

К. ф.-м. н. М. В. ДМИТРИЕВ

Украина, г. Одесса,
Науч.-исследов. технологич. ин-т "Темп"

Дата поступления в редакцию
05.03 2001 г.

Оппонент д. ф.-м. н. В. В. НОВИКОВ
(ОНПУ, г. Одесса)

СТЕПЕННАЯ СВЯЗЬ ПАРАМЕТРОВ КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА И ЕГО КОМПОНЕНТОВ

Установлена степенная зависимость диэлектрических свойств композита от параметров компонентов, подтвержденная экспериментами и логарифмическим законом смешивания компонентов.

При создании новых композиционных материалов (композитов) с отличающимися техническими и эксплуатационными характеристиками возникает необходимость использования аналитических способов исследования их свойств, которые должны позволить:

— оценить величину параметра композита по величине соответствующего параметра выбираемых компонентов;

— определить нужную величину параметра одного из выбираемых компонентов для обеспечения требуемой величины соответствующего параметра композита, если известны параметры остальных компонентов;

— оценить величины параметров компонентов, достигаемые в конце синтеза композита, по величине параметра композита, найденной экспериментально;

— прогнозировать величину параметров композита для разных соотношений его компонентов по экспериментальному значению параметра образца одного из составов.

Подобные расчеты позволяют существенно сократить длительность разработки и затрачиваемые средства при поиске композита с нужными свойствами за счет уменьшения количества экспериментальных проб.

В работах [1—3] проверена пригодность для расчета параметров стеклокерамического композиционного материала (СКМ) трех известных формул, предложенных для двухкомпонентных композитов — Лихтенеккером и Ротером:

$$\ln N = y_1 \ln N_1 + y_2 \ln N_2, \quad (1)$$

Баером:

$$N^{1/2} = y_1 N_1^{1/2} + y_2 N_2^{1/2}, \quad (2)$$

Ландау и Лифшицем:

$$N^{1/3} = y_1 N_1^{1/3} + y_2 N_2^{1/3}, \quad (3)$$

где N , N_1 , N_2 — параметры композита, первого и второго компонентов, соответственно;

y_1 , y_2 — объемные доли этих компонентов.

В результате установлена пригодность формулы (1) для вычисления диэлектрических параметров (D) стеклокерамики: удельного объемного электросопротивления ρ , диэлектрической проницаемости ϵ и тангенса угла диэлектрических потерь $\text{tg}\delta$ [1—3]. Рассчитанные по формулам (2) и (3) значения ϵ относительно близки к экспериментальным [1]. Однако существенное расхождение между экспериментом и расчетами параметров ρ и $\text{tg}\delta$ в СКМ исключает их определение с помощью формулы Ландау и Лифшица и формулы Баера [2, 3]. Критерием применимости этих формул, согласно [2], является условие о не слишком больших отличиях величин параметров у разных компонентов, что для ρ и $\text{tg}\delta$ в СКМ оказалось невыполнимым.

Из [4] следует, что замена показателя степени (t) в формулах (2) и (3) на 1/100 приводит к сближению рассчитанных значений ϵ с экспериментальными величинами. Однако в [4] не исследовано влияние величины показателя t на рассчитываемые параметры ρ и $\text{tg}\delta$. Кроме того, в [4] не заданы пределы величины t , при которых степенная формула пригодна для расчетов всех диэлектрических параметров композита независимо от его состава.

Таблица 1

Исходные данные для расчетов

Параметры компонентов		СКМ-1	СКМ-2	СКМ-3	СКМ-4
Объемная доля	y_c	0,848	0,505	0,403	0,362
	y_n	0,152	0,495	0,490	0,280
	y_ϕ	0	—	0,107	0,079
	y_n	0	0	0	0,279
Диэлектрическая проницаемость	ϵ_c	6,92	5,71	8,38	8,38
	ϵ_n	11	11	11	11
	ϵ_ϕ	0	—	6,72	6,72
	ϵ_n	0	0	0	1,05
Удельное объемное электросопротивление	ρ_c	$6,55 \cdot 10^9$	$1,05 \cdot 10^{11}$	$6,52 \cdot 10^8$	$6,52 \cdot 10^8$
	ρ_n	10^{13}	10^{13}	10^{13}	10^{13}
	ρ_ϕ	0	—	$5 \cdot 10^{13}$	$5 \cdot 10^{13}$
	ρ_n	0	0	0	$2,25 \cdot 10^4$
Тангенс угла диэлектрических потерь	$\text{tg}\delta_c$	0,022	$3,77 \cdot 10^{-3}$	0,984	0,984
	$\text{tg}\delta_n$	10^{-5}	10^{-5}	10^{-5}	10^{-5}
	$\text{tg}\delta_\phi$	0	—	10^{-6}	10^{-6}
	$\text{tg}\delta_n$	0	0	0	0,952

Рассмотрим возможность нахождения такой величины показателя степени t , при которой результаты расчета параметров ρ , ϵ и $\text{tg}\delta$ по степенной формуле совпадут с экспериментом и с расчетами по логарифмической формуле (1). Кроме того, проверим, существует ли влияние на величину искомого показателя t количества используемых компонентов и их материала.

С этой целью используем в качестве исходных данных величины объемных долей и диэлектрических параметров компонентов, а также экспериментальные значения параметров D_3 в СКМ, найденные в [1—3, 5—8] для композитов с отличающимися составами (см. табл. 1). (Здесь и далее по тексту параметр ρ выражен в Ом·м; индексы "с", "н", "п" и "ф" обозначают принадлежность параметров стеклу, наполнителю, порам и кристаллизующей при спекании фазе, соответственно; СКМ-1 — некристаллизующее кальцевоалюмооборатное стекло, наполнитель [1—3], СКМ-2 — свинцовоборосиликатное стекло с кристаллической фазой, наполнитель [8], СКМ-3 — бариевоборосиликатное стекло, наполнитель, межфазный кристаллический слой [5—7], СКМ-4 — бариевоборосиликатное стекло, наполнитель, межфазный кристаллический слой, поры [5—7].)

В [1—3, 5—8] использованы модельные СКМ, отличающиеся количеством компонентов, материалом стекла, материалом и расположением кристаллизующих при спекании новых фаз (на границе стекла и наполнителя в виде межфазного слоя или в самом стекле). Для всех СКМ в качестве наполнителя использовался кристаллический оксид алюминия (глинозем ГН-1 с 95% α - Al_2O_3 , ГОСТ 6912—87), измельченный до одинаковой дисперсности.

Параметры компонентов СКМ в [1—3, 5—8] определены по экспериментальным значениям диэлектрических параметров композита. При этом использовалась формула Лихтенеккера и Ротера, которая, согласно [5—8], оказалась пригодной и для расчета параметров СКМ с количеством компонентов $m > 2$:

$$\ln D = \sum_{i=2}^m y_i \ln D_i \quad (4)$$

СКМ-2 (табл. 1) состоит из трех компонентов: наполнителя, остаточного стекла и кристаллизующего в стекле при спекании кристобалита. Однако при расчете по степенной формуле кристаллизующую фазу и остаточное стекло будем рассматривать как один компонент — закристаллизованное стекло с присущими ему диэлектрическими параметрами и объемной долей.

В табл. 2 приведены результаты вычисления параметров ρ , ϵ и $\text{tg}\delta$ разных СКМ с

использованием исходных данных табл. 1. Вычисления осуществлялись по следующим формулам:

для СКМ-1 и СКМ-2 —

$$D^{1/n} = y_c D_c^{1/n} + y_n D_n^{1/n}, \quad (5)$$

для СКМ-3 —

$$D^{1/n} = y_c D_c^{1/n} + y_n D_n^{1/n} + y_f D_f^{1/n}, \quad (6)$$

для СКМ-4 —

$$D^{1/n} = y_c D_c^{1/n} + y_n D_n^{1/n} + y_f D_f^{1/n} + y_p D_p^{1/n}. \quad (7)$$

Показатель степени $t=1/n$ задан в пределах от 1/2 до 10^{-6} (табл. 2). Во всех случаях уменьшению показателя t соответствует уменьшение рассчитанных параметров D от максимально завышенных при $t=1/2$ и $t=1/3$ до величин, практически совпадающих с экспериментальными значениями D_3 . При этом наибольшее расхождение вычисленных и экспериментальных величин при $t=1/2$ имеет место для ρ (~ в 1600 раз) и наименьшее — для ϵ (в 1,01 раза).

Совпадение величин D и D_3 наступает при некоторых значениях $t'=1/n'$. Для разных параметров и разных СКМ величины t' отличаются между собой и соответствуют диапазону от 10^{-2} до 10^{-4} . Дальнейшее уменьшение показателя t (ниже t') не изменяет величину D , равную D_3 (табл. 2).

Из изложенного следует, что при $n \geq n'$ формулы (5) — (7) пригодны для определения диэлектрических параметров СКМ. Результаты расчета совпадают не только с экспериментом, но и с результатами вычислений с помощью логарифмической формулы (4), поскольку они также совпадают с экспериментальными данными [1—3, 5—8].

По аналогии с (4) степенная формула для композитов в общем случае имеет вид

$$D^{1/n} = \sum_{i=2}^m y_i D_i^{1/n}, \quad (8)$$

где $n \geq n'$.

Представленные в табл. 2 результаты получены при относительно большом шаге варьирования величины $1/n$. Это затрудняет определение величины $1/n'$. Затруднение возникает также из-за слабого изменения рассчитанных величин D при варьировании показателя

Таблица 2

Результаты расчета диэлектрических параметров СКМ при разных значениях t

СКМ	D	Показатель степени $t=1/n$									D_3
		1/2	1/3	1/6	10^{-1}	10^{-2}	10^{-3}	10^{-4}	10^{-5}	10^{-6}	
СКМ-1	$\rho \cdot 10^{11}$	3,02	1,15	0,42	0,30	0,21	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20
	ϵ	7,48	7,46	7,44	7,43	7,43	7,43	7,43	7,43	7,42	7,40
	$\text{tg}\delta$	0,016	0,014	0,011	0,009	0,007	0,007	0,007	0,007	0,007	0,007
СКМ-2	$\rho \cdot 10^{11}$	29,9	22,2	15,3	12,9	10,3	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0
	ϵ	8,11	8,04	7,97	7,94	7,90	7,90	7,90	7,90	7,90	7,90
	$\text{tg}\delta$	0,0011	0,0007	0,0004	0,0003	0,0002	0,0002	0,0002	0,0002	0,0002	0,0002
СКМ-3	$\rho \cdot 10^{11}$	53,7	32,7	12,9	7,27	2,75	2,47	2,44	2,44	2,44	2,41
	ϵ	9,42	9,40	9,37	9,37	9,35	9,35	9,35	9,35	9,35	9,35
	$\text{tg}\delta$	0,161	0,070	0,013	0,004	0,001	0,0008	0,0008	0,0008	0,0008	0,0008
СКМ-4	$\rho \cdot 10^9$	2110	795	102	24,9	1,85	1,38	1,34	1,34	1,34	1,35
	ϵ	6,09	5,74	5,37	5,21	5,00	4,98	4,98	4,98	4,98	4,98
	$\text{tg}\delta$	0,400	0,263	0,105	0,054	0,016	0,013	0,013	0,013	0,013	0,013

теля степени вблизи $1/n'$: граничное значение $1/n'$ "размыто".

Для практического использования формулы (8) необходимо граничную величину показателя степени выразить аналитически. При этом важно установить, влияет ли на величину граничного показателя степени состав композита (количество и материал компонентов). Преобразуем (8) к виду

$$\frac{\ln D}{n} = \ln \left(\sum_{i=2}^m y_i D_i^{1/n} \right). \quad (9)$$

С учетом (4) для случая $n=n'$ получим:

$$\ln D = \sum_{i=2}^m y_i \ln D_i = n' \ln \left(\sum_{i=2}^m y_i D_i^{1/n'} \right) \quad (10)$$

Обозначим $\ln \left(\sum_{i=2}^m y_i D_i^{1/n'} \right)$ через K . Тогда для экспериментальных значений $D_3 > 1$ и $D_3 < 1$ формулу (10) можно представить в виде

$$K = \frac{|\ln D_3|}{n'}. \quad (11)$$

Определим величину K с помощью (11) для параметров ρ_3 , ϵ_3 и $\text{tg} \delta_3$ в исследуемых СКМ, используя примерные значения n' из табл. 2. Тогда получим величины K , приведенные в табл. 3. Они отличаются для разных параметров и разных по составу СКМ более чем на порядок. Среднее значение из полученных величин $K_{\text{cp}} = 0,02$.

Определим значение граничных параметров $n_{\text{гр}}$ для ρ , ϵ и $\text{tg} \delta$ разных СКМ по усредненной величине K_{cp} с помощью формулы, полученной из (11):

$$n_{\text{гр}} = \frac{|\ln D|}{K_{\text{cp}}} = 50 |\ln D|. \quad (12)$$

Найденные значения $n_{\text{гр}}$ (табл. 3) позволяют вычислить величины D с помощью формул (5)–(7), которые могут быть представлены в виде

$$D = \left(\sum_{i=2}^m y_i D_i^{1/n_{\text{гр}}} \right)^{n_{\text{гр}}}. \quad (13)$$

Вычисленные таким образом значения ρ , ϵ и $\text{tg} \delta$ (табл. 3) очень близки к экспериментальным величинам ρ_3 , ϵ_3 и $\text{tg} \delta_3$. Из этого следует, что независимо от состава СКМ степенные формулы (5)–(7) пригодны для расчета его диэлектрических параметров при использовании найденных с помощью (12) величин $n_{\text{гр}}$, поскольку $n_{\text{гр}} = f(K_{\text{cp}})$.

Из анализа табл. 3 следует, что применимость формулы (13) соответствует величине $D = (1,00 \text{—} 1,03) D_3$. Согласно табл. 3, такое же совпадение рассчитанных и экспериментальных величин D получается, если в формулах (5)–(7) вместо $n_{\text{гр}}$ использовать максимальное значение $n' = 10^4$, взятое из диапазона $n' 10^2 \text{—} 10^4$, наблюдаемого в табл. 2 для разных параметров и разных СКМ; в этом случае $D = (1,00 \text{—} 1,02) D_3$.

Таблица 3

Результаты расчета величин $n_{\text{гр}}$ и диэлектрических параметров СКМ при $n = n_{\text{гр}}$ и $n = 10^4$

Рассчитываемые и экспериментальные параметры	СКМ-1	СКМ-2	СКМ-3	СКМ-4
$K = \ln \rho / n'$	0,024	0,028	0,003	0,002
$K = \ln \epsilon / n'$	0,020	0,021	0,022	0,002
$K = \ln \text{tg} \delta / n'$	0,050	0,085	0,007	0,004
$n_{\text{гр}} = 50 \ln \rho$	1186	1382	1310	1051
$n_{\text{гр}} = 50 \ln \epsilon$	100	103	112	80
$n_{\text{гр}} = 50 \ln \text{tg} \delta $	248	426	357	217
$c = \left(\sum_{i=2}^m y_i \epsilon_i^{1/n_{\text{гр}}} \right)^{n_{\text{гр}}}$	$2,00 \cdot 10^{10}$	$1,00 \cdot 10^{12}$	$2,47 \cdot 10^{11}$	$1,38 \cdot 10^9$
$e = \left(\sum_{i=2}^m y_i \epsilon_i^{1/n_{\text{гр}}} \right)^{n_{\text{гр}}}$	7,426	7,904	9,353	5,008
$\text{tg} D = \left(\sum_{i=2}^m y_i \text{tg} \delta_i^{1/n_{\text{гр}}} \right)^{n_{\text{гр}}}$	0,007	0,0002	0,0008	0,014
$c = \left(\sum_{i=2}^m y_i \epsilon_i^{1/10^4} \right)^{10^4}$	$2,00 \cdot 10^{10}$	$1,00 \cdot 10^{12}$	$2,45 \cdot 10^{11}$	$1,34 \cdot 10^9$
$e = \left(\sum_{i=2}^m y_i \epsilon_i^{1/10^4} \right)^{10^4}$	7,43	7,90	9,35	4,98
$\text{tg} D_i = \left(\sum_{i=2}^m y_i \text{tg} \delta_i^{1/10^4} \right)^{10^4}$	0,007	0,0002	0,0008	0,013
ρ_3	$2 \cdot 10^{10}$	$1 \cdot 10^{12}$	$2,41 \cdot 10^{11}$	$1,35 \cdot 10^9$
ϵ_3	7,40	7,90	9,35	4,98
$\text{tg} \delta_3$	0,007	0,0002	0,0008	0,013

Величина $n' = 10^4$ вполне достаточна для обеспечения правильности расчета по степенной формуле для всего диапазона практически встречаемых величин D . Так, даже при $D = 10^{24}$ $n' < 10^4$ и составляет, согласно (12), всего $2,9 \cdot 10^3$.

Факт сближения результатов вычисления величин D по степенной (8) и логарифмической (4) формулам при $n = n_{\text{гр}}$ можно объяснить, рассматривая полученное из (10) выражение

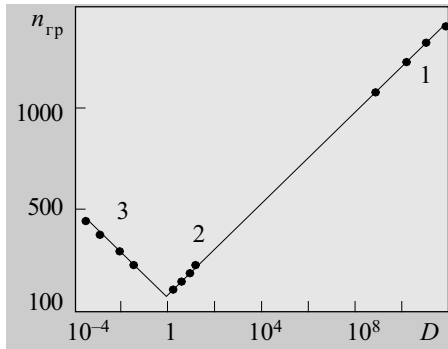
$$\frac{\sum_{i=2}^m y_i \ln D_i}{n_{\text{гр}}} \approx \ln \left(\sum_{i=2}^m y_i D_i^{1/n_{\text{гр}}} \right). \quad (14)$$

Рост n до величины $n_{\text{гр}}$ приводит к тому, что левая часть (14) приближается к нулевому значению, поскольку

$$\lim_{n \rightarrow \infty} \left(\frac{\sum_{i=2}^m y_i \ln D_i}{n} \right) = 0. \quad (15)$$

К нулевому значению приближается и правая часть (14), поскольку

$$\lim_{n \rightarrow \infty} \left[\ln \left(\sum_{i=2}^m y_i D_i^{1/n} \right) \right] = 0. \quad (16)$$



Зависимость $n_{гр}$ от величины диэлектрических параметров СКМ:

1 — область удельного объемного электросопротивления ρ ; 2 — ϵ ; 3 — $\text{tg } \delta$

Это связано с тем, что $\lim_{n \rightarrow \infty} D_i^{1/n} = 1$, т. к. при этом

$1/n=0$. В этом случае $\sum_{i=2}^m y_i D_i^{1/n} = \sum_{i=2}^m y_i = 1$, т. к. сумма

объемных долей компонентов равна единице. Поэтому

$\ln \left(\sum_{i=2}^m y_i D_i^{1/n} \right) = \ln 1 = 0$. Как показали выполненные

вычисления, наблюдаемое приближение к нулю левой и правой частей (14) при $n=n_{гр}$ приводит к их примерному равенству.

На рисунке показан удобный для практического использования график зависимости найденных с помощью (12) значений $n_{гр}$ от величины диэлектрических параметров ρ , ϵ и $\text{tg } \delta$. В полулогарифмическом масштабе он представлен прямыми линиями, пересекающимися при $D=1$. Этот график позволяет оценить значения $n_{гр}$ также и за пределами D , приведенными на рисунке, если воспользоваться методом экстраполяции.

Формула (13) может быть использована:

— для расчета диэлектрических свойств композитов по величине $n_{гр}$, оцененной с помощью графика $n_{гр}=f(D)$, если известен хотя бы порядок величин D ;

— для определения диэлектрических свойств компонентов по методикам [1—3, 5—7], использующим величины D_3 , что важно для прогнозирования свойств

композитов с разным соотношением компонентов по свойству композита одного из составов.

В результате выполненных исследований экспериментально установлен альтернативный вариант расчета диэлектрических свойств композитов с помощью новой степенной формулы. Показатель степени при диэлектрических параметрах в этой формуле должен быть в пределах от 10^{-4} до граничного значения, задаваемого аналитически величиной в функции диэлектрического параметра композита.

Полученные результаты могут быть полезны при определении диэлектрических свойств различных СКМ и иных композитов — керамики, стеклокристаллических материалов, толстых пленок, содержащих стекло и функциональный материал, и т. п. Это даст экономию времени и средств при разработке таких композитов за счет замены части экспериментальных проб аналитическими исследованиями.

ИСПОЛЬЗОВАННЫЕ ИСТОЧНИКИ

1. Дмитриев М. В. Влияние концентрации компонентов и пор на диэлектрическую проницаемость стеклокерамики // Технология и конструирование в электронной аппаратуре.— 1997.— № 4.— С. 34—38.
2. Дмитриев М. В. Влияние концентрации компонентов и пор на диэлектрические потери в стеклокерамике // Там же.— 1998.— № 1.— С. 39—43.
3. Дмитриев М. В. Влияние концентрации компонентов и пор на электросопротивление стеклокерамики // Там же.— 1998.— № 2.— С. 43—47.
4. Дмитриев М. В. Способы прогнозирования параметров стеклокерамики с межфазным слоем // Там же.— 2001.— № 6.— С. 16—19.
5. Дмитриев М. В. Стеклокерамика с продуктом взаимодействия стекла и наполнителя: электросопротивление // Там же.— 1998.— № 3—4.— С. 56—61.
6. Дмитриев М. В. Стеклокерамика с продуктом взаимодействия стекла и наполнителя: диэлектрические потери // Там же.— 1999.— № 2—3.— С. 44—48.
7. Дмитриев М. В. Стеклокерамика с продуктом взаимодействия стекла и наполнителя: диэлектрическая проницаемость // Там же.— 1999.— № 4.— С. 44—46.
8. Дмитриев М. В. Влияние режимов спекания на параметры стеклокерамики с кристаллизующим стеклом // Там же.— 2000.— № 1.— С. 36—39.

Редакция журнала

"Технология и конструирование в электронной аппаратуре"

просит Вас поинтересоваться,

подписана ли Ваша организация на журнал "ТКЭА" на 2003 год (индекс в подписных каталогах — 71141, периодичность — 6 номеров в год).

Подписку можно оформить не только в почтовом отделении, но и непосредственно через редакцию, начиная с любого номера. Для этого направьте заявку по адресу: Украина, 65005, Одесса, ул. Прохоровская, 45, редакция "ТКЭА"

или по e-mail: tkea@odessa.net