проводимости НПМ.

Определение эффективных свойств НПМ разбивается на два этапа: вначале определяются эффективные свойства БК агрегированных частиц, а затем, считая БК квазиоднородным, можно определить эффективные свойства НПМ. На первом этапе при определении эффективных свойств БК из агрегированных частиц используется усредненный элемент (УЭ) (см. рис. 2.28), а на втором — перколяционная модель (см. рис. 2.15).

При вычислении упругих свойств УЭ несколько изменим его геометрию (рис. 10.5). Это позволит упростить вычисления и учесть влияние размера частиц наполнителя на эффективные свойства НПМ.

Как было указано в § 2.5, при концентрации многогранников $m_k = 0,15$ образуется БК из агрегированных частиц ($m_k = g m_n$). При $m_k = 1$ весь объем занят БК, при этом концентрация частиц наполнителя m_n может меняться в диапазоне $0,3 \div 0,6$, т. е. предельное наполнение $m^* = 0,3 \div 0,6$.

Значение m^* зависит от условий взаимодействия поверхности частиц с полимером. При хорошей адгезии и высокой вязкости частицы покрываются слоем полимера толщиной Δl , который препятствует сближению частиц, т. е. центры частиц наполнителя могут приблизиться только на расстояние $d + 2\Delta l$ (d — диаметр частиц). В пределе Δl

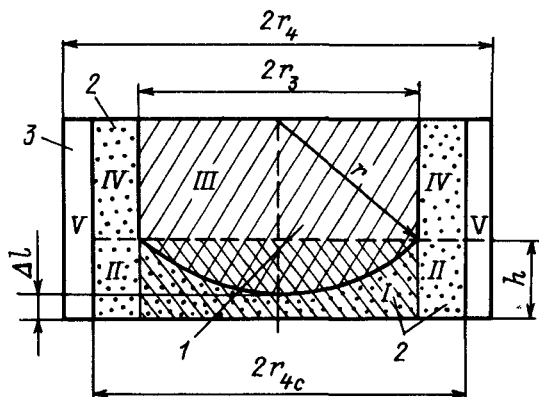


Рис. 10.5. Плоское изображение усредненного элемента НПМ
1 — частица; 2 — МФС; 3 — невозмущенный полимер. Римские цифры указывают номера участков разбиения

может достигать таких значений, что максимальное наполнение m^* достигнет примерно 0,3. При уменьшении Δl значение m^* растет. Максимальное значение $m^* = 0,6$ соответствует предельному наполнению объема хаотически расположенными шарами ($\Delta l \approx 0$).

Не весь полимер, находящийся в многограннике, изменяет свои свойства (переходит в МФС). Поэтому будем различать два геометрических параметра: Δl — толщину полимера в зоне контакта частиц и Δr_c — толщину МФС, покрывающего частицу наполнителя, т.е. Δr_c — толщина полимера у поверхности частицы с измененными свойствами. В частности, если в многограннике весь полимер перешел в состояние МФС, то $\Delta l \approx \Delta r_c$. Другой крайний случай возможен, когда $\Delta r_c \approx 0$ (доля МФС мала), а $\Delta l \neq 0$, т.е. между контактирующими частицами находится прослойка полимера с невозмущенными свойствами.

Для мелкодисперсного наполнителя объемная концентрация МФС $m_{\text{МФС}}$ будет зависеть от размера частиц r . Чтобы отразить эту зависимость в структурной модели УЭ (многогранника), определим зависимость $m_{\text{МФС}}$ от размера частиц наполнителя.

Объем МФС по определению

$$V_{\text{МФС}} = \frac{4}{3} \pi [(r + \Delta r_c)^3 - r^3] n, \quad (10.8)$$

где n — число частиц в объеме V ; Δr_c — толщина МФС, покрывающего частицы; r — радиус частицы.

Из (10.8) следует, что объемная концентрация МФС в УЭ

$$m_{\text{МФС}} = (1 - m_{2\kappa}) [(1 + \overline{\Delta r_c})^3 - 1], \quad (10.9)$$

где $\overline{\Delta r_c} = \Delta r_c / r$; $m_{2\kappa}$ — объемная концентрация полимера в УЭ.

Геометрические параметры УЭ зависят от среднего координационного числа [см. формулу (2.30)] и вычисляются: y_3 по формуле (2.31), y_4 по формуле (2.33), а нормировочный множитель g по (2.42) ($g = 1/m_{2\kappa}$). Значение y_{4c} , зависящее от доли МФС в УЭ (рис. 10.5), $y_{4c} = y_3(1 - m_{\text{МФС}})^{-1/3}$. (10.10)

Здесь $y_i = r_i / r$, где r — средний радиус частицы наполнителя, а индекс $i = 3, 4, 4c$.

Если в неоднородном материале присутствуют несколько видов неоднородностей, то использование классических методов усреднения (метод случайных функций, вариационные оценки, метод самосогласованного поля и другие [77]) вызывает затруднение. В этом случае перспективным является метод поэтапного усреднения [54].

Модели упругости и КТР усредненного элемента НПМ. Для определения упругих модулей и КТР усредненного элемента разобьем его на участки согласно рис. 10.5. Эффективные свойства участков разбиения будем определять с помощью формул (9.31)–(9.33). При этом

будем использовать формулы как для нижней (для областей I, II), так и для верхней границы (для областей III, IV) (комбинированный метод), что позволит получить формулы для K_3 , μ_3 и α_3 усредненного элемента, дающие близкие к среднему арифметическому значению от верхней и нижней границы результаты.

Процедура усреднения термоупругих свойств МНМ подробно описана в гл. 9, поэтому здесь будем приводить только конечные результаты.

Модуль упругости области I κ_1 определяется в виде

$$\kappa_1 = \frac{1}{S} \int \int_{(S)} K(x_1, x_2) dx_1 dx_2 = \frac{1}{\pi y_3^2} \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^{y_3} K(\rho) \rho d\rho, \quad (10.11)$$

где

$$K(\rho) = \left\{ \frac{n_{\text{МФС}}}{K_{\text{МФС}}} + \left(\frac{n_n}{K_n} - \frac{n_{\text{МФС}}}{K_{\text{МФС}}} \right) L_1(\rho) + \right. \\ \left. + 2 \frac{[d_{\text{МФС}} + (d_n - d_{\text{МФС}}) L_1(\rho)] + [P_{\text{МФС}} + (P_n - P_{\text{МФС}}) L_1(\rho)]}{K_{\text{МФС}} P_{\text{МФС}} + (K_n P_n - K_{\text{МФС}} P_{\text{МФС}}) L_1(\rho)} \right\}^{-1}$$

$$n_i = \frac{9}{3 + 4v_i}; \quad v_i = \frac{\mu_i}{K_i}; \quad P_i = \frac{6v_i}{3 + 4n_i}; \quad d_i = \frac{3 - 2v_i}{3 + 4v_i};$$

$i = n, \text{МФС}, m$.

Индексы $n, m, \text{МФС}$ соответственно обозначают: наполнитель, матрица, МФС.

Модуль сдвига области I

$$\gamma_1 = \frac{1}{S} \int \int_{(S)} \mu(x_1, x_2) dx_1 dx_2 = \frac{1}{\pi y_3^2} \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^{y_3} \mu(\rho) \rho d\rho, \quad (10.12)$$

где

$$\mu(\rho) = \left(\frac{1 - \bar{L}_1(\rho)}{\mu_{\text{МФС}}} + \frac{\bar{L}_1(\rho)}{\mu_n} \right)^{-1}$$

Функция $\bar{L}_1(\rho)$ определяется из геометрии УЭ:

$$\bar{L}_1(\rho) = \frac{\sqrt{1 - \rho^2} - z_2}{z_1 - z_2}; \quad z_1 = 1 + \Delta r_c; \quad z_2 = \sqrt{1 - y_3^2};$$

$$\rho^2 = x_1^2 + x_2^2. \quad (10.13)$$

Коэффициент теплового расширения области I δ_1 определяется по формуле

$$\delta_1 = \left(\int\limits_{(S)} \delta(x_1, x_2) \eta(x_1, x_2) dx_1 dx_2 \right) / \left(\int\limits_{(S)} \eta(x_1, x_2) dx_1 dx_2 \right) \quad (10.14)$$

или

$$\delta_1 = \left(\int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^{y_3} \delta(\rho) \eta(\rho) \rho d\rho \right) / \left(\int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^{y_3} \eta(\rho) \rho d\rho \right), \quad (10.15)$$

где

$$\delta(\rho) = \alpha_{\text{МФС}} + (\alpha_{\text{н}} - \alpha_{\text{МФС}}) L_1(\rho) + 2L_1(\rho) (1 - L_1(\rho)) \times$$

$$\times \frac{(\alpha_{\text{МФС}} - \alpha_{\text{н}}) (c_{\text{МФС}} - c_{\text{н}}) a_{\text{н}} a_{\text{МФС}}}{a_{\text{н}} (1 - L_1(\rho)) + a_{\text{МФС}} L_1(\rho)};$$

$$\eta(\rho) = \left[E_{\text{МФС}}^{-1} + (E_{\text{н}}^{-1} - E_{\text{МФС}}^{-1}) L_1(\rho) - 2L_1(\rho) (1 - L_1(\rho)) \times \right. \\ \left. \times \frac{(c_{\text{МФС}} - c_{\text{н}})^2}{a_{\text{МФС}} + (a_{\text{н}} - a_{\text{МФС}}) L_1(\rho)} \right]^{-1};$$

$$c_i = \frac{3K_i - 2\mu_i}{18K_i \mu_i}; \quad a_i = \frac{18K_i \mu_i}{3K_i + 4\mu_i}; \quad E_i^{-1} = \frac{3K_i + \mu_i}{9K_i \mu_i};$$

$i = \text{н, МФС, м.}$

Интегралы (10.11)–(10.15) вычисляются довольно просто, однако результаты получаются громоздкими, поэтому здесь не приводятся.

Области I и II расположены параллельно (см. рис. 10.5), поэтому объемный и сдвиговой модули упругости и КТР области $I + II$ определяются по формулам

$$\mathfrak{x}_2 = \frac{\mathfrak{x}_1 P_1' y_3^2 + K_{\text{МФС}} P_{\text{МФС}} (y_{4c}^2 - y_3^2)}{P_1' y_3^2 + P_{\text{МФС}} (y_{4c}^2 - y_3^2)};$$

$$\gamma_2 = \gamma_1 \bar{y}^2 + \mu_{\text{МФС}} (1 - \bar{y}^2); \quad \bar{y} = y_3 / y_{4c}; \quad (10.16)$$

$$\delta_2 = \frac{\delta_1 b_1 y_3^2 + \alpha_{\text{МФС}} a_{\text{МФС}} (y_{4c}^2 - y_3^2)}{b_1 y_3^2 + a_{\text{МФС}} (y_{4c}^2 - y_3^2)};$$

$$P_1 = \frac{6\nu_1'}{3 + 4\nu_1'}; \quad \nu_1' = \frac{\gamma_1}{\mathfrak{x}_1}; \quad b_1 = \frac{18\mathfrak{x}_1 \gamma_1}{3\mathfrak{x}_1 + 4\gamma_1}.$$

Для областей $III + IV$ модули объемной упругости $\mathfrak{E}_3$, сдвига γ_3 и КТР δ_3 определяются в виде

$$\left. \begin{aligned} \mathfrak{E}_3 &= \frac{K_H P_H y_3^2 + K_{M\Phi C} P_{M\Phi C} (y_{4c}^2 - y_3^2)}{P_H y_3^2 + P_{M\Phi C} (y_{4c}^2 - y_3^2)} ; \\ \gamma_3 &= \mu_H \bar{y}^2 + \mu_{M\Phi C} (1 - \bar{y}^2) ; \\ \delta_3 &= \frac{\alpha_H a_H y_3^2 + \alpha_{M\Phi C} a_{M\Phi C} (y_{4c}^2 - y_3^2)}{a_H y_3^2 + a_{M\Phi C} (y_{4c}^2 - y_3^2)} . \end{aligned} \right\} \quad (10.17)$$

Области $I + II$ и $III + IV$ расположены последовательно, поэтому эффективные модули объемной упругости $\mathfrak{E}_4$ и сдвига γ_4 усредненного элемента определяются в виде

$$\mathfrak{E}_4 = \left[\frac{n_2}{\mathfrak{E}_2} \bar{L}_a + \frac{n_3}{\mathfrak{E}_3} \bar{L}_b - 2 \frac{(d_2 \bar{L}_a + d_3 \bar{L}_b) (P_2 \bar{L}_a + P_3 \bar{L}_b)}{\mathfrak{E}_2 P_2 \bar{L}_a + \mathfrak{E}_3 P_3 \bar{L}_b} \right]^{-1} ; \quad (10.18)$$

$$\gamma_4 = \left[\frac{\bar{L}_a}{\gamma_2} + \frac{\bar{L}_b}{\gamma_3} \right]^{-1} , \quad (10.19)$$

где

$$\bar{L}_a = 1 - \frac{z_2}{z_1} ; \quad \bar{L}_b = \frac{z_2}{z_1} ; \quad v_k = \gamma_k / \mathfrak{E}_k ;$$

$$n_k = \frac{9}{3 + 4v_k} ; \quad d_k = \frac{3 - 2v_k}{3 + 4v_k} ; \quad P_k = \frac{6v_k}{3 + 4v_k} ; \quad k = 2, 3.$$

Эффективный коэффициент теплового расширения определяется в виде

$$\delta_4 = \delta_2 \bar{L}_a + \delta_3 \bar{L}_b + 2 \bar{L}_a \bar{L}_b \frac{(c_2 - c_3) (\delta_2 - \delta_3)}{b_2 \bar{L}_b + b_3 \bar{L}_a} b_2 b_3 , \quad (10.20)$$

где

$$c_k = \frac{3 \mathfrak{E}_k - 2 \gamma_k}{18 \mathfrak{E}_k \gamma_k} ; \quad b_k = \frac{18 \mathfrak{E}_k \gamma_k}{3 \mathfrak{E}_k + 4 \gamma_k} ; \quad k = 2, 3.$$

Таким образом, УЭ состоит из двух областей $I + II + III + IV$ и области V , которые расположены параллельно. Окончательно для УЭ получаем

$$K_3 = \frac{K_M P_M (y_4^2 - y_{4c}^2) + \alpha_4 P_4 y_{4c}^2}{P_M (y_4^2 - y_{4c}^2) + P_4 y_{4c}^2}; \quad (10.21)$$

$$\mu_3 = \mu_H \left(1 - \left(\frac{y_{4c}}{y_4} \right)^2 \right) + \gamma_4 \left(\frac{y_{4c}}{y_4} \right)^2; \quad (10.22)$$

$$\alpha_3 = \frac{\alpha_M a_M (y_4^2 - y_{4c}^2) + \delta_4 b_4 y_{4c}^2}{a_M (y_4^2 - y_{4c}^2) + b_4 y_{4c}^2}; \quad (10.23)$$

$$P_4 = \frac{6\nu_4}{3 + 4\nu_4}; \quad \nu_4 = \gamma_4/\alpha_4; \quad b_4 = \frac{18\alpha_4\gamma_4}{3\alpha_4 + 4\gamma_4}.$$

Считая кластер из агрегированных частиц, свойства которого определяются по формулам (10.21)–(10.23), квазиоднородным, можно неоднородный материал рассматривать как двухкомпонентную систему: один компонент – матрица, другой – кластер из агрегированных частиц. На втором этапе расчетов для определения эффективных свойств НПМ используем перколяционную модель.

Результаты расчетов. Обычно не вся исходная информация, необходимая для расчета эффективных свойств НПМ, известна, поэтому в ряде случаев приходится принимать те или иные допущения.

Объемную концентрацию полимера в УЭ $m_{2к}$ при расчетах эффективных свойств определяли из предельного наполнения m^* , т. е. считалось, что при предельном наполнении весь объем V равномерно заполнен многогранниками. При уменьшении объемной концентрации наполнителя плотность БК не меняется, а уменьшается его объемная концентрация m_k . Далее считалось, что БК из многогранников возникает при $m_{кр} = 0,15$. Критическая концентрация наполнителя $m_{н,кр}$, при которой образуется БК, в этом случае определялась из равенства $m_{н,кр} = m_{кр} \cdot (1 - m_{2к})$. Когда $m^* = 0,6 \div 0,5$ ($m_{2к} = 0,4 \div 0,5$), $m_{н,кр} = 0,09 \div 0,075$. Эти значения критической концентрации наполнителя хорошо согласуются с экспериментальными данными $m_{н,кр} = 0,06 \div 0,1$ по электропроводности наполненных полимерных материалов [84].

Зависимость КТР композита эпоксидная смола ($K_M = 2,75 \times 10^5$ Па; $\mu_M = 12,5 \cdot 10^5$ Па; $\alpha_M = 71 \cdot 10^{-6}$ К $^{-1}$) – порошок стекла ($K_H = 400 \cdot 10^5$ Па; $\mu_H = 304 \cdot 10^5$ Па; $\alpha_H = 3,55 \cdot 10^{-6}$ К $^{-1}$) от объемной концентрации наполнителя представлена на рис. 10.6. Расчет КТР по изложенной выше методике достаточно хорошо согласуется с экспериментальными данными [85].

Детальное исследование линейного расширения $\Delta L/L_0$ композита эпоксидная смола – порошок меди проведено в работе [89]. Для расчета эффективных свойств данной системы принималось, что свой-

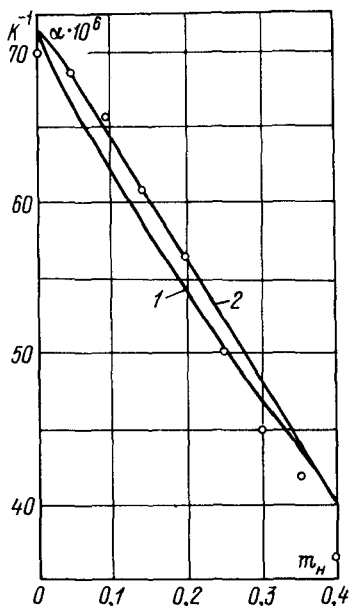


Рис. 10.6. Зависимость КТР композита эпоксидная смола – стекланный порошок от объемной концентрации наполнителя [91]

1 – расчет по формуле Кернера [84]; 2 – по приведенной методике при $K_{МФС}/K_M = \mu_{МФС}/\mu_M = \alpha_{МФС}/\alpha_M = 1$

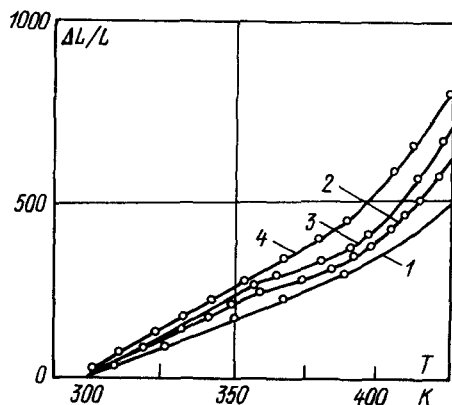


Рис. 10.7. Зависимость линейного теплового расширения композита эпоксидная смола – медный порошок при $m_n = 0,3$ от температуры

Кривые – расчет: 1 – $d = 5$ мкм; 4 – $d \geq 100$ мкм. Точки – эксперимент: 2 – $d = (5-10)$ мкм; 3 – $d = 40-60$ мкм

ства меди не изменяются в диапазоне температур $300 \div 450$ К и $K_H = 106,8$ ГПа; $\mu_H = 49$ ГПа; $\alpha_H = 16,8 \cdot 10^{-6}$ К $^{-1}$. Свойства эпоксидной смолы определялись по аппроксимирующим зависимостям

$$\alpha_M = (-46,8 + 110,0 T \cdot 10^{-2} - 48,5 T^2 \cdot 10^{-4} + 74,2 T^3 \cdot 10^{-7}) \times 10^{-6} \text{ К}^{-1};$$

$$E_M = (34,25 - 24,80 T \cdot 10^{-2} + 77,10 T^2 \cdot 10^{-5} - 8,76 \cdot 10^3 \cdot 10^{-7}) \text{ ГПа};$$

$$\nu_M = 0,28 - 0,00917 T \cdot 10^{-3} - 0,12 T^2 \cdot 10^{-5} + 0,52 T^3 \cdot 10^{-8}.$$

На рис. 10.7 представлены рассчитанное отношение $\Delta L/L_0$ и экспериментальные данные [89]. Согласно разработанной методике расчета термоупругих свойств НПМ влияние размера частиц наполнителя на эффективные свойства проявляется через $\Delta r_c = \Delta r_c/r$, которое в общем случае неизвестно. Из геометрических расчетов УЭ (см. рис.10.5)

следует, что если $y_{4c} = y_4$, то относительная толщина межфазного слоя $\Delta \bar{r}_c = 0,183$. В этом случае весь полимер в многограннике (УЭ) обладает свойствами МФС (объемная концентрация МФС в БК $m_{\text{МФС}} = m_{2k}$). При расчетах принималось, что эти условия ($y_{4c} = y_4$) выполняются для частиц с $d < 5$ мкм, т. е. считалось, что $\Delta r_c \leq 0,45$ мкм. Свойства МФС-слоя подбирались из лучшего согласия расчета и эксперимента и принимались равными $K_{\text{МФС}} = 5K_M$, $\mu_{\text{МФС}} = 5\mu_M$, $\alpha_{\text{МФС}} = 0,2\alpha_M$. В результате принятых допущений был проведен расчет $\Delta L/L$, который достаточно хорошо согласуется с экспериментом для частиц с $d < 5$ мкм (кривая 1).

Для частиц с $d \geq 100$ мкм считалось, что $y_{4c} = y_3$, т. е. весь полимер в УЭ обладает свойствами ненаполненного полимера ($\Delta \bar{r}_c \approx 0$). В этом случае расчет $\Delta L/L$ дал значения, хорошо согласующиеся с экспериментальными данными для частиц с $d = 125-150$ мкм (кривая 4).

На рис. 10.8 представлены рассчитанные и экспериментальные модули Юнга полиэтилена высокой плотности (ПЭВП), наполненного активированным кальцитом [18]. Модули Юнга и коэффициенты Пуассона соответственно $E_H = 26 \cdot 10^9$ Па; $\nu_H = 0,27$ и $E_M = 1,53 \cdot 10^9$ Па; $\nu_M = 0,45$. Размеры частиц лежали в диапазоне $(1 \div 10)$ мкм. Расчеты хорошо согласуются с экспериментальными данными при $m_H \leq 0,3$, если принять, что модуль всестороннего сжатия МФС $K_{\text{МФС}} = 5K_M$, модуль сдвига $\mu_{\text{МФС}} = 5\mu_M$, а $\Delta \bar{r}_c = 0,18$. Точка при $m_H = 0,34$ лежит выше верхней границы Хашина—Штрикмана. Это может объясняться двумя причинами: возникновением в композите новой фазы с модулем Юнга выше модулей Юнга исходных компонентов или погрешностью измерений. Для выяснения этого требуются дополнительные исследования.

В работе [18] предложена схема расчета упругих свойств данного композита на основе неравенства Хашина—Штрикмана. Отметим, что

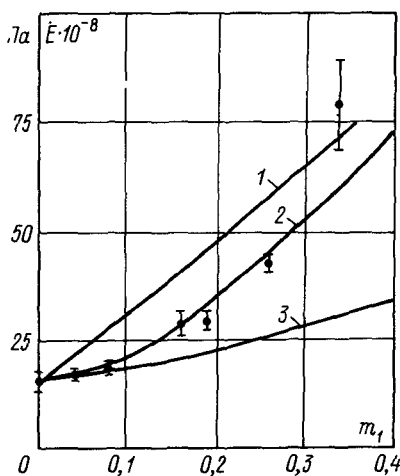


Рис. 10.8. Зависимость модуля Юнга ПЭВП от объемной концентрации наполнителя

1 — верхняя граница Хашина—Штрикмана, нижняя граница совпадает с кривой 3; 2 — $K_{\text{МФС}}/K_M = \mu_{\text{МФС}}/\mu_M = 5$; $\Delta \bar{r}_c = 0,186$; 3 — $K_{\text{МФС}}/K_M = \mu_{\text{МФС}}/\mu_M = 1$; $\Delta \bar{r}_c = 10^{-2}$; $\Delta l = 0,1$

Модуль Юнга композита эпоксидная смола — порошок кремнезема

Объемная концентрация наполнителя, %	$E \cdot 10^{-8}$, Па	
	эксперимент [91]	расчет
0	3,2	—
15	4,6	5,2
26	6,3	7,6
36	8,3	9,7
42	10,9	11,3
47	13,8	13,1
52	16,2	15,8

принятая при этом модель "сферические включения полимера в непрерывной матрице из наполнителя" не адекватна структуре — системе агрегата частиц и не может служить основой для расчета эффективных свойств НПМ.

В работе [91] приведены данные по исследованию модуля Юнга композита эпоксидная смола — частицы кремнезема со средним диаметром частиц около 70 мкм, модули Юнга и коэффициент Пуассона матрицы и наполнителя соответственно $E_m = 3,16 \cdot 10^8$ Па; $\nu_m = 0,35$; $E_n = 73 \cdot 10^8$ Па; $\nu_n = 0,2$. В табл. 10.3 сопоставлены расчет и экспериментальные данные. Расчет проводился при $\Delta \bar{\epsilon}_c = 10^{-2}$.

В приложении 3 приведены блок-схема и программа расчета термоупругих свойств наполненных полимерных материалов.

10.3. ПОРОШКОВЫЕ СРЕДЫ

Упругие свойства порошковых материалов. Определение эффективных свойств будем проводить на основе метода поэтапного усреднения. Данный метод удобен при анализе порошковых материалов, так как в них существует несколько видов неоднородностей разного уровня и каждый уровень неоднородностей характеризуется своим линейным масштабом, который может начинаться на атомном уровне [47].

Для определения упругих свойств пористой зернистой системы поступим следующим образом: определим сначала свойства каркаса, а затем, используя перколяционную модель, найдем упругие свойства всей системы.

Свойства каркаса определяются на основе усредненного элемента (см. гл. 2). Условное разбиение УЭ на области проведем так, как указано на рис. 2.23, а.

Принимая объемный модуль упругости K_2 и модуль сдвига μ_2 пор равными нулю и используя выражения (9.31), (9.32), получим [54]

объемный модуль упругости УЭ

$$K_3 = K_1 \frac{P_1 y_2^2}{1 + (P_1 - 1) y_2^2} ; \quad P_1 = \frac{6\nu_1}{3 + 4\nu_1} ; \quad \nu_1 = \mu_1 / K_1 ; \quad (10.24)$$

модуль сдвига УЭ

$$\mu_3 = \mu_1 y_2^2 ; \quad y_2 = r_2 / r , \quad (10.25)$$

где K_1, μ_1 — объемный и сдвиговой модуль упругости компактного тела соответственно.

Таким образом, упругие свойства каркаса определяются по формулам (10.24) и (10.25). Используя далее перколяционную модель [формулы (10.2), (10.3)], получим

объемный модуль упругости

$$K = K_3 \frac{P_3 \bar{S}_1}{1 + (P_3 - 1) \bar{S}_1} ; \quad P_3 = \frac{6\nu_3}{3 + 4\nu_3} ; \quad \nu_3 = \mu_3 / K_3 ; \quad (10.26)$$

модуль сдвига

$$\mu = \mu_1 \bar{S}_1 . \quad (10.27)$$

Здесь $\bar{S}_1$ — геометрический параметр перколяционной системы:

$$\bar{S}_1 = \left(\frac{m_k - m_{кр}}{1 - m_{кр}} \right)^t , \quad (10.28)$$

где $m_{кр}$ — порог протекания; t — критический индекс; $m_k = \frac{1 - m_2^0}{1 - m_{2к}^0} \times \left(\frac{1 - \alpha_k}{1 - \alpha} \right)^3$ — объемная концентрация каркаса (см. § 2.4).

Пористые металлы. В формулы для эффективных упругих характеристик пористых металлов обычно входят только два параметра: модули упругости компактного тела и интегральная пористость. Так, например, для эффективного модуля Юнга пористого металла E_p в [7] приведена формула

$$E_p = E_1 (1 - m_2)^n , \quad (10.29)$$

где E_1 — модуль Юнга компактного (беспористого) тела; $m_2 = 1 - m_1$ — объемная концентрация пор; m_1 — объемная концентрация металла; n — постоянная.

Интегральная пористость m_2 содержит мало информации о геометрическом строении пористого металла, поэтому возникает необходимость в создании метода определения упругих свойств пористого металла,

в котором учитывались бы топология образца, размер пятна контакта между частицами, их диаметр и другие структурные факторы пористого материала.

Попытки учесть влияние структурных особенностей пористого тела на упругие свойства были сделаны в работах В. В. Скорохода [66, 67], в которых за основу была взята модель эффективной среды. Нами используется модель, которая более детально учитывает структурные особенности порошкового материала.

Анализ выражений для упругих модулей (10.26), (10.27) показывает на существенную зависимость модуля Юнга от начальной пористости, а следовательно, от диаметра зерен порошка. При одной и той же конечной пористости материала m_2 модуль Юнга, согласно расчетам, выше у тех образцов, которые получены из порошка с более мелкими зернами. Это наблюдается, когда пористость $m_2 > 0,2$. Если $m_2 < 0,2$, то зависимость модуля Юнга от пористости тела для порошка любой зернистости практически одинакова.

На рис. 10.9 приведены рассчитанные значения модуля Юнга по формулам (10.26), (10.27) в сравнении с экспериментальными данными для разных металлов. При расчете принималось, что для монолитных металлов $E_1/\mu_1 = 2,7$. Наблюдается хорошее согласие между экспериментальными и расчетными данными. При расчетах пятно фактического контакта между частицами считалось идеальным. При необходимости рассматриваемая модель структуры порошкового материала позволяет учесть наличие различных контактных несовершенств. Это дает возможность учитывать конкретные технологические особенности получения пористого металла при прогнозировании его упругих свойств.

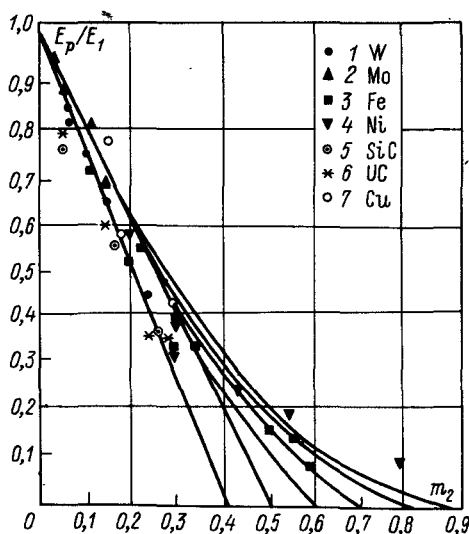


Рис. 10.9. Зависимость относительного модуля Юнга пористых металлов от конечной пористости [54]

1 - вольфрам; 2 - молибден; 3 - железо; 4 - никель; 5 - карбид кремния; 6 - карбид урана; 7 - медь. Кривые - расчет по формулам (10.21) - (10.25)

Для приближенных расчетов модуля Юнга, когда известна только конечная пористость материала, можно использовать формулу (10.29) $E = E_1(1 - m_2)^{3,4}$. Показатель степени 3,4 хорошо согласуется с результатами исследования упругости перколяционных систем [87, 88].

Псевдосплавы. В последнее время широкое применение находят псевдосплавы, которые получают методами порошковой металлургии — пропиткой, жидко- и твердофазным спеканием [35].

Процесс пропитки заключается в заполнении пор спеченной или неспеченной заготовки из относительно тугоплавкого компонента расплавом легкоплавкого металла. При жидкофазном спекании уплотнение композиционного материала происходит вследствие вязкого течения жидкости и перегруппировки частиц.

Данные методы используются при получении псевдосплавов W—Cu, Fe—Cu, Ti—Cu и других, а также при создании различных керметов из тугоплавких соединений, пропитанных металлическими связками.

Экспериментальные исследования таких композитных материалов (КМ) ведутся достаточно широко [35, 66, 71, 75], в то же время теоретическим методам определения эффективных свойств посвящено всего несколько работ, что связано с трудностями математического описания таких систем.

Свойства композиционных материалов, получаемых методами порошковой металлургии, зависят от многих факторов: начальной и конечной пористости, размера и свойств частиц порошка, условий взаимодействия между частицами и других технологических факторов.

В работе [71] определялись упругие постоянные и коэффициент теплового расширения псевдосплавов на основе структурной модели с взаимопроникающими компонентами Фрея—Дульнева. Область применения полученных формул имеет следующие ограничения:

компоненты в псевдосплаве деформируются как независимые стержни, что приводит, например, к тому, что модуль Юнга КМ E зависит только от модулей Юнга компонентов E_1 и E_2 , а это противоречит теории упругости микронеоднородных материалов [77];

модуль Юнга E и КТР α определяются при различных граничных условиях;

каркас тугоплавкого компонента в структурной модели рассматривался как сплошной и однородный материал, свойства которого приравнивались свойствам монолитного тугоплавкого компонента, в то время как каркас, получаемый методами порошковой металлургии, зависит от ряда структурных параметров КМ;

в модели не учитывалось влияние остаточной пористости на эффективные свойства.

При расчете коэффициента теплопроводности псевдосплавов [63] использовались формула Оделева, которая получена для структур с изолированными включениями, и формула Дульнева, которая получена для систем типа губки (с взаимопроникающими компонен-

тами). Обе формулы могут использоваться в ограниченном диапазоне концентраций компонентов.

Согласно технологии получения псевдосплавов можно считать, что на формирование каркаса из тугоплавкого компонента слабо влияет легкоплавкий компонент. Поэтому эффективные свойства таких материалов можно определить в два этапа: вначале определяются свойства каркаса, пропитанные легкоплавким компонентом, а затем уже эффективные свойства всего материала. Для определения свойств каркаса используем модель усредненного элемента (см. рис. 2.30).

На втором этапе расчета псевдосплав можно рассматривать как двухкомпонентную систему: один компонент обладает свойствами каркаса (УЭ), а другой — свойствами легкоплавкого компонента. В этом случае для определения эффективных характеристик можно использовать перколяционную модель. При определении эффективных свойств УЭ он условно разбивается на участки, как это указано на рис. 2.30.

Вначале определим эффективный коэффициент проводимости псевдосплава.

Коэффициент проводимости области I λ_I определяется, как и в § 2.5. Здесь приведем окончательное выражение

$$\lambda_I = \frac{2(z_1 - z_2)}{y_3^2 - y_2^2} \lambda_T \lambda_L \int_{y_2}^{y_3} \frac{\rho d\rho}{(\lambda_L - \lambda_T) \sqrt{1 - \rho^2} + z_1 \lambda_T - z_2 \lambda_L},$$

где $z_1 = 1 - \alpha_k$; $z_2 = \sqrt{1 - y_3^2}$; $z_3 = \sqrt{1 - y_2^2}$; λ_L, λ_T — коэффициенты обобщенной проводимости легкоплавкого и тугоплавкого компонента.

После интегрирования получаем

$$\lambda_I = \frac{2(z_1 - z_2)}{y_3^2 - y_2^2} \frac{\lambda_L}{\lambda_L - \lambda_T} \left[z_3 - z_2 - \frac{z_1 \lambda_T - \lambda_L z_2}{\lambda_L - \lambda_T} \ln \left| \frac{(\lambda_L - \lambda_T) z_3 + z_1 \lambda_T - z_2 \lambda_L}{(z_1 - z_2) \lambda_T} \right| \right]. \quad (10.30)$$

Эффективный коэффициент проводимости области I + II + III

$$\lambda_a = \lambda_T y_2^2 + \lambda_I (y_3^2 - y_2^2) + \lambda_L (1 - y_3^2). \quad (10.31)$$

Эффективный коэффициент проводимости области IV + V

$$\lambda_b = \lambda_L (1 - y_3^2) + \lambda_T y_3^2. \quad (10.32)$$

Области I + II + III и IV + V расположены последовательно, поэтому эффективный коэффициент проводимости УЭ можно определить в виде

Коэффициент термического линейного расширения $\alpha \cdot 10^6, \text{K}^{-1}$

Объемная концентра- ция воль- фрама, %	T, K											
	300	500	700	900	1100	1300	1500	1700	1900	2100	2300	2500
74	6,1 6,2	6,3 6,88	7,4 7,0	7,9 7,2	7,95 7,3	7,3 7,2	6,7 5,9	6,5 6,1	6,55 6,2	6,65 6,5	6,7 6,7	6,75 7,1
76	5,8 6,0	6,4 6,4	7,1 6,8	7,5 6,9	7,5 7,0	6,9 6,9	6,4 5,8	6,3 5,9	6,4 6,2	6,5 6,4	6,6 6,6	6,65 7,0
78	5,7 5,8	6,2 6,3	6,7 6,6	7,15 6,7	7,1 6,8	6,7 6,6	6,2 5,7	6,15 5,8	6,2 6,1	6,4 6,2	6,5 6,5	6,6 6,6
80	5,5 5,6	5,9 6,0	6,4 6,2	6,75 6,3	6,75 6,4	6,45 6,3	6,0 5,6	5,95 5,6	6,1 5,9	6,2 6,1	6,3 6,3	6,35 6,6
85	5,3 5,4	5,6 5,6	5,9 5,8	6,1 5,9	6,15 5,9	6,1 5,9	5,85 5,6	5,8 5,5	5,85 5,7	6,0 5,95	6,1 6,0	6,2 6,3

Примечание. Верхняя строка – экспериментальные данные, нижняя – расчет.

$$\lambda_z = \frac{\lambda_a \lambda_b z_1}{\lambda_a z_2 + \lambda_b (z_1 - z_2)} \quad (10.33)$$

Далее, используя перколяционную модель, можно определить эффективный коэффициент обобщенной проводимости.

Процедура определения модулей упругости K_z , μ_z и КТР α_z усредненного элемента для псевдосплавов такая же, как и для УЭ наполненных полимерных материалов. Оба усредненных элемента отличаются только зоной контакта.

В приложении 4 приведены блок-схемы и программы расчета термоупругих свойств псевдосплавов.

Сравнение расчета с экспериментальными данными. В табл. 10.4–10.6 приведены рассчитанные по разработанным методикам и экспериментальные данные свойств псевдосплава W–Cu*.

Из таблиц следует достаточно хорошее согласие расчета и опытных значений эффективных свойств.

* Экспериментальные данные представлены В. С. Клименко (лаборатория теплофизических измерений Института проблем материаловедения АН УССР).

Таблица 10.5

Теплопроводность λ , Вт/(м · К)

Объемная концентра- ция воль- фрама, %	T, К											
	300	500	700	900	1100	1300	1500	1700	1900	2100	2300	2500
74	179	172	166	159	154	145	129	118	114	111	109	107
	169	167	163	155	152	146	119	118	116	115	114	112
76	170	164	157	151	145	137	121	111	106	104	102	101
	164	162	158	153	149	142	118	117	115	114	112	110
78	163	158	151	144	138	129	116	106	101	99	96	95
	160	158	154	149	145	139	117	116	114	113	111	109
80	157	158	145	139	132	124	109	100	96	94	92	90
	155	154	150	147	141	135	116	114	113	111	109	107
85	146	142	138	12	12	115	101	93	89	86	84	82
	146	144	141	139	133	127	114	111	109	108	106	104

Примечание. Верхняя строка – экспериментальные данные, нижняя – расчет.

Таблица 10.6

Коэффициент температуропроводности a , м/с²

Объемная концентра- ция воль- фрама, %	T, К											
	300	500	700	900	1100	1300	1500	1700	1900	2100	2300	2500
74	67	62	60	56	53	49	38	34	32	32	31	30
	67	63	59	56	54	49	38	34,5	33	32	31	30
76	64	60	50,5	50	50	47	36	33	31	30	29	28
	64	60	56	53	50	47	36	32	31	29	29	28
78	61	58	54	51	48	44	35	31	29	29	27	27
	61	58	54	48	48	44	35	32	30,1	29	27	27
80	59	56	52	50	46	42	34	31	29	28	27	26
	59,5	59	53	50	47	43	34	31	29	28	27	26
85	54	52	49	47	44	39	31	28	27	26	25	24
	55	52	51	47	45	40	31	29	27	26	25	24

Примечание. Верхняя строка – экспериментальные данные, нижняя – расчет.

Эффективный коэффициент температуропроводности псевдосплава рассчитывался по формуле

$$a = \frac{\lambda}{\langle c \rho \rangle},$$

где λ — эффективная теплопроводность; $\langle c \rho \rangle = m_T c_T \rho_T + m_L c_L \rho_L$; c_T, c_L — удельные теплоемкости компонентов; ρ_T, ρ_L — плотности тугоплавкого и легкоплавкого компонентов соответственно.

Приложение 1

РАСЧЕТ ТЕРМОУПРУГИХ СВОЙСТВ КОМПОЗИТОВ С АНИЗОТРОПНЫМИ ВКЛЮЧЕНИЯМИ ПО ПОДПРОГРАММЕ PARVOL

Таблица идентификаторов П1

Параметр	Переменная	Размерность	Идентификатор
Модули Юнга матрицы	$E_{11}^{(2)}$	ГПа	E2 (1)
	$E_{22}^{(2)}$	ГПа	E2 (2)
	$E_{33}^{(2)}$	ГПа	E2 (3)
Переменная	$B_{ij}^{(2)} = \frac{\nu_{ij}^{(2)}}{E_{jj}^{(2)}}$		B2 (3, 3)
КТР матрицы	$\alpha_{11}^{(2)}$	K^{-1}	AL 2 (1)
	$\alpha_{22}^{(2)}$	K^{-1}	AL 2 (2)
	$\alpha_{33}^{(2)}$	K^{-1}	AL 2 (3)
Модуль Юнга включения вдоль оси Ox_1	$E_{11}^{(1)}$	ГПа	E1 (1, 1)
Модуль Юнга включения вдоль оси Ox_2	$E_{22}^{(1)}$	ГПа	E1 (2, 1)
Модуль Юнга включения вдоль оси Ox_3	$E_{33}^{(1)}$	ГПа	E1 (3, 1)
Переменная	$B_{ij}^{(3)} = \frac{\nu_{ij}^{(1)}}{E_{jj}^{(1)}}$		B1 (3, 3, 4)

Параметр	Переменная	Размерность	Идентификатор
КТР включения вдоль оси Ox_1	$\alpha_{11}^{(1)}$	K^{-1}	AL1 (1)
КТР включения вдоль оси Ox_2	$\alpha_{22}^{(1)}$	K^{-1}	AL1 (2)
КТР включения вдоль оси Ox_3	$\alpha_{33}^{(1)}$	K^{-1}	AL1 (3)
Эффективный модуль Юнга вдоль оси Ox_1	E_{11}	ГПа	E1 (1, 4)
Эффективный модуль Юнга вдоль оси Ox_2	E_{22}	ГПа	E1 (2, 4)
Эффективный модуль Юнга вдоль оси Ox_3	E_{33}	ГПа	E1 (3, 4)
Эффективный КТР вдоль оси Ox_1	α_{11}	K^{-1}	AL (1, 4)
Эффективный КТР вдоль оси Ox_2	α_{22}	K^{-1}	AL1 (2, 4)
Эффективный КТР вдоль оси Ox_3	α_{33}	K^{-1}	AL1 (3, 4)
Эффективные коэффициенты Пуассона	ν_{12}		NU (1, 2, 4)
	ν_{21}		NU (2, 1, 4)
	ν_{13}		NU (1, 3, 4)
	ν_{31}		NU (3, 1, 4)
	ν_{23}		NU (2, 3, 4)
	ν_{32}		NU (3, 2, 4)

Инструкция пользователю. Обращение к подпрограмме PARVOL осуществляется с помощью оператора CALL PARVOL (I1, E2, B2, AL2, E1, B1, AL1, NU).

I1 – параметр, определяющий последовательность этапов усреднения элементарной ячейки. Параметр SS в подпрограмме PARVOL определяет этапы разбиения элементарной ячейки.

I1 = 1, SS = 3 – нижняя граница модулей упругости и верхняя граница КТР.

I1 = 2, SS = 3 – верхняя граница модулей упругости и нижняя граница КТР.

Массивы E2(3), B2(3, 3), AL2(3), E1(3, 1), B1(3, 3, 1), AL1(3) являются входными. B1(3, 3, 3) – рабочий массив. Выходные данные предыдущего этапа расчета являются входными для последующего. Массивы E1(3, 4), AL1(3, 4), NU(3, 3, 4) – выходные.

```

SUBROUTINE PARVOL (I1,L,E2,B2,AL2,E1,B1,AL1,NU)
  REAL M(3,3,3),S(3,3,3,3),A1(3,3),A2(3,3),E1(3,4),
  *A71(3,3),A81(3,3),NU(3,3,4),A3(3,3),A4(3,3),
  *B1(3,3,4),P(3,3,3),A5(3,3),A6(3,3),A9(3,3),A11(3,3),D(3,3),
  *AL2(3),AL1(3,4),L(3),E2(3),B2(3,3)
  INTEGER SS
  SS=0
4  SS=SS+1
  IF((SS.EQ.1).AND.(I1.EQ.1)).OR.((SS.EQ.2).AND.(I1.EQ.2)) I=3
  IF((SS.EQ.2).AND.(I1.EQ.1)).OR.((SS.EQ.1).AND.(I1.EQ.2)) I=2
  IF((SS.EQ.3).AND.(I1.EQ.1)).OR.((SS.EQ.2).AND.(I1.EQ.2)) K=1
  I=3
  IF(K.GT.1) I=1
  J=2
  IF(K.EQ.2) J=3
  M(I,K,SS)=L(I)/E2(I)+(1.-L(I))/E1(I,SS)
  M(J,K,SS)=L(K)/E2(J)+(1.-L(K))/E1(J,SS)
  S(I,J,I,SS)=B2(I,J)*L(I)+B1(I,J,SS)*(1.-L(I))
  A1(I,I,SS)=M(I,I,SS)*M(J,I,SS)-S(I,J,I,SS)**2
  A4(I,SS)=M(I,I,SS)/E2(J)-B2(J,I)*S(I,J,I,SS)
  A3(I,SS)=S(I,J,I,SS)/E2(I)-M(I,K,SS)*B2(J,I)
  A9(K,SS)=M(I,I,SS)/E2(J)-S(I,J,I,SS)*B2(I,J)
  A11(K,SS)=S(I,J,K,SS)/E2(J)-M(J,I,SS)*B2(I,J)
  A2(K,SS)=M(J,K,SS)/E2(I)-B2(J,I)*S(I,J,I,SS)
C
C  МОДУЛЬ ЮНГА ВДОЛЬ ОСИ OXI
C
  E1=(I,SS+1)=A1(K,SS)/(A2(I,SS)/E1(I,SS)-B1(I,J,SS)*A3(I,SS))
C
C  МОДУЛЬ ЮНГА ВДОЛЬ ОСИ OXJ
C
  E1=(J,SS+1)=A1(I,SS)/(A9(I,SS)/E1(J,SS)-B1(J,I,SS)*A11(I,SS))
C
  P(K,I,SS)=B1(K,I,SS)-B2(I,I)
  P(I,J,SS)=B1(I,J,SS)-B2(I,J)
  B1(J,I,SS+1)=(B1(J,I,SS)*A2(I,SS)-A3(I,SS)/E1(J,SS))/
  *A1(I,SS)
  B1(K,I,SS+1)=L(I)*(A3(K,SS)*P(K,J,SS)*A2(K,SS)*P(K,I,SS))/
  *A1(K,SS)+B2(K,I)
  B1(I,J,SS+1)=(P(I,I,SS)*A11(I,SS)+P(I,J,SS)*A9(I,SS))*
  *L(K)/A1(K,SS)+B2(I,J)
  B1(I,J,SS+1)=B1(J,I,SS+1)
  A5(I,SS)=L(K)/E1(K,SS)+(1.-L(K))/E2(K)
  A6(K,SS)=P(I,I,SS)**2*M(J,I,SS)+P(K,J,SS)**2*M(I,I,SS)+
  *2.*P(I,I,SS)*P(I,J,SS)*S(I,J,I,SS)
C
C  МОДУЛЬ ЮНГА ВДОЛЬ ОСИ OXY
C
  E1(K,SS+1)=1./(A5(I,SS)-A6(K,SS)/A1(I,SS)*L(I)*(1.-L(I)))
C
  A71(K,SS)=(P(I,J,SS)*M(I,K,SS)+P(I,J,SS)*S(J,I,I,SS))/A1(K,SS)
  A81(I,SS)=(P(K,I,SS)*M(J,K,SS)+P(K,J,SS)*S(I,J,K,SS))/A1(I,SS)
  B1(I,K,SS+1)=B1(K,I,SS+1)
  B1(J,K,SS+1)=B1(K,J,SS+1)

```

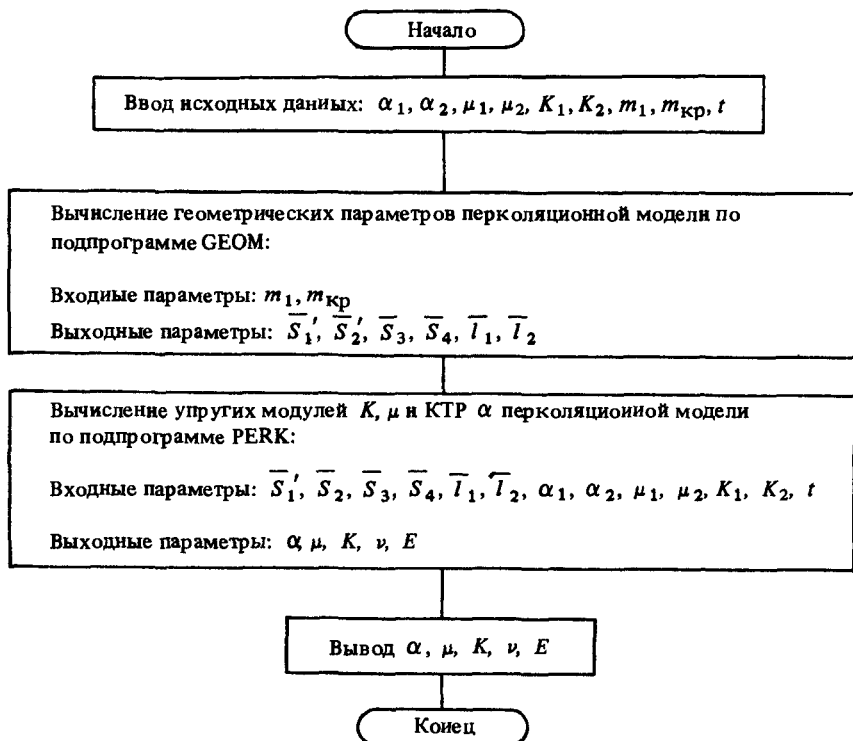
```

C
C КОЭФФИЦИЕНТЫ ПУАССОНА
C
  NU(J,K,SS+1)=B1(J,K,SS+1)*E1(K,SS+1)
  NU(K,I,SS+1)=B1(K,I,SS+1)*E1(I,SS+1)
  NU(K,J,SS+1)=B1(K,J,SS+1)*E1(J,SS+1)
  NU(J,I,SS+1)=B1(J,I,SS+1)*E1(I,SS+1)
  NU(I,J,SS+1)=B1(I,J,SS+1)*E1(J,SS+1)
  NU(I,K,SS+1)=B1(I,K,SS+1)*E1(K,SS+1)
C
  D(I,SS)=(AL2(I)-AL1(I,SS))*
  *M(J,K,SS)+(AL2(J)-AL1(J,SS))*S(I,J,K,SS)
  D(J,SS)=(AL2(J)-AL1(J,SS)*
  *M(I,K,SS)+(AL2(I)-AL1(I,SS))*S(I,J,K,SS)
C
C      КТР ВДОЛЬ ОСИ OXI
C
  AL1(I,SS+1)=AL1(I,SS)+(1.-L(K))/A1(K,SS)*D(I,SS)/E1(I,SS)-
  *B1(I,J,SS)*D(J,SS)
C
C      КТР ВДОЛЬ ОСИ OXJ
C
  AL1(J,SS+1)=AL1(J,SS)+(1.-L(K))/A1(K,SS)*D(J,SS)/E1(J,SS)-
  *B1(J,I,SS)*D(I,SS)
C
C      КТР ВДОЛЬ ОСИ OXK
C
  AL1(K,SS+1)=AL1(K,SS)*L(K)+AL2(K)*(1.-L(K))-
  *L(K)*(1.-L(K))/A1(K,SS)
  ** (P(K,I,SS)*D(I,SS)+P(K,I,SS)*D(J,SS))
C
  IF ((I1.GT.1).OR.(SS.LT.3)) GOTO 33
33  IF (SS.LT.3) GOTO 4
    RETURN
    END

```

РАСЧЕТ УПРУГИХ МОДУЛЕЙ И КОЭФФИЦИЕНТА ТЕПЛОВОГО РАСШИРЕНИЯ ПЕРКОЛЯЦИОННОЙ МОДЕЛИ

Блок-схема программы расчета упругих модулей K, μ
и коэффициента теплового расширения α
перколяционной модели



**Расчет геометрических параметров
перколяционной модели по подпрограмме GEOM**

Таблица идентификаторов П2

Параметр	Переменная	Идентификатор
Объемная концентрация 1-го компонента	m_1	V1
Порог протекания	$m_{кр}$	VC
Геометрические параметры перколяционной модели	$\overline{S_1'}$	SM
	$\overline{S_2}$	S(2)
	$\overline{S_3}$	S(3)
	$\overline{S_4}$	S(4)
	$\overline{l_1}$	SL(1)
	$\overline{l_2}$	SL(2)

Инструкция пользователю. Обращение к подпрограмме GEOM производится с помощью оператора CALL GEOM (V1, VC, S, SL, SM). V1, VC – входные параметры; SM и массивы S(3), SL(2) – выходные.

```

SUBROUTIN GEOM(V1,VC,S,SL,SM)
DIMENSION S(4),SL(2)
      IF (V1-VC) 25,25,30
25  S(1)=0
    S(2)=V1**.667
    S(3)=0.
    S(4)=1.-S(2)
    SL(1)=0.
    SL(2)=V1**.333
    SM=0.
    GO TO 100
30  IF (V1-.5) 35,35,40
35  SM=(1./3.)*(V1-VC)/(1.-VC**.333)
    S(2)=VC**.667-SM
    S(3)=2.*SQRT(SM)*(1.-VC**.333)
    S(4)=1.-VC**.667-S(3)
    SL(1)=SQRT(SM)
    SL(2)=VC**.333
    GO TO 100
40  IF (V1-(1.-VC)) 45,45,50
45  S(4)=(1.-V1-VC)/3./(1.-VC**.333)
    S(3)=2.*SQRT(S(4))*(1.-VC**.333)
    S(2)=VC**.667-S(4)
    SM=1.-VC**.667-S(3)
    SL(1)=1.-SQRT(S(4))
    SL(2)=1.-VC**.333
    GO TO 100
50  SM=1.-(1.-V1)**.667
    S(2)=(1.-V1)**.667
    S(3)=0.
    S(4)=0.
    SL(1)=1.
    SL(2)=1.-(1.-V1)**.333
100 CONTINUE
RETURN
END

```

**Расчет упругих модулей K , μ и коэффициента теплового расширения α
перколяционной модели по подпрограмме PERK**

Таблица идентификаторов ПЗ

Параметр	Переменная	Размерность	Идентификатор
Объемная концентрация 1-го компонента	m_1		V1
Порог протекания	$m_{кр}$		VC
Критический индекс	t		TT
Геометрические параметры перколяционной модели	$\overline{S_1'}$		SM
	$\overline{S_2}$		S(2)
	$\overline{S_3}$		S(3)
	$\overline{S_4}$		S(4)
	$\overline{l_1}$		L(1)
	$\overline{l_2}$		L(2)
КТР 1-го компонента	α_1	K^{-1}	AL(1)
КТР 2-го компонента	α_2	K^{-1}	AL(2)
Модуль сдвига 1-го компонента	μ_1	ГПа	MU(1)
Модуль сдвига 2-го компонента	μ_2	ГПа	MU(2)
Модуль объемной упругости 1-го компонента	K_1	ГПа	K(1)
Модуль объемной упругости 2-го компонента	K_2	ГПа	K(2)
Эффективный модуль объемной упругости	K	ГПа	AK1
Эффективный модуль сдвига	μ	ГПа	AM1
Эффективный КТР	α	K^{-1}	AL1
Эффективный коэффициент Пуассона	ν		ANU1
Эффективный модуль Юнга	E	ГПа	AE1

Инструкция пользователю. Обращение к подпрограмме PERK производится с помощью оператора CALL PERK (V1, VC, TT, SM, S, L, AL, MU, K, AK1, AM1, AL1, ANU1, AE1). Входные параметры V1, VC, TT, SM, S, L, AL, MU, K; SM, S, L определяются в подпрограмме GEOM.

Массивы AL, MU, K-одномерные с шестью элементами в каждом. Последние четыре элемента этих массивов – рабочие и на входе могут быть не определены. AK1, AM1, AL1, ANU1, AE1 – выходные параметры.

В подпрограмме PERK используется функция FN. Текст функции FN приведен в приложении.

```

SUBROUTINE PERK(V1,VC,TT,SM,S,L,AL,MU,K,AK1,AM1,AL1,ANU1,AE1)
REAL S(4),L(2),K(6),MU(6),AL(6),M(6),F(2),N(6),D(6),A(6),
*P(6),C(6)
Z=K(2)/K(1)
SR=0.
IF(V1.GT.VC) SR=((V1-VC)/(1.-VC))*TT
IF(Z.GT.1.) Z=1./Z
GR=5.53*Z-8.3*Z**2+3.23*Z**3+.54*Z**4
S(1)=SR+(SM-SR)*GR
F(1)=S(2)/(S(2)+S(3))
F(2)=S(1)/(S(1)+S(4))
DO 1 I=1,6
IF(I.LT.3) GOTO 2
I1=I-2
GOTO (3,3,4,4),I1
2 AL(I)=FN(1,2,AL,K,L(I1),0,1)+L(I1)*(1.-L(I1))*(C(1)-C(2))*
* (AL(1)-AL(2))/FN(2,1,A,K,L(I1),0,-1)*2.
MU(I)=1./FN(2,1,MU,K,L(I1),0,-1)
K(I)=1./FN(1,2,N,K,L(I1),-1,1)-2.*FN(1,2,D,K,L(I1),0,1)*
*FN(1,2,P,K,L(I1),0,1)/FN(1,2,K,P,L(I1),1,1)
GOTO 2
4 IZ=3
IF(I.EQ.6) IZ=1
I1=IZ+1
AL(I)=FN(IZ,I1,AL,A,F(I-4),1,1)/FN(IZ,I1,A,K,F(I-4),0,1)
MU(I)=FN(IZ,I1,MU,K,F(I-4),0,1)
K(I)=FN(IZ,I1,K,P,F(I-4),1,1)/FN(IZ,I1,P,K,F(I-4),0,1)
2 M(I)=MU(I)/K(I)
P(I)=6.*M(I)/(3.+4.*M(I))
N(I)=9./(3.+4.*M(I))
A(I)=18.*P(I)*MU(I)/(3.*K(I)+4.*MU(I))
D(I)=(3.-2.*M(I))/(3.+4.*M(I))
C(I)=(3.*K(I)-2.*MU(I))/(18.*K(I)*MU(I))
1 CONTINUE
AK1=(K(5)*F(5)*(S(2)+S(3))+K(6)*P(6)*(S(1)+S(4)))/(P(5)*
*(S(2)+S(3))+P(6)*(S(1)+S(4)))
AL1=(AL(5)*A(5)*(S(2)+S(3))+AL(6)*A(6)*(S(1)+S(4)))/
*(A(5)*(S(2)+S(3))+A(6)*(S(1)+S(4)))
AM1=MU(5)*(S(2)+S(3))+MU(6)*(S(1)+S(4))
ANU1=(3.*AK1-2.*AM1)/(6.*AK1+2.*AM1)
AE1=9.*AK1*AM1/(3.*AK1+AM1)
RETURN
END

```

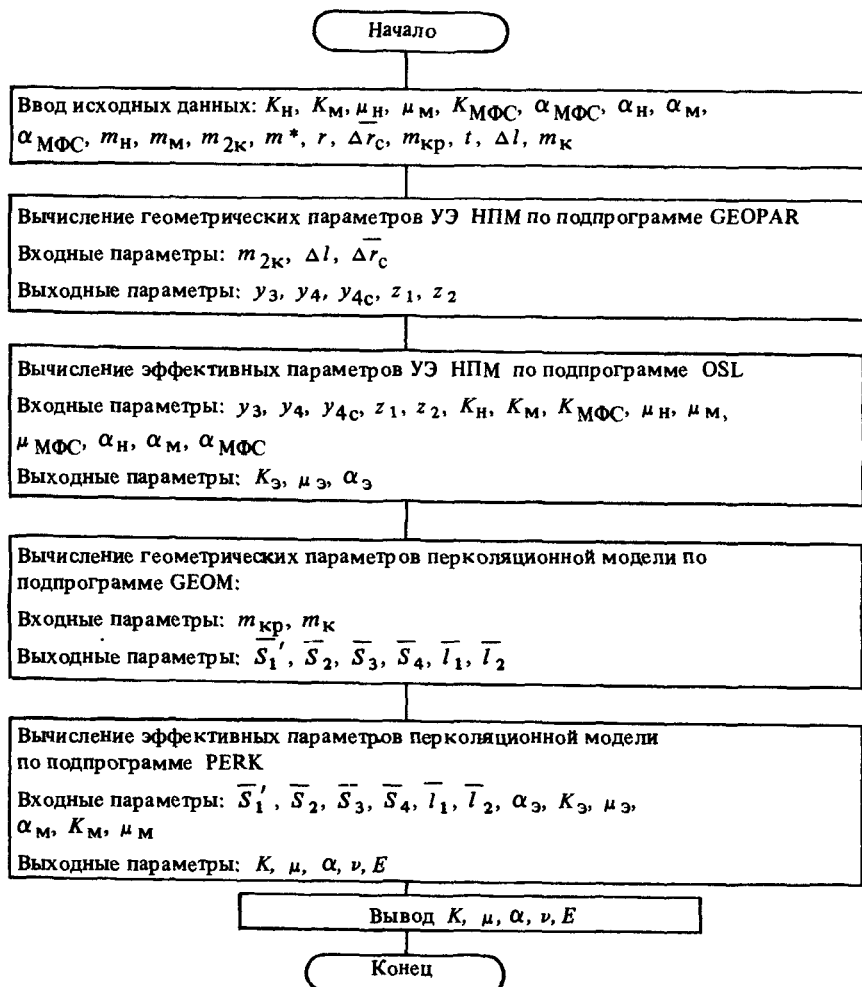
```

FUNCTION FN(K3,K4,X1,X2,Y,K1,K2)
DIMENSION X1(6),X2(6),Y1(2),K(2)
FN=0.
Y1(1)=Y
K(1)=K3
Y1(2)=1.-Y
K(2)=K4
DO 1 I=1,2
FN=FN+Y1(I)*(X1(K(I))*X2(K(I))**K1)**K2
1 CONTINUE
RETURN
END

```

РАСЧЕТ УПРУГИХ МОДУЛЕЙ И КОЭФФИЦИЕНТА ТЕПЛОВОГО РАСШИРЕНИЯ НАПОЛНЕННЫХ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Блок-схема расчета упругих модулей K, μ и
коэффициента теплового расширения α
наполненных полимерных материалов



**Расчет геометрических параметров усредненного элемента
наполненных полимерных материалов по подпрограмме GEOPAR**

Таблица идентификаторов П4

Параметр	Переменная	Идентификатор
Объемная концентрация полимеров в БК	m_{2K}	V2K
Относительная толщина МФС	$\overline{\Delta r_c}$	DRC
Относительная толщина полимера в зоне контакта частиц	Δl	DL
Геометрические параметры усредненного элемента	y_3	Y3
	y_4	Y4
	y_{4c}	Y4C
	z_1	Z1
	z_2	Z2

Инструкция пользователю. Обращение к подпрограмме GEOPAR проводится с помощью оператора CALL GEOPAR (V2K, DRC, DL, Y3, Y4, Y4C, Z1, Z2), где V2, DRC, DL – входные, Y3, Y4C, Y4, Z1, Z2 – выходные параметры.

```

SUBROUTINE GEOPAR(V2K,DRC,DL,Y3,Y4C,Y4,Z1,Z2)
RK=(V2K+3.+SQRT(V2K**2-10.*V2K+9.))/2./V2K
VMFS=(1.-V2K)*((1.+DRC)**3-1.)
Y3=2.*SQRT(RK-1.)/RY
Y4=Y3/(1.-V2K)**.333
Y4C=Y3/(1.-VMFS)**.333
Z1=1.+DRC
Z2=SQRT(1.-Y3**2)
RETURN
END

```

Расчет упругих модулей K_3 , μ_3 и коэффициента теплового расширения α_3 усредненного элемента наполненных полимерных материалов по подпрограмме OSL

Таблица идентификаторов П5

Параметр	Переменная	Размерность	Идентификатор
Геометрические параметры УЭ	y_3		Y
	y_4		Y4
	y_{4c}		Y4C
	z_1		Z1
	z_2		Z2
	K_H	ГПа	K(1)
Модуль объемной упругости наполнителя	K_M	ГПа	K(2)
Модуль объемной упругости полимера	K_{MFC}	ГПа	K(3)
Модуль объемной упругости МФС			
Модуль сдвига наполнителя	μ_H	ГПа	MU(1)
Модуль сдвига полимера	μ_M	ГПа	MU(2)

Модуль сдвига МФС	$\mu_{\text{МФС}}$	ГПа	MU(3)
КТР наполнителя	α_n	K^{-1}	AL(1)
КТР полимера	α_m	K^{-1}	AL(2)
КТР МФС	$\alpha_{\text{МФС}}$	K^{-1}	AL(3)
Эффективный модуль объёмной упругости	K_3	ГПа	KE
Эффективный модуль сдвига	μ_3	ГПа	ME
Эффективный КТР	α_3	K^{-1}	AE

Инструкция пользователю. Обращение к подпрограмме OSL производится с помощью оператора CALL OSL (Y3, Y4C, Y4, KE, ME, AE). Y3, Y4C, Y4, Z1, Z2 являются входными параметрами, которые определяются в подпрограмме GEOPAR. Переменные Z1, Z2 и массивы K, MU, AL в подпрограмме OSL передаются с помощью оператора COMMON, причем K, MU, AL – одномерные с шестью элементами в каждом. Последние три элемента этих массивов – рабочие, на выходе могут быть не определены. KE, ME, AE – выходные параметры.

В подпрограмме OSL используются функции SIMP1, DS, RO, STAT, ANUS, AKS, FN. Тексты функций приведены в приложении.

Далее следует обращение к подпрограммам GEOM и PERK, где входному параметру m_1 соответствует m_{1K} – объемная концентрация кластера агрегированных частиц (см. табл. П2).

Тексты подпрограмм GEOM и PERK имеются в приложении 2.

```

SUBROUTINE OSL(Y3,Y4C,Y4,KE,ME,AE)
COMMON/KK/K(6),MU(6),AL(6)/AK/A,E,N,D,P,C/Z/Z1,Z2
EXTERNAL ANUS,DS,STAT,RO,AKS,ANUS
REAL K,MU,M(6),A(6),P(6),N(6),D(6),C(6),E(6),LA,KE,ME
Y=Y3**2/Y4C**2
Y1=Y4C**2/Y4**2
LA=1.-Z2/Z1
MM=100
DO 2 I=1,6
IF(I.LT.4) GOTO 1
I1=I-3
IF(I1.GT.1) GOTO 3
22 AL(I)=SIMP1(0.,Y3,MM,DS,ANUS,RO)/SIMP1(0.,Y3,MM,ANUS,RO,STAT)
    MU(I)=2./Y3**2*SIMP1(0.,Y3,MM,AKS,RO,STAT)
GOTO 1
3 IZ=1
IF(I.EQ.5) IZ=4
AL(I)=FN(IZ,3,AL,A,Y,1,1)/FN(IZ,3,A,AL,Y,0,1)
MU(I)=FN(IZ,3,MU,AL,Y,0,1)
K(I)=FN(IZ,3,K,P,Y,1,1)/FN(IZ,3,P,AL,Y,0,1)
1 M(I)=MU(I)/K(I)
P(I)=6.*M(I)/(3.+4.*M(I))
A(I)=18.*K(I)*MU(I)/(3.*K(I)+4.*MU(I))
N(I)=9./(3.+4.*M(I))
D(I)=(3.-2.*M(I))/(3.+4.*M(I))
C(I)=(3.*K(I)-2.*MU(I))/(18.*K(I)*MU(I))
E(I)=9.*K(I)*MU(I)/(3.*K(I)+MU(I))
E(I)=1./E(I)
2 CONTINUE
KE=1./FN(5,6,N,K,LA,-1,1)-2.*FN(5,6,D,K,LA,0,1)*FN(5,6,P,K,LA,0,1)/FN(5,6,P,K,LA,1,1)
AE=FN(5,6,AL,K,LA,0,1)+2./FN(6,5,A,K,LA,0,1)*LA*(1.-LA)*(AL(5)-AL(6))*(C(5)-C(6))
ME=1./FN(5,6,MU,K,LA,0,-1)
RETURN
END

```

```

FUNCTION SIMP1(A,B,M,F1,F2,F3)
H=(B-A)/2./M
K=M-1
SIMP1=0.
DO 1 I=1,K
Z=2.+I*H-H+A
1 SIMP1=SIMP1+F1(Z)+F2(Z)+F3(Z)
SIMP1=SIMP1*2.*H
RETURN
END

FUNCTION DS(X)
REAL K,MU,N
COMMON /AK/A(6),E(6),N(6),L(6),P(6),C(6)/KK/K(6),MU(6),AL(6)
ALF=AL1(X)
DS=FN(3,1,AL,K,ALF,0,1)+2.*ALF*(1.-ALF)*(AL(3)-AL(1))*
*C(3)-C(1))/FN(1,3,A,K,ALF,0,1)
RETURN
END

FUNCTION RO(X)
RO=X
RETURN
END

FUNCTION STAT(X)
STAT=1.
RETURN
END

FUNCTION AMUS(X)
REAL K,N,MU
COMMON /AK/A(6),E(6),N(6),D(6),P(6),C(6)/KK/K(6),MU(6),AL(6)
ALF=AL1(X)
AMUS=1./FN(1,3,MU,K,ALF,0,-1)
RETURN
END

FUNCTION ANUS(X)
COMMON /AK/A(6),E(6),N(6),D(6),P(6),C(6)/KK/K(6),MU(6),AL(6)
REAL N,K,MU
ALF=AL1(X)
ANUS=1./FN(1,3,E,K,ALF,0,1)-2.*ALF*(1.-ALF)*
*(C(3)-C(1))**2/FN(1,3,A,K,ALF,0,1)
RETURN
END

FUNCTION AKS(X)
REAL K,MU,N
COMMON /AK/A(6),E(6),N(6),D(6),P(6),C(6)/KK/K(6),MU(6),AL(6)
ALF=AL1(X)
AKS=1./FN(3,1,N,K,ALF,-1,1)+2.*FN(3,1,D,K,ALF,0,1)*
*FN(3,1,P,K,ALF,0,1)/FN(3,1,K,P,ALF,1,1)
RETURN
END

```

РАСЧЕТ УПРУГИХ МОДУЛЕЙ И КОЭФФИЦИЕНТА ТЕПЛОВОГО РАСШИРЕНИЯ ПСЕВДОСПЛАВОВ

**Блок-схема программы расчета упругих модулей K, μ
и коэффициента теплового расширения α псевдосплавов**

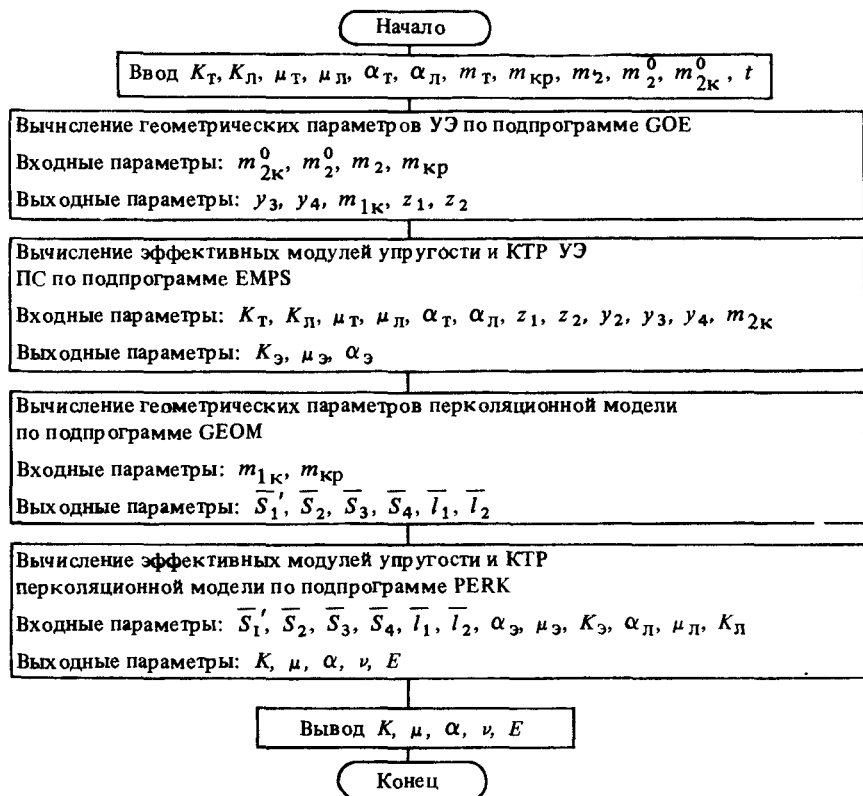


Таблица идентификаторов П6

Параметр	Переменная	Идентификатор
Пористость каркаса	m_{2K}^0	M2K0
Начальная пористость системы	m_2^0	M20
Конечная пористость системы	m_2	M2
Порог протекания	$m_{кр}$	VC
Объемная концентрация каркаса	m_{1K}	V1K
Геометрические параметры усредненного элемента	y_2	Y2
	y_3	Y3
	y_4	Y4
	z_1	Z1
	z_2	Z2

Инструкция пользователю. Обращение к подпрограмме GOE производится с помощью оператора CALL GOE (M2K0, M20, M2, VC, Y2, Y3, Y4, V1K).

M2K0, M20, M2, VC – входные параметры; Y2, Y3, Y4, V1K – выходные параметры.

```

SUBROUTINE GOE(M2K0,M20,M2,VC,Y2,Y3,Y4,V1K)
REAL M2K0,M20,M2,NK
COMMON/Z/Z1,Z2
NK=(M2K0+3.+SQRT(M2K0**2-10.*M2K0+9.))/2./M2K0
Y3=2.*SQRT(NK-1.)/NK
X=1.-((1.-M20)/(1.-M2))**.333
A=(1.-((1.-M2K0)**.333)/(1.-((1.-M20)**.333)
XK=A*X
Z1=1.-X
Z2=SQRT(1.-Y3**2)
V1K=(1.-M20)/(1.-M2K0)*((1.-XK)/(1.-X))**2
Y2=2./NK*SQRT(XK*(NK-1.)/(1.-((1.-M2K0)**.333)
XA=A*(1.-((1.-M20)/(1.-VC))**.333)
Y4=Y3*(1.-XK)/(1.-XA)
IF(M2.LE.VC) Y4=Y3/(1.-M2K0)**.333*(1.-XK)
RETURN
END
    
```

Расчет упругих модулей K_3 , μ_3 и коэффициента теплового расширения α_3 псевдосплавов по подпрограмме EMPS

Таблица идентификаторов П7

Параметр	Переменная	Размерность	Идентификатор
Геометрические параметры усредненного элемента	y_2		Y2
	y_3		Y3
	y_4		Y4
	z_1		Z1
	z_2		Z2
Модуль объемной упругости тугоплавкого компонента	K_T	ГПа	K(1)
Модуль объемной упругости легкоплавкого компонента	K_L	ГПа	K(2)
Модуль сдвига тугоплавкого компонента	μ_T	ГПа	MU(1)
Модуль сдвига легкоплавкого компонента	μ_L	ГПа	MU(2)
КТР тугоплавкого компонента	α_T	K^{-1}	AL(1)
КТР легкоплавкого компонента	α_L	K^{-1}	AL(2)
Эффективный модуль объемной упругости	K_3	ГПа	KE
Эффективный модуль сдвига	μ_3	ГПа	ME
Эффективный КТР	α_3	ГПа	AE

Инструкция пользователю. Обращение к подпрограмме EMPS производится с помощью оператора CALL EMPS (Y2, Y3, Y4, KE, ME, AE).

Y2, Y3, Y4, Z1, Z2 являются входными параметрами, которые определяются в подпрограмме GOE.

Переменные Z1, Z2 и массивы K, MU, AL передаются с помощью оператора COMMON. K, MU, AL — одномерные с шестью элементами в каждом. Последние три элемента этих массивов — рабочие и могут быть не определены на входе. KE, ME, AE — входные параметры.

В подпрограмме EMPS используются функции SIMP1, AL1, RO, STAT, ANS, ADS, AMS, AAKS, FN. Тексты функции приведены в приложении.

Далее следует обращение к подпрограммам GEOM и PERK, где входному параметру m_1 соответствует m_{1K} — объемная концентрация каркаса (см. табл. П2).

Тексты подпрограмм GEOM и PERK приведены в приложении 2.

```

SUBROUTINE EMPS(Y2,Y3,Y4,KE,ME,AE)
COMMON /KK/C(6),A(6),E(6),AL(6),MU(6),K(6),D(6),P(6),N(6)/Z/Z1
EXTERNAL RO,ANS,AAKS,STAT,AMS,ADS
REAL MU,K,N,KE,ME,LB,C,NE,M(6)
Y=Y2**2/Y3**2
LB=Z2/Z1
Y1=Y3**2/Y4**2
MM=100
DO 1 I=1,6
IF(I.LT.3) GOTO 2
I1=I-2
GOTO (3,4,4,4),I1
3 AL(I)=SIMP1(Y2,Y3,MM,ADS,ANS,RO)/SIMP1(Y2,Y3,MM,ANS,RO,STAT)
  MU(I)=2.0/(Y3**2-Y2**2)*SIMP1(Y2,Y3,MM,AMS,RO,STAT)
  K(I)=2./(Y3**2-Y2**2)*SIMP1(Y2,Y3,MM,AAKS,RO,STAT)
GOTO 2
4 IZZ=1
  IZZ1=2
  IF(I.EQ.4) IZZ1=3
  IF(I.EQ.5) IZZ1=4
  YY=Y1
  IF(I.EQ.4) YY=Y
  K(I)=FN(IZZ,IZZ1,K,P,YY,1,1)/FN(IZZ,IZZ1,P,K,YY,0,1)
  AL(I)=FN(IZZ,IZZ1,AL,A,YY,1,1)/FN(IZZ,IZZ1,A,AL,YY,0,1)
  MU(I)=FN(IZZ,IZZ1,MU,AL,YY,0,1)
2 M(I)=MU(I)/K(I)
  C(I)=(3.*K(I)-2.*MU(I))/(18.*K(I)*MU(I))
  A(I)=18.*K(I)*MU(I)/(3.*K(I)+4.*MU(I))
  E(I)=(9.*K(I)*MU(I)/(3.*K(I)+MU(I))
  N(I)=9./(3.+4.*M(I))
  D(I)=(3.-2.*M(I))/(3.+4.*M(I))
  P(I)=6.*M(I)/(3.+4.*M(I))
1 CONTINUE
  KE=FN(6,5,N,K,LB,-1,1)+2.*FN(6,5,D,P,LB,0,1)/
  *FN(6,5,K,P,LB,1,1)*FN(6,5,P,D,LB,0,1)
  KE=1./KE
  ME=1./FN(6,5,MU,AL,LB,0,-1)
  AE=FN(6,5,AL,K,LB,0,1)+2.*LB*(1.-LB)*(C(6)-C(5))*
  *(AL(6)-AL(5))/FN(6,5,A,K,LB,0,-1)
  RETURN
END

```

```

FUNCTION AAKS(X)
COMMON/KK/C(6),A(6),E(6),AL(6),MU(6),K(6),D(6),P(6),N(6)
REAL K,N,MU
ALF=AL1(X)
AAKS=1./ (FN(1,2,N,K,ALF,-1,1)-2.*FN(1,2,D,P,ALF,0,1)/
*FN(1,2,K,P,ALF,1,1)*FN(1,2,P,D,ALF,0,1))
RETURN
END

```

```

FUNCTION ANS(X)
COMMON/KK/C(6),A(6),E(6),AL(6),MU(6),K(6),D(6),P(6),N(6)
REAL MU,K,N
ALF=AL1(X)
ANS=1./FN(1,2,E,K,ALF,0,-1)-2.*ALF*(1.-ALF)*(C(1)-C(2))*
*2/FN(1,2,A,K,ALF,0,-1))
RETURN
END

```

```

FUNCTION AMS(X)
COMMON/KK/C(6),A(6),E(6),AL(6),MU(6),K(6),D(6),P(6),N(6)
REAL K,MU,N
ADF=AL1(X)
AMS=1./FN(1,2,MU,K,ALF,0,-1)
RETURN
END

```

```

FUNCTION ADS(X)
COMMON/KK/C(6),A(6),E(6),AL(6),MU(6),K(6),D(6),P(6),N(6)
REAL K,MU,N
ALF=AL1(X)
ADS=FN(1,2,AL,K,ALF,0,1)+2.*ALF*(1.-ALF)*(C(1)-C(2))*(AL(1)
*AL(2))/FN(1,2,A,K,ALF,0,-1)
RETURN
END

```

```

FUNCTION AL1(X)
COMMON/Z/Z1,Z2
AL1=(SQRT(1.-X**2)-Z2)/(Z1-Z2)
RETURN
END

```

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Адлер Ю. П., Маркова Е. В., Грановский Ю. В. Планирование эксперимента при поиске оптимальных условий. М.: Наука, 1976.
2. Андреев А. В., Мальтер В. Л. Теплопроводность огнеупорных материалов // Электротехническая промышленность. Сер. электротермия. 1975. Вып. 2. С. 6.
3. Агеев Н. В., Туманов А. Т., Трефилов В. Н. Предисловие // Волокнистые и дисперсноупрочненные композиционные материалы. М.: Наука, 1976. С. 3.
4. Базаров И. П. Термодинамика. М.: Высшая школа, 1976.
5. Бер. Я., Заславский Д., Ирмей С. Физико-механические основы фильтрации воды. М.: Мир, 1971.
6. Бете Г., Зоммерфельд А. Электронная теория металлов. М.: 1938.
7. Большанин М. Ю., Кипарисов С. С. Основы порошковой металлургии. М.: Металлургия, 1978.
8. Бувевич Ю. А., Корнеев Ю. А. О переносе тепла и массы в дисперсной среде // ПМТФ. 1973. № 4. С. 57–66.
9. Васильев Л. Л., Танаева С. А. Теплофизические свойства пористых материалов. Минск: Наука и техника, 1971.
10. Взаимосвязь электропроводности спеченных композиций и дисперсности исходных компонентов / Ю. П. Заричняк, С. С. Ордоньян, А. Н. Соколов, Е. К. Степаненко // Порошковая металлургия. 1986. № 6. С. 97–101.
11. Власюк М. П., Полежаев В. И. Исследование переноса тепла при естественной конвекции в проницаемых пористых материалах // Тепло- и массоперенос / Минск: Ин-т тепломассообмена АН БССР. 1972. Т. 1, ч. 2. С. 366–373.
12. Влияние увлажнения на теплопроводность зернистых материалов / А. Ф. Бегунков, Г. Н. Дульнев, Ю. П. Заричняк, Б. Л. Муратова // ИФЖ. 1976. Т. 31. № 6. С. 973–980.
13. Волков Д. П. Проницаемость пористых материалов // ИФЖ. 1981. Т. 41. № 3. С. 421–427.
14. Волков Д. П., Заричняк Ю. П. Моделирование структуры и расчет теплопроводности зернистых систем // ИФЖ. 1981. Т. 41, № 4. С. 601–606.
15. Гай М. И., Ианевич Л. И., Ошмян В. Г. О перколяционных эффектах в механических системах // Доклады АН СССР. 1984. Т. 276, № 6. С. 1389–1391.
16. Гегузин Я. Е. Физика спекания. М.: Наука. 1967

17. Герасимов Я. И., Крестовиков А. Н., Горбов С. И. Химическая термодинамика в цветной металлургии. Справочное руководство. Т. 5. М.: Металлургия, 1973.

18. Дзейнис Ю. А. Влияние агрегирования жесткого дисперсного наполнителя на характеристики упругости полимерного композита // Механика композитных материалов. 1986. № 1. С. 14–22.

19. Дрейзин Д. А., Дыхне А. М. Аномальная проводимость неоднородных сред в сильном магнитном поле // ЖЭТФ. 1972. Т. 63, № 1. С. 24–26.

20. Дульнев Г. Н., Волков Д. П., Муратова Б. Л. Теплопроводность нефтеносных грунтов // ИФЖ. 1986. Т. 50, № 3. С. 487.

21. Дульнев Г. Н., Заричняк Ю. П., Муратова Б. Л. Теплопроводность твердых пористых увлажненных материалов // ИФЖ. 1976. Т. 31, № 2, С. 278–283.

22. Дульнев Г. Н., Заричняк Ю. П. Теплопроводность смесей и композиционных материалов. Л.: Энергия, 1974.

23. Дульнев Г. Н., Заричняк Ю. П., Шарков А. В. Конвективный теплообмен в волокнистых материалах при повышенном давлении газообразной среды // ИФЖ. 1978. Т. 35, № 4. С. 655–662.

24. Дульнев Г. Н., Кругликов В. К., Сахова Е. В. Математическое моделирование гетерогенных изотропных систем // ИФЖ. 1981. Т. 41, № 5. С. 859–864.

25. Дульнев Г. Н., Муратова Б. Л., Новиков В. В. Проводимость многокомпонентных гетерогенных систем // ИФЖ. 1981. Т. 41, № 4. С. 593–600.

26. Дульнев Г. Н., Новиков В. В. Проводимость неоднородных систем // ИФЖ. 1979. Т. 36, № 5. С. 901–910.

27. Дульнев Г. Н., Новиков В. В. Теория протекания и проводимость неоднородных сред. I. Базовая модель неоднородной среды // ИФЖ. 1983. Т. 45, № 3. С. 443–451.

28. Дульнев Г. Н., Новиков В. В. Термoeлектрические и гальваномангнитные свойства систем с взаимопроникающими компонентами // ИФЖ. 1977. Т. 33, № 3. С. 439.

29. Дульнев Г. Н., Новиков В. В. Эффективный коэффициент проводимости систем с взаимопроникающими компонентами // ИФЖ. 1977. Т. 33, № 2. С. 271.

30. Дульнев Г. Н., Сигалов А. В. Температуропроводность неоднородных систем. I. Расчет температурных полей // ИФЖ. 1980. Т. 39, № 1. С. 128–133.

31. Ермаков Г. А., Фоми А. Г., Шермергор Т. Д. Вычисление границ для эффективных диэлектрических проницаемостей неоднородных диэлектриков // ЖТФ. 1974. Т. 44. Вып. 2. С. 249–254.

32. Заричняк Ю. П. Теплопроводность двойных твердых растворов системы титан – цирконий – гафний // Изв. вузов. Сер. приборостроение. 1976. Т. 19, № 5. С. 117–123.

33. Карпинюс Д. М., Кравченко А. А., Голиповский Ю. А. Исследование процесса горячего прессования вольфрама и его псевдосплавов // Энциклопедия неорганических материалов. Киев: Укр. Сов. энциклопедия. 1977. Т. 2. С. 813.

34. Комборнд М. П., Брюл Е. А. Тепловая конвекция в пористой среде // Тепло- и массоперенос / Минск: Ин-т тепломассообмена АН БССР. 1972. Т. 9, ч. 2. С. 141–162.

35. Композиционные материалы. Т. 2 / Под ред. Л. Браутмана, Р. Крона. М.: Мир, 1978.

36. Композиционные материалы / Под ред. Д. М. Карпиноса. Киев: Наукова думка, 1985.
37. Кочин Н. Е. Векторное исчисление и начала тензорного исчисления. М.: Наука, 1965.
38. Кристенсен Р. Введение в механику композитов. М.: Мир, 1982.
39. Кришнер О. Научные основы сушки. М.: ИЛ, 1961.
40. Кутателадзе С. С., Боришанский В. М. Справочник по теплопередаче. Л.: Госэнергоиздат, 1959.
41. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Теория упругости. М.: Наука, 1965.
42. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Электродинамика сплошных сред. М.: ГИТТЛ, 1957.
43. Липатов Ю. С. Физическая химия наполненных полимеров. М.: Химия, 1977.
44. Литовский Е. А., Пучкелевич И. А. Теплофизические свойства огнеупоров. М.: Metallurgy, 1982.
45. Лыков А. В. Тепломассообмен. Справочник. М.: Энергия, 1978.
46. Молекулярно-массовая зависимость толщины адсорбционных слоев в высоконаполненном полистироле / Ю. С. Липатов, В. П. Привалко, Г. В. Титов, С. С. Демченко // Доклады АН СССР, 1987. Т. 295, № 1. С. 146–148.
47. Морохов И. Д., Трусов Л. И., Чижик С. П. Ультрандисперсные металлические среды. М.: Атомиздат, 1977.
48. Нефтепродукты. Свойства, качество, применение. Справочник / Под ред. Б. В. Лосикова. М.: Химия, 1966.
49. Новиков В. В. Двусторонние оценки тепло- и электропроводности микро-неоднородных материалов // ИФЖ. 1986. Т. 50, № 5. С. 862–866.
50. Новиков В. В. Двусторонние оценки термоупругих свойств неоднородных материалов // ИФЖ. 1986. Т. 50, № 4. С. 686–687.
51. Новиков В. В. К определению коэффициента теплового расширения двухфазных систем // ИФЖ. 1983. Т. 47, № 4. С. 617–624.
52. Новиков В. В. К определению эффективных модулей упругости неоднородных материалов // ПМТФ. 1985. № 5. С. 146–153.
- 53. Новиков В. В. Коэффициент теплового расширения ортотропных материалов // ИФЖ. 1983. Т. 45, № 3. С. 511–513.
54. Новиков В. В. Упругие свойства пористых металлов // ФММ. 1984. Т. 58. Вып. 3. С. 598–604.
55. Новиков В. В. Эффективный коэффициент теплового расширения неоднородных материалов // ИФЖ. 1983. Т. 44, № 6. С. 969–977.
56. Окадзаки К. Технология керамических диэлектриков. М.: Энергия, 1976.
57. О некоторых свойствах проникаемых материалов из тонких волокон железа / А. Л. Мороз, А. Г. Косторнов, И. М. Федорченко и др. // Порошковая металлургия. 1978. № 1. С. 47–52.
58. Оценка некоторых параметров граничного слоя в системе волокно – полимерная матрица с помощью динамических механических измерений / Ю. С. Липатов, Э. Я. Горичко, Л. М. Сергеева и др. // Механика композитных материалов. 1986. № 3. С. 402–406.
59. Петров-Денисов В. Г., Масленников А. А. Процессы тепло- и влагообмена в промышленной изоляции. М.: Энергоатомиздат, 1983.
60. Пористые проникаемые материалы из никелевых волокон / А. Г. Косторнов, М. С. Шевчук, И. М. Федорченко и др. // Порошковая металлургия. 1976. № 1. С. 20–26.

61. Привалко В. П. Теплофизические свойства наполненных полимеров // Промышленная теплотехника. 1983. Т. 5, № 3, С. 66–76.
62. Проводимость при аллотропических фазовых переходах / Г. Н. Дульнев, И. К. Мешковский, В. В. Новиков, Е. А. Соколов // ИФЖ. 1979. Т. 37, № 2. С. 229–335.
63. Расчет теплофизических свойств вольфрам-медных псевдосплавов / А. В. Чоба, В. В. Пасичный, Ю. Л. Пилиповский, Л. Н. Переселенцева // Порошковая металлургия. 1983. № 8. С. 50–55.
64. Самарский А. А. Теория разностных схем. М.: Наука, 1977.
65. Скал А. С., Шкловский Б. И. Топология бесконечного кластера в теории протекания и теории прыжковой проводимости // ФТП. 1974. Т. 8. С. 1586–1591.
66. Скороход В. В. Физико-механические свойства пористых материалов // Порошковая металлургия-77. Киев: Наукова думка, 1977. С. 120–129.
67. Скороход В. В., Солонин С. М. Кинетика роста межчастичных контактов при спекании непрессованных порошков // Порошковая металлургия. 1972. № 2. С. 74–79.
68. Спэрроу Э. М., Сесс Р. Д. Теплообмен излучением. Л.: Энергия, 1971.
69. Теория протекания и проводимость неоднородных сред. II. Вариации базовой модели неоднородной среды / Д. П. Волков, Г. Н. Дульнев, Ю. П. Заричняк, Б. Л. Муратова // ИФЖ. 1984. Т. 46, № 2. С. 247–252.
70. Тепло- и массоперенос в нефтеносных грунтах / Д. П. Волков, Г. Н. Дульнев, Б. Л. Муратова, А. Б. Уткин // ИФЖ. 1986. Т. 50, № 6. С. 939–946.
71. Тучинский Л. И. Термическое расширение композитов с каркасной структурой // Порошковая металлургия. 1983. № 8. С. 73–77.
72. Уитрин А. И., Белоусов В. Я. Вероятностно-статистические методы расчета и оптимизации структурных параметров микрогетерогенных композиционных материалов // Порошковая металлургия. 1985. № 3. С. 69–73.
73. Упругие характеристики случайно-неоднородных композиционных материалов / М. И. Гай, Э. С. Зелинский, Л. И. Малевиц и др. // Механика композитных материалов. 1987. № 2. С. 243–249.
74. Хорошун Л. П., Маслов Б. П. Методы автоматизированного расчета физико-механических постоянных композиционных материалов. Киев: Наукова думка, 1980.
75. Чернышев Л. И., Фридман Г. Р., Федорова Н. Е. Модуль упругости пористых материалов из молибден-медных сплавов // Порошковая металлургия. 1984. № 4. С. 66–71.
76. Чжань Б. К., Айви С. М., Бэрри Д. М. Естественная конвекция в замкнутой полости, заполненной пористым материалом // Теплопередача, М.: Мир, 1970. № 1. С. 23–28.
77. Шермергор Т. Д. Теория упругости микрон неоднородных сред. М.: Наука, 1977.
78. Шефтель И. Т. Терморезисторы. М.: Наука, 1973.
79. Шкловский Б. И., Эфрос А. Л. Теория протекания и проводимости сильно неоднородных сред // УФН. 1975. Т. 117. Вып. 3. С. 401.
80. Эфрос А. Л. Физика и геометрия беспорядка. М.: Наука, 1982.
81. Bengnigi L. Experimental Study of Elastic Properties of Percolating System // Phys. Rev. Lett. 1984, Vol. 53, N 21. P. 2028–2030.
82. Bergman D. J. Elastic Modul Near Percolation: Universal Ratio and Critical Exponent // Phys. Rev. Lett. 1985, N 31. P. 1696–1698.

83. **Deptuck D., Harrison S. P., Zawadzki P.** Measurement of Elasticity and Conductivity of a Free-dimensional Percolation Systems // *Phys. Rev. Lett.* 1985. Vol. 54, N 29. P. 913–916.
84. **Ezquerro T. A., Martinier S.** Percolation The Held of Conductive Polycarbonat carbon Composites as Revealed by Electron Microscopy // *Mat. Sci. Lett.* 1986, Vol. 5. P. 1065–1066.
85. **Growson R. J., Arridge R. G. C.** The Elastic Properties in Bulk and Shear of a Glass Bead Reinforced Epoxy Resin Composite // *J. Mat. Sci.* 1977. Vol. 12. P. 7154–7164.
86. **Hsu W. Y., Giri M. R., Ikeda R. M.** Percolation Transition and Elastic Properties of Block Copolymers // *Amer. Chem. Soc.* 1982. Vol. 15, N 4. P. 1210–1212.
87. **Kantor Y., Webman J.** Elastic Properties of Random Percolation Systems // *Phys. Rev.* 1984. Vol. 52. P. 1891.
88. **Percolation** of Two-Dimensional Elastic Networks with Rotationally Invariant Bond-Bending Forces // *L. Feng., P. N. Sen, B. J. Halperin, C. Lobb* // *Phys. Rev. Lett.* 1984. Vol. 9. P. 5386.
89. **Pinhero M. De F. F., Rosenberg H. M.** The Thermal Expansion of Epoxyresin Particle Composites – a Size Effect // *J. of Pol. Sci.* 1980. Vol. 18. P. 217–226.
90. **The Thermal Expansion** of Carbon Fibre-Reinforced Plastics / *B. Yates, M. J. Overy, J. P. Sargent, B. A. Mecalla* // *J. Math. Sci.* 1977. Vol. 12. P. 718–734.
91. **Young R. Y., Beaumont P. W. R.** Failure of Brittle Polymers by Slow Crack Growth // *J. Math. Sci.* 1977. Vol. 12. P. 684–692.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие	3
Глава первая. ПРОВОДИМОСТЬ НЕОДНОРОДНЫХ СРЕД	5
1.1. Объект исследования	—
1.2. Теория обобщенной проводимости	6
1.3. Типы структур неоднородных сред	10
1.4. Методы замыканий уравнений проводимости	12
1.5. Двусторонние оценки проводимости	17
1.6. Температуропроводность неоднородных сред	19
Глава вторая. МЕТОДЫ МОДЕЛИРОВАНИЯ СТРУКТУРЫ НЕОДНОРОДНЫХ СРЕД	23
2.1. Метод элементарной ячейки	—
2.2. Сочетание методов теории протекания и элементарной ячейки	36
2.3. Метод математического моделирования неоднородных сред	45
2.4. Метод усредненного элемента	49
2.5. Сочетание методов теории протекания и усредненного элемента	60
2.6. Методы моделирования многокомпонентных сред	66
2.7. Моделирование структуры сплавов	73
Глава третья. МЕХАНИЗМЫ ПЕРЕНОСА ТЕПЛОТЫ В ПОРИСТЫХ СРЕДАХ	75
3.1. Молекулярный перенос	—
3.2. Радиационный перенос	77
3.3. Конвективный перенос	81
3.4. Проницаемость пористых сред	83
Глава четвертая. ПРОЦЕССЫ ПЕРЕНОСА В ЗЕРНИСТЫХ СРЕДАХ	90
4.1. Проводимость монодисперсных сред	—
4.2. Проводимость полидисперсных сред	92
4.3. Экспериментальные исследования проводимости зернистых сред	97
	245

Глава пятая. ПРОЦЕССЫ ПЕРЕНОСА В СВЯЗАННЫХ СРЕДАХ	102
5.1. Проводимость моодисперсных связанных сред	—
5.2. Проводимость полидисперсных связанных сред	104
5.3. Проводимость зернистых сред в процессе спекания	114
Глава шестая. ПРОЦЕССЫ ПЕРЕНОСА В ВОЛОКНИСТЫХ СРЕДАХ	122
6.1. Проводимость волокнистых сред с изотропной структурой	—
6.2. Проводимость тканевых и композиционных материалов	126
Глава седьмая. ПРОЦЕССЫ ПЕРЕНОСА В НЕОДНОРОДНЫХ СРЕДАХ ПРИ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДАХ	129
7.1. Теплопроводность влажных пористых сред	—
7.2. Коэффициент сопротивления диффузии пористых сред	135
7.3. Теплопроводность влажных зернистых сред	140
7.4. Теплопроводность нефтеносных грунтов	147
7.5. Проводимость сред при структурных фазовых переходах	149
Глава восьмая. ПРОЦЕССЫ ПЕРЕНОСА В НЕОДНОРОДНЫХ СРЕДАХ ПРИ НАЛОЖЕНИИ ПОЛЕЙ	154
8.1. Метод исследования	—
8.2. Термоэлектрические свойства. Слоистые структуры, парал- лельные потоку	156
8.3. Термоэлектрические свойства. Слоистые структуры, пер- пендикулярные потоку	158
8.4. Гальваномагнитные свойства слоистых сред	160
Глава девятая. МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ НЕОДНОРОДНЫХ СРЕД	168
9.1. Определение эффективного модуля упругости и коэффициента теплового расширения	—
9.2. Метод интегральных сечений	173
9.3. Метод моделирования среды с изолированными включениями	179
9.4. Метод моделирования среды с анизотропными включениями	188
9.5. Метод моделирования многокомпонентных сред	198
Глава десятая. ТЕРМОУПРУГОСТЬ НЕОДНОРОДНЫХ СРЕД	202
10.1. Микронеоднородные среды	—
10.2. Наполненные полимерные среды	207
10.3. Порошковые среды	216
Приложение 1. Расчет термоупругих свойств композита с анизотропными включениями по подпрограмме PARVOL	223
Приложение 2. Расчет упругих модулей и коэффициента теплового рас- ширения перколяционной модели	227
Приложение 3. Расчет упругих модулей и коэффициента теплового рас- ширения наполненных полимерных материалов	231
Приложение 4. Расчет упругих модулей и коэффициента теплового рас- ширения псевдосплавов	235
Список литературы	240

Научное издание

Дульнев Геннадий Николаевич
Новиков Виталий Владимирович

ПРОЦЕССЫ ПЕРЕНОСА В НЕОДНОРОДНЫХ СРЕДАХ

Редактор *Е. Г. Никитина*
Художник переплета *В. В. Семенов*
Художественный редактор *Т. Ю. Теплицкая*
Технический редактор *Н. А. Минеева*
Корректор *Н. Д. Быкова*
Оператор *Н. В. Богданова*

ИБ № 2448

Подписано в печать с оригинала-макета 20.02.91. Формат 60 × 88¹/₁₆. Бумага офсетная № 2. Гарнитура Пресс-Роман. Печать офсетная. Усл. печ. л. 15,19. Усл. кр.-отт. 15,44. Уч.-изд. л. 16,22. Тираж 2000 экз. Заказ № 96. Цена 3 р. 20 к.

Энергоатомиздат, Ленинградское отделение. 191065 Ленинград, Д-65, Марсово поле, 1.

Типография ВНИИГ им. Б. Е. Веденеева. 195220 Ленинград, К-220, Гжатская ул., 21.

Дульнев Г. Н., Новиков В. В.

Д81 **Процессы переноса в неоднородных средах. — Л.: Энергоатом-издат. Ленингр. отд-ние, 1991. — 248 с: ил.**
ISBN 5-283-04418-1

Рассмотрены расчетные методы определения коэффициентов переноса (диффузии, тепло- и электропроводности, модуля упругости и др.) в неоднородных средах (композиционные, зернистые и волокнистые материалы, керамические и связанные материалы, нефте- водо- и газонасыщенные грунты, материалы с различными фазовыми состояниями). Приведено сопоставление расчетных и экспериментальных данных применительно к эффективным теплообменным аппаратам, тепловой изоляции, работающей при низкой и высокой температурах.

Для научных и инженерно-технических работников, может быть полезна студентам вузов.

Д **2203020000— 106** **135—90**
051 (01) —91

ББК 31.31