УДК 537.8

ДИЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ РЕЛАКСАЦИЯ В ВОЛОКНИСТОМ КОМПОЗИТЕ ПОЛИЭТИЛЕН/ФЕРРИТ

А.А. Паньков

Пермский национальный исследовательский политехнический университет

Получена 1 февраля 2014 г.

Аннотация. Исследовано влияние толщины прослойки полиэтилена между однонаправленными ферритовыми волокнами и частоты электрического поля на эффективную диэлектрическую проницаемость и проводимость полидисперсного композита с учетом максвелл-вагнеровской релаксации. Приведены графики частотных зависимостей эффективных констант и диаграмм Коула-Коула композита. Подтвержден недебаевский характер диэлектрической релаксации в полидисперсных матричных структурах.

Ключевые слова: максвелл-вагнеровская релаксация, композит, эффективные свойства, полидисперсная структура.

Abstract. Influence of the thickness of a layer of polyethylene between unidirectional ferrite fibers and frequencies of electric field on effective dielectric permeability and conductivity of a polydisperse composite taking into account maksvell-wagner relaxation is investigated. Schedules of frequency dependences of effective constants and Cole-Cole's charts of the composite are provided. Not Debye character of a dielectric relaxation in polydisperse matrix structures is confirmed.

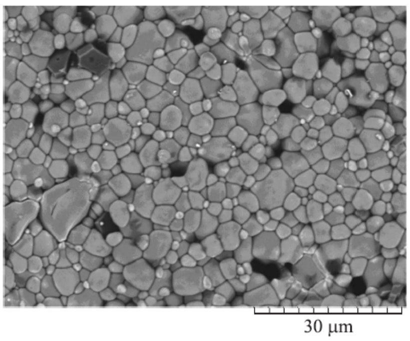
Key words: maxwell-wagner relaxation, composite, effective properties, polydisperse structure.

Введение

В [1] для аппроксимации экспериментальных частотных зависимостей действительной и мнимой частей диэлектрической проницаемости поликристаллической керамики (рис.1,а) использована подгонка варьируемых параметров равновероятного распределения времен релаксации. В [1] в частности отмечено, что физической основой модели может быть максвелл –

вагнеровская поляризация и релаксация [2-6] в электрически неоднородной матричной системе из зерен, окруженных тонкими слоями с малой [7] проводимостью и отличной от зерен диэлектрической проницаемостью; вариация проницаемостей, проводимостей, размера зерен и толщин оболочек вокруг них приводит к широкому распределению времен релаксации и обуславливает большие величины диэлектрической проницаемости и проводимости и недебаевскую релаксацию в поликристаллическом материале.

Цель работы – подтвердить недебаевский характер диэлектрической релаксации в полидисперсных матричных структурах и исследовать влияние толщины прослойки полиэтилена между ферритовыми волокнами и частоты электрического поля на эффективную диэлектрическую проницаемость и проводимость композита.



а

б в г

Рис. 1 Фрагменты реальной [1] (а), моделей (б)-(г) полидисперсных структур

1. Диэлектрическая проницаемость композита. Самосогласованные решения

Методы самосогласования [8-12] представляют одно из направлений механики композитов и основаны на учете многочастичного взаимодействия между волокнами композита через замену неоднородной среды, окружающей произвольное волокно, например, без учета или с учетом прилегающей к нему прослойкой матрицы однородной анизотропной средой с искомыми эффективными свойствами композита. Полученные таким образом расчетные схемы: одиночное включение в эффективной среде и одиночное включение с прослойкой матрицы в эффективной среде, с заданным на большом удалении от волокна однородным полем макронапряженности электрического поля, позволяют рассчитать эффективные диэлектрические проницаемости композитов с соответствующими полидисперсными структурами (рис.1). В полидисперсных структурах распределение ячеек (поперечных сечений однофазных на рис.1,г и составных двухфазных на рис.1,б,в цилиндров) по размерам достаточно широко, включая и бесконечно малые, что обуславливает возможность заполнения такими полидисперсными ячейками всей представительной области композита.

Для рассматриваемых моделей (рис.1,б-г) полидисперсных структур относительное число ячеек с волокнами (1-я фаза) $p_0 = v_1 (1+\delta)^2$, где относительное объемное содержание 1-й фазы (волокон) в композите v_1, величина прослойки $\delta \equiv (r_b - r_a)/r_a$ матрицы (2-я фаза) может принимать значения

$$\delta \in [0; \delta_{\max}], \quad \delta_{\max} = 1/\sqrt{v_1} - 1 \tag{1}$$

до максимально возможного значения $\delta_{\max}$, отношение радиусов $r_a / r_b = \sqrt{v_0}$ волокна r_a и ячейки r_b не зависит от абсолютных размеров ячейки, объемная доля волокна в произвольной ячейке с волокном $v_0 = v_1 / p_0$. В предельных случаях: $\delta = \delta_{\max}$, $p_0 = 1$ (рис.1,б), $\delta = 0$, $p_0 = v_1$ (рис.1,г).

Полидисперсные структуры (рис.1,б,в) сохраняют свойство матричности 2-й фазы при всех возможных степенях наполнения $v_1 \in (0;1)$ композита 1-й фазой для всех значений $\delta \in (0; \delta_{\max}]$. Лишь в случае $\delta = 0$ (рис.1,г) свойство матричности исчезает и структура становится инвариантной к инверсии свойств 1-й и 2-й фаз при фиксированных объемных долях обеих фаз: v_1 и $v_2 = 1 - v_1$.

Интерес к исследованию полидисперсных моделей обусловлен возможностью получения точных, в рамках модели, аналитических решений [8,9] для эффективных констант, в частности диэлектрических проницаемостей композита.

Для полидисперсной структуры на рис.1, с трансверсально-изотропными диэлектрическими проницаемостями обеих фаз решение для эффективной диэлектрической проницаемости в плоскости изотропии $r_1 r_2$

$$\lambda_{22}^* = \lambda_{11}^* = \frac{1}{2a}\left(-b \pm \sqrt{D}\right) \qquad (2)$$

может быть получено из расчетной схемы: одиночное волокно с прослойкой матрицы толщиной δ в эффективной среде [9], нагруженной поперечным, например, вдоль оси r_1 электрическим полем как решение квадратного уравнения

$$a\left(\lambda_{11}^*\right)^2 + b\lambda_{11}^* + c = 0,$$

в решении (2) которого

$$D = b^2 - 4ac, \quad a = b_0, \quad b = a_0 - b_0\lambda_{(2)11} - 4v_1\overline{\lambda}_{11}, \quad c = -a_0\lambda_{(2)11},$$

$$a_0 = \lambda_{(1)11} + \lambda_{(2)11} + v_0\overline{\lambda}_{11}, \quad b_0 = 1 + v_0 + \left(1 - v_0\right)\frac{\lambda_{(1)11}}{\lambda_{(2)11}},$$

разность $\overline{\lambda}_{11} = \lambda_{(1)11} - \lambda_{(2)11}$, диэлектрические проницаемости фаз: $\lambda_{(1)11}$, $\lambda_{(2)11}$.

Для случая отсутствия прослойки ($\delta = 0$) в структуре на рис.1,г, в решении (2) для эффективной диэлектрической проницаемости λ_{11}^* коэффициенты

$$a = 1, \quad b = \overline{\lambda}_{11}\left(1 - 2v_1\right), \qquad c = \lambda_{(1)11}\lambda_{(2)11}$$

Решение для эффективной продольной диэлектрической проницаемости всех структур (рис.1,б-г)

$$\lambda_{33}^* = \left\langle \lambda_{33} \right\rangle = v_1\lambda_{(1)33} + v_2\lambda_{(2)33} \qquad (3)$$

совпадает с решением Фойгта и не зависит от толщины прослойки δ, оператор осреднения по объему композита $\langle ... \rangle$.

Отметим, что известные [2] решения $\lambda^*_{(1)11}$, $\lambda^*_{(2)11}$ или границы Хашина-Штрикмана для поперечных диэлектрических проницаемостей однонаправленного двухфазного волокнистого композита

$$\begin{aligned} \frac{v_2}{\lambda^*_{(1)11}-\lambda_{(1)11}} &= \frac{v_1}{2\lambda_{(1)11}} - \frac{1}{\bar{\lambda}_{11}}, \\ \frac{v_1}{\lambda^*_{(2)11}-\lambda_{(2)11}} &= \frac{v_2}{2\lambda_{(2)11}} + \frac{1}{\bar{\lambda}_{11}}, \end{aligned} \qquad (4)$$

для продольной диэлектрической проницаемости $\lambda^*_{(1)33} = \lambda^*_{(2)33} = \langle \lambda_{33} \rangle$ (3).

Учет проводимостей $\boldsymbol{\gamma}_f$ фаз $f = \overline{1,2}$ и частоты ω приложенного электрического поля через комплексную форму записи [2-6]

$$\boldsymbol{\lambda}_f = \boldsymbol{\lambda}'_f - i\boldsymbol{\gamma}_f / \omega \qquad (5)$$

тензоров диэлектрических проницаемостей $\boldsymbol{\lambda}_f$ фаз с действительными частями $\boldsymbol{\lambda}'_f$ приводит к комплексному виду тензора эффективных диэлектрических проницаемостей (2) композита

$$\boldsymbol{\lambda}^* = \boldsymbol{\lambda}^{*'} - i\boldsymbol{\lambda}^{*''}, \qquad (6)$$

где мнимая часть $\boldsymbol{\lambda}^{*''} = \boldsymbol{\gamma}^{*'} / \omega$ выражается через действительную часть $\boldsymbol{\gamma}^{*'}$ эффективной проницаемости композита

$$\boldsymbol{\gamma}^* \equiv i\omega\boldsymbol{\lambda}^* = \boldsymbol{\gamma}^{*'} + i\boldsymbol{\gamma}^{*''} \qquad (7)$$

Для четкого выделения релаксационных максимумов исключим из мнимой части эффективной диэлектрической проницаемости $\boldsymbol{\lambda}^{*''} = \boldsymbol{\lambda}^{*''}(\omega)$ сингулярную составляющую, обусловленную статической при $\omega \to 0$ или «сквозной» [1] проводимостью

$$\boldsymbol{\gamma}^{*'}_{\omega\to 0} = \lim_{\omega\to 0}\left(\omega\boldsymbol{\lambda}^{*''}\right),$$

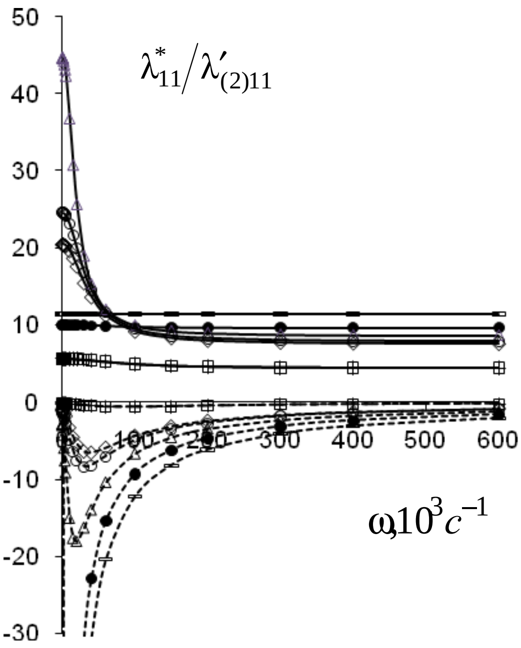
и найдем релаксационные максимумы из анализа частотной зависимости вспомогательной функции

$$\Delta\boldsymbol{\lambda}^{*''}(\omega) = \frac{1}{\omega}\left(\boldsymbol{\gamma}^{*'}(\omega) - \boldsymbol{\gamma}^{*'}_{\omega\to 0}\right) \qquad (8)$$

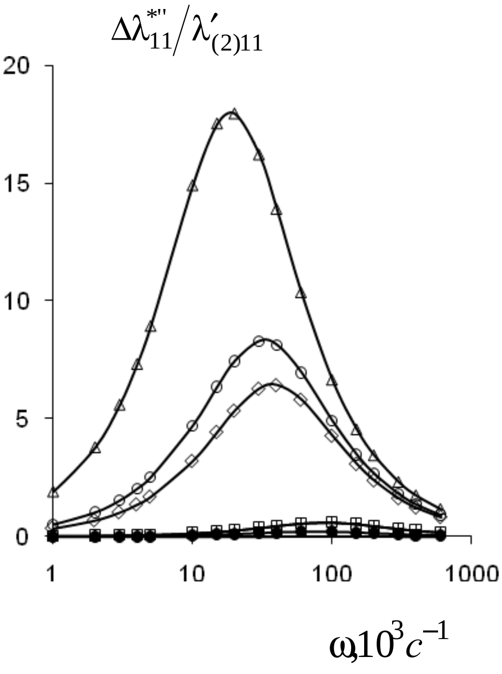
2. Численный расчет

Рассмотрим однонаправленный волокнистый композит с полидисперсной структурой: 1-я фаза - феррит (волокна), 2-я фаза – полиэтилен (матрица). Волокна ориентированы вдоль координатной оси r_3, плоскость изотропии r_1r_2. Диэлектрическая проницаемость $\lambda'_{(2)11} = 0.5\lambda_0$ и проводимость $\gamma_{(2)11} = 10^{-10}$ (Ом·м)$^{-1}$ полиэтилена [13], для феррита: $\gamma_{(1)11} = 10^{-5}$ (Ом·м)$^{-1}$ [14], $\lambda'_{(1)11} = 10\lambda_0$ (5), где диэлектрическая проницаемость вакуума $\lambda_0 \approx 8.85 \cdot 10^{-12}$ Ф/м.

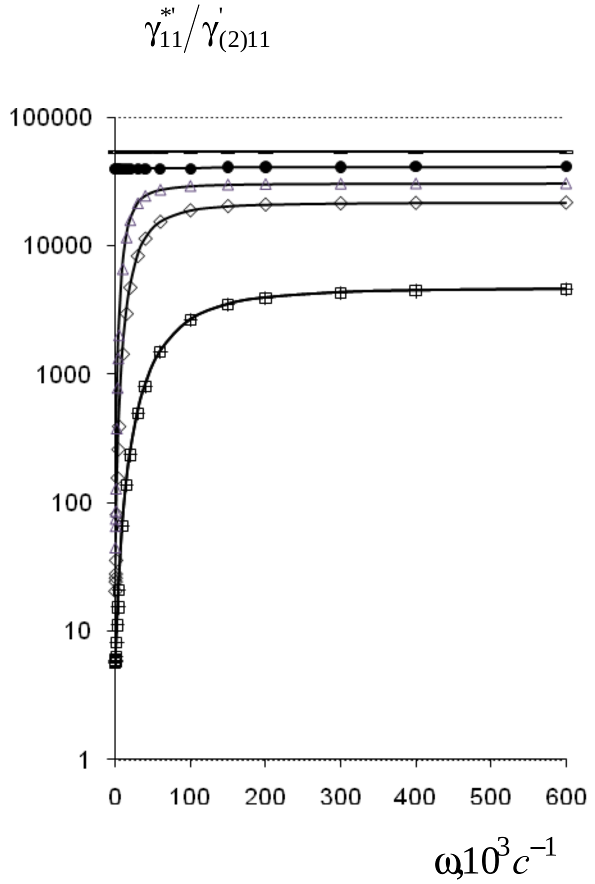
На рис.2 приведены результаты расчета действительной $\lambda^{*'}_{11}$ (сплошная линия) и мнимой $\lambda^{*''}_{11}$ (пунктирная линия) частей (6) эффективной диэлектрической проницаемости λ^{*}_{11} (рис.2,а) (2), мнимой части с вычетом сквозной проводимости $\Delta\lambda^{*''}_{11}$ (рис.2,б) (8), действительная часть (7) полной проводимости $\gamma^{*'}_{11}$ (рис.2,в) композита при объемной доле ферритовых волокон



а

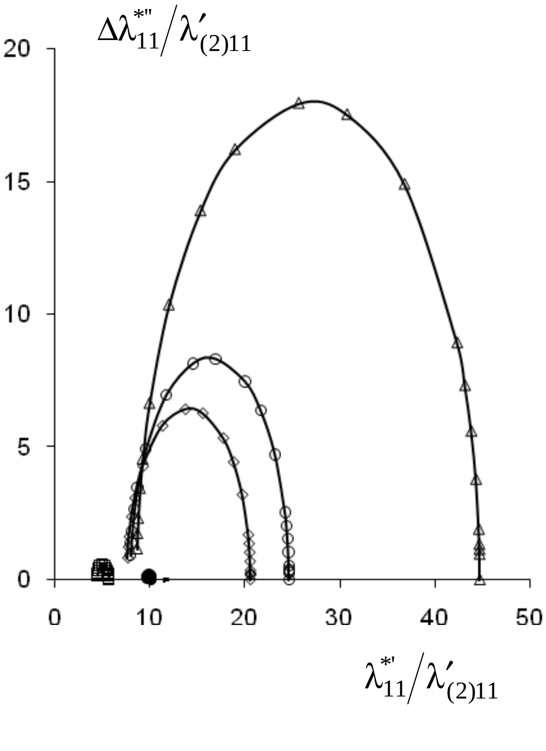


б

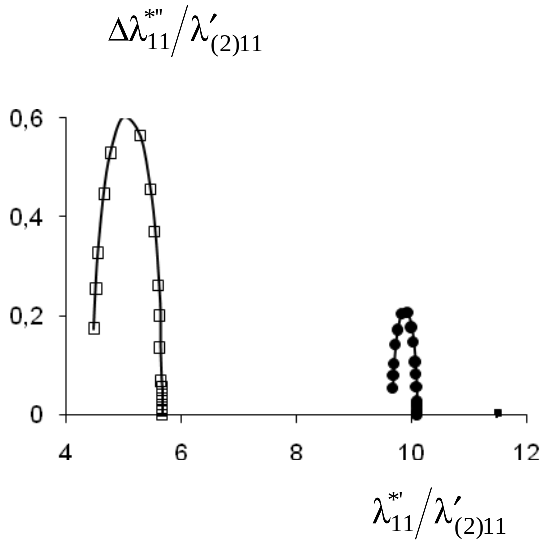


в

Рис.2 Частотные зависимости эффективной диэлектрической проницаемости λ_{11}^{*} (а), разности $\Delta\lambda_{11}^{*''}$ (б) и проводимости $\gamma_{11}^{*'}$ (в) композита



а



б

Рис.3 Диаграммы Коула-Коула

$v_1 = 0.7$ для различных значений прослоек δ (1) между волокнами: $\delta = \delta_{\max} \approx 0.2$ (□), 0 (•), 0.025 (◇), 0.02 (○), 0.01 (△); границы Хашина-Штрикмана (-) и (+) (4). Отметим, что решения (+) и (□) совпадают для всех значений v_1, ω и на рис.2,б использована логарифмическая шкала для частоты ω по аналогии [1].

3. Выводы

Наличие явно выраженных максимумов у кривых на рис.2,б свидетельствует о протекании в композите релаксационного процесса, а вид диаграмм Коула-Коула (рис.3) указывает на недебаевскую релаксацию [1]. Вид графиков на рис.2, рис.3 хорошо согласуются с экспериментальными данными в [1]. В предельном случае, при устремлении толщины прослойки к нулю ($\delta \to 0$) решения для эффективной диэлектрической проницаемости λ_{11}^{*} и проводимости $\gamma_{11}^{*'}$ стремятся к соответствующим решениям для случая $\delta = 0$ с расчетной схемой – волокно в эффективной среде лишь в высокочастотном случае при $\omega \to \infty$. В низкочастотном случае, особенно при $\omega \to 0$, наличие даже бесконечно малых прослоек $\delta \to 0$ очень существенно влияет на значения эффективных констант λ_{11}^{*} и $\gamma_{11}^{*'}$ композита и на отличие в несколько раз от соответствующих решений при $\delta = 0$ (рис.2). Все решения для мнимой части диэлектрической проницаемости $\lambda_{11}^{*''}$ (рис.2,а) и действительной части проводимости $\gamma_{11}^{*'}$ (рис.2,в) композита, полученные при варьировании толщины прослойки $\delta \in [0; \delta_{\max}]$, лежат внутри соответствующих границ Хашина-Штрикмана. Решения для действительной части $\lambda_{11}^{*'}$ попадают в эти границы лишь при высоких значениях частоты $\omega \succ 10^5 c^{-1}$ (рис.2,а).

Литература

1. Павленко А.В., Турик А.В., Резниченко Л.А., Шилкина Л.А., Константинов Г.М. Диэлектрическая релаксация в керамике $PbFe_{1/2}Nb_{1/2}O_3$ // Физика твердого тела. – 2011. – Т. 53, № 9. – С. 1773–1776

2. Виноградов А.П. Электродинамика композитных материалов. – М.: Эдиториал УРСС, 2001. – 208 с.
3. Турик А.В., Радченко Г.С., Чернобабов А.И., Турик С.А. Диэлектрическая проницаемость полимерных матриц, содержащих изолированные включения: гигантское диэлектрическое усиление вместо коллективного резонанса // Письма в ЖЭТФ. – 2004. – Т. 79, № 9. – С.512–514
4. Соцков В.А. Экспериментальная оценка концентрационной зависимости действительной части диэлектрической проницаемости в неупорядоченной макросистеме парафин-графит // Письма в ЖТФ. – 2004. – Т. 30, № 12. – С.1-5
5. Pan’kov A.A. Maxwell–wagner relaxation in fibrous polydisperse magnetoelectric piezocomposites // Mechanics of Composite Materials. – 2013. – Vol. 49, № 1. – pp.45-50
6. Паньков А.А. Максвелл-вагнеровская релаксация в пьезокомпозите PVF/феррит с эллипсоидальными включениями в переменном электрическом поле // Журнал радиоэлектроники: электронный журнал. – 2013. – №6. URL: http://jre.cplire.ru/jre/jun13/12/text.pdf
7. Raevski I.P., Prosandeev S.A., Bogatin A.S., Malitskaya M.A., Jastrabik L. // J. Appl. Phys. 93, 4130 (2003)
8. Кристенсен Р. Введение в механику композитов. – М.: Мир, 1982. – 334 с.
9. Паньков А.А. Методы самосогласования механики композитов. – Пермь: Изд-во Перм. гос. техн. ун-та, 2008. – 253 с.
10. Pan'kov A.A. A self-consistent statistical mechanics approach for determining effective elastic properties of composites // Theoretical and Applied Fracture Mechanics. – 1999. – Vol. 31, № 3. – pp.157–161
11. Pan'kov A.A. A generalized self-consistent method for composites with random elastic properties of inclusions // Mechanics of Composite Materials. – 1999. – Vol. 35, № 6. – pp.513–520
12. Паньков А.А. Самосогласованные решения для коэффициентов электромагнитной связи волокнистого пьезокомпозита // Механика композиционных материалов и конструкций. – 2013. – Т.19, №2. – С.233–243

13. Турик А.В., Радченко Г.С. Гигантский пьезоэлектрический эффект в слоистых композитах сегнетоэлектрик-полимер // Физика твердого тела. – 2003. – Т. 45, № 9. – С.1676–1679
14. Петров В.М., Бичурин М.И., Srinivasan G. Максвелл-вагнеровская релаксация в магнитоэлектрических композиционных материалах // Письма в ЖТФ. – 2004. – Т. 30, № 8. – С.81–87