

## МОДЕЛИРОВАНИЕ ЭФФЕКТИВНОЙ ТЕПЛОПРОВОДНОСТИ МИКРОКОМПОЗИТНОЙ СРЕДЫ С УЧЕТОМ ВЕРОЯТНОСТИ ПЕРКОЛЯЦИИ

Член-корр. НАН Беларуси <sup>1</sup> Плескачевский Ю. М., асп. <sup>2</sup> Чigareва Ю.А.

<sup>1</sup> Гомельский филиал НАН Беларуси

<sup>2</sup> Белорусский национальный технический университет, Минск

Проектирование и создание твэлов на основе керметов должно удовлетворять требованиям повышения ураноемкости (например, диоксида урана) без образования кластеров ураносодержащего компонента. Эффективная теплопроводность твэла влияет на степень выгорания урана, и зависит от характера его структуры и температуры. Как известно, с ростом температуры теплопроводность твэла уменьшается, что ведет к снижению коэффициента эффективного выгорания топлива. Повышение степени выгорания напрямую зависит от размера гранул топлива и с керметными нанокompозитами связывается будущее эффективное использование твэлов.

Как известно, аналитические методы, из которых наиболее точными являются варианты самосогласованного поля дают хорошее совпадение с экспериментом для композитов в случае, когда концентрация наполнителя меньше по величине концентрации порога перколяции [1, 2]. Модели перколяции по связям и узлам [1, 2] позволяют оценить зависимость эффективной проводимости (сопротивления) и вероятности протекания от концентрации вблизи порога перколяции [1, 2]. Интерес к развитию методов прогнозирования свойств микронанокерметов вблизи порога протекания для композитов разного функционального назначения обусловлен теоретическим и практическим значением применения более точных моделей в этой области [1, 2]. Расчет эффективной теплопроводности на основе самосогласованного метода дает оценку для концентрации порога перколяции порядка 63 %, требования же к современным твэлам, по ураносодержанию порядка 75% и более. Эффективным способом увеличения пороговой концентрации перколяции для ураносодержащего компонента является создание ячеистой структуры такой, что каждое зерно топлива заключено в тонкую оболочку второго компонента (например, силумина) [3, 4].

В работе предлагается новый подход к аналитическому моделированию вычисления эффективной теплопроводности на основе уравнения Фоккера-Планка-Колмогорова (ФПК) в сочетании с методом самосогласованного поля.

Самосогласованный метод дает хорошее совпадение теоретически и экспериментальных данных для концентраций наполнителя не более 50%, далее зависимость эффективной теплопроводности от концентрации имеет нелинейный характер. Фактический разброс эффективных свойств компонентов от серии к серии реализации позволяет применить метод рандомизации эффективной теплопроводности как функции концентрации. Случайный характер изменения эффективной теплопроводности на множестве реализаций дает возможность использовать вероятностные методы [5–7]. Плотность вероятности эффективной теплопроводности удовлетворяет уравнению ФПК, в котором учитывается взаимодействие двух факторов, влияющих на формирование эффективных свойств композита.

На основе уравнения ФПК могут быть решены задачи о вычислении вероятности перколяции и оценки порога перколяции как средней концентрации наполнителя. Предлагаемый метод, для аморфных композитов, позволяет исследовать вопрос о поведении эффективной теплопроводности вблизи порога перколяции. В случае поликристаллической среды, образуемой кристаллитами с разной теплопроводностью граней, решена задача о вычислении эффективной теплопроводности поликристаллического композита. В этом случае эффективная теплопроводность зависит от параметра анизотропии [8]. Отметим также, что модель микронеоднородной среды, используемая в работе применима и для нанокompозитов, т.к. масштабный фактор необходимо учитывать только в задачах, с нелокальным взаимодействием.

### 1. Приближение эффективной среды.

Процессы распространения тепла в неоднородной анизотропной среде с регулируемыми свойствами описываются уравнением теплопроводности вида

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \nabla_j (\lambda_{ij}(\bar{x}, t, T) \nabla_i T) \quad (1.1)$$

где  $T = T(\bar{x}, t)$  – температура,  $\lambda_{ij} = (\bar{x}, t, T)$  коэффициенты теплопроводности, зависящие от пространственных координат, времени, температуры.

Представим  $T = (x, t)$  в виде суммы стационарного распределения температуры  $T_S$  и нестационарного  $T_{nS}$ ,

$$T = (x, t) = T_S(\bar{x}) + T_{nS}(\bar{x}, t)$$

Положим, что температура на интервале времени  $0 \leq t \leq t_\lambda \in T_\lambda$  подчиняется стационарному распределению и удовлетворяет уравнению

$$\nabla_j (\lambda_{ij}(\bar{x}) \nabla_i T_S) = 0 \quad (1.2)$$

где  $\lambda_{ij}$  зависят только от пространственных координат.

Для уравнений (1.1), (1.2) как обычно, ставятся соответствующие начальные и граничные условия, которые конкретизируются при решении соответствующих задач. Тензор  $\lambda_{ij}(\bar{x})$  характеризует среду со случайно или детерминировано распределенной микроструктурой. Естественными условиями применимости усредняющих процедур к уравнениям (1.1), (1.2) являются предположения о том, что масштабы временной и пространственной изменчивости полевых величин  $\lambda_{ij}$  меньше масштабов пространственно-временного объема задачи  $V \times T$ . Для уравнения (1.2) это означает, что масштаб микроструктуры значительно меньше масштаба объема тела  $V$ . Положим, что поле  $\lambda_{ij}(x)$  статистически изотропно и однородно, его математическое ожидание  $\langle \lambda_{ij} \rangle = \lambda_0 \delta_{ij}$  является шаровым тензором, что механически означает квазиизотропность и квазиоднородность рассматриваемой среды.

Для статистически изотропного однородного поля  $\lambda_{ij}(x)$  имеют место соотношения

$$\langle \lambda_{ij}(\bar{r}) \rangle = const, \quad \langle \lambda'_{ij}(\bar{r}) \lambda'_{kl}(\bar{r} + \bar{\rho}) \rangle = R_{ijkl}(|\bar{\rho}|), \quad \lambda'_{ij} = \lambda_{ij} - \langle \lambda_{ij} \rangle$$

где  $R_{ijkl}(|\bar{\rho}|)$  – корреляционный тензор, угловые скобки, как всегда, означают осреднение по вероятности.

Рассмотрим однородный изотропный вспомогательный объем, для которого  $\lambda_{ij}^0 = \lambda_0 \delta_{ij}$  с той же геометрией и при тех же граничных условиях, что и данный неоднородный, и в частности, обеспечивающие постоянный градиент температуры  $\nabla_j T$ .

Записывая для вспомогательной среды с  $\lambda_0 \delta_{ij}$  уравнение (1.2) и используя функцию Грина уравнения теплопроводности однородной изотропной среды  $G_{ik}(\bar{r} - \bar{r}_1)$  перейдем от уравнения (1.2) к эквивалентному интегральному уравнению

$$T_{,k} = T_{,k}^0 + \int G_{,ik}(r - r_0) \lambda'_{ij} T_{,j}(r_1) dr_1, \quad \lambda'_{ij} = \lambda_{ij} - \lambda_0 \delta_{ij} \quad (1.3)$$

Переход от (1.2) к (1.3) позволяет расширить диапазон микро структур от непрерывно дифференцируемых в уравнении (1.2) до разрывных (свойства меняются скачком).

Решение уравнения (1.3) находится методом последовательных приближений и представляется в виде ряда по степеням  $\lambda'_{ij}$ , причем реально, как правило, приходится ограничиваться корреляционным приближением, обрывая ряд на втором члене, что накладывает ограничения на величину флуктуации тензора теплопроводности  $\lambda_{ij}$ , ограничивая класс рассматриваемых сред слабо-неоднородными.

Разработаны различные методы перенормировки, позволяющие проводить частичные суммирования ряда, являющегося решением (1.3) по типу фейнмановских диаграмм [1,2].

Рассмотрим метод, основанный на замене полевых величин и представлении тензора вторых производных тензора Грина в виде суммы сингулярной [3]

$$G_{,ik}^{(S)}(\bar{r} - \bar{r}_1) = -\frac{1}{3\lambda_0} \delta_{ik} \delta(\bar{r} - \bar{r}_1) \quad (1.4)$$

к регулярной частей

$$G_{,ik}^{(R)}(\bar{r} - \bar{r}_1) = G_{,ik} - G_{,ik}^{(S)}(\bar{r} - \bar{r}_1) \quad (1.5)$$

где  $\delta(|\bar{r} - \bar{r}_1|)$  - функция Дирака.

Подставляя (1.5) в (1.3) и обозначая

$$\Theta_k = B_{k\ell} T_{,\ell}, \quad B_{k\ell} = \delta_{k\ell} + \frac{1}{3\lambda_0} \lambda'_{k\ell}, \quad \gamma_{ij} = \lambda'_{im} B_{mj}^{-1} \quad (1.6)$$

получим вместо уравнения (1.3) уравнение

$$\Theta_k = T_{,k}^0 + \int G_{,ik}^{(R)}(\bar{r} - \bar{r}_1) \gamma_{ij}(\bar{r}_1) \Theta_j(\bar{r}_1) d\bar{r}_1 \quad (1.7)$$

Решение уравнения (1.7) так же может быть найдено методом последовательных приближений и представлено в виде ряда по степеням  $\gamma_{ij}$ . Однако ограничиваясь и в этом случае корреляционным приближением по  $\gamma_{ij}(\bar{r})$ , т.е. двумя членами ряда получим приближение, содержащее статистическую информацию о структуре среды, заключенную во всех ее двухточечных моментах  $\lambda_{ij}(\bar{r})$ , так как на основании (1.6) одно, двухточечные моменты поля  $\gamma_{ij}(x)$  выражаются через ряды всех двухточечных моментов поля  $\lambda_{ij}$ . Тем самым расширяется диапазон возможных флуктуаций неоднородности исходного поля  $\lambda_{ij}$  вплоть до сильно неоднородных сред.

Итерационный алгоритм решения уравнения (1.7) представим в виде

$$\Theta_k = (\delta_{k\ell} + A_{k\ell}) \Theta_\ell^0 \quad (1.8)$$

где  $A_{k\ell}$  находится как решение интегрального уравнения методом итераций

$$A_{k\ell} = \int f_{,km}^{(R)}(\bar{r}_1) [\gamma_{mp}(\bar{r} + \bar{r}_1) A_{p\ell}(\bar{r} + \bar{r}_1) + \gamma_{m\ell}(\bar{r} + \bar{r}_1)] d\bar{r}_1 \quad (1.9)$$

Ряд по степеням  $\gamma_{ij}$ , получаемый на основе уравнений (1.8), (1.9) имеет наилучшую сходимость при условии центрированности поля  $\gamma_{ij}(r)$

$$\langle \gamma_{ij} \rangle = 0 \quad (1.10)$$

условие (1.10) совместно с условиями (1.6) дают уравнение для нахождения коэффициента теплопроводности вспомогательной среды  $\lambda_0$  через одноточечные моменты поля  $\lambda_{ij}(\bar{r})$ .

Рассмотрим вопрос об определении эффективного коэффициента теплопроводности  $\lambda_*$ , предполагая, что поле  $\lambda_{ij}(\bar{r})$  является статистически однородным изотропным так, что

$$\langle \lambda_{ij}(\bar{r}) T_{,j} \rangle = \lambda_* \langle T_{,j} \rangle \quad (1.11)$$

где  $\lambda_*$  представляет собой в общем случае интегральный оператор.

Из (1.8), (1.6) следует

$$T_m = B_{mk}^{-1} (\delta_{k\ell} + A_{k\ell}) T_{,\ell}^0 \quad (1.12)$$

Умножая (1.6) на  $\gamma_{jk}$  и применяя операцию осреднения с учетом (1.10), получим

$$\langle \gamma_{jk} \Theta_k \rangle = \langle D_{j\ell} \rangle T_{,\ell}^0 \quad (1.13)$$

где оператор  $D_{j\ell}$  находится по методу итераций как решение интегрального уравнения

$$D_{j\ell} = \gamma_{jk} \int G_{,km}^{(R)}(\bar{r}_1) [D_{m\ell}(\bar{r} + \bar{r}_1) + \gamma_{m\ell}(\bar{r} + \bar{r}_1)] d\bar{r}_1 \quad (1.14)$$

Из (1.14) следует, что  $D_{j\ell}(\bar{r})$  представляется в виде ряда по степеням  $\gamma_{ij}(r)$ , причем уже осреднённый первый член зависит от корреляционного тензора  $\langle \gamma_{jk}^{(\bar{r})} \gamma_{m\ell}(\bar{r} + \bar{r}_1) \rangle = \Gamma_{jkm\ell}(\bar{r}_1, \bar{r} + \bar{r}_1)$ , который даже в изотропном случае зависит от  $\delta_{ij}$  – Кронекера и единичного вектора  $\bar{n}$ , следствием чего является учет пространственной дисперсии (нелокальности) рассматриваемого неоднородного континуума. Аналогично из (1.9) следует, что его решение  $A_{j\ell}(\bar{r})$  представляется также в виде ряда по степеням  $\gamma_{ij}(\bar{r})$  и первый член ряда в силу условия (1.10) в свою очередь зависит от корреляционного тензора  $\Gamma_{jkm\ell}(\bar{r}_1, \bar{r} + \bar{r}_1)$ .

Вследствие вышеуказанного,  $\lambda_*$  будет представлять собой интегральный оператор с разностным ядром, зависящим от функции Грина и моментов поля  $\lambda_{ij}(\bar{r})$  или выражающихся через них моментов поля  $\gamma_{ij}(\bar{r})$ .

Таким образом, эффективная среда представляет собой квазиконтинуум с пространственной дисперсией. Рассмотрим, приближение, не учитывающее нелокальность, полагая, что статистически среда является сильно изотропной и можно пренебречь зависимостью  $\Gamma_{ijk\ell}(\vec{n})$  от единичного вектора  $\vec{n}$ . В результате находим, что

$$\langle A_{jk} \rangle = 0, \langle D_{jk} \rangle = 0 \quad (1.15)$$

Представляя (1.15) в соотношение

$$\langle D_{jk} \rangle = (\lambda_* - \lambda_0) \left( \delta_{jk} + \langle A_{jk} \rangle - \frac{1}{3\lambda_0} \langle D_{jk} \rangle \right) \quad (1.16)$$

получаемое на основе уравнений (1.9) – (1.14), найдем, что в случае сильной изотропии вспомогательная и эффективная среды идентичны, т.е.

$$\lambda_* = \lambda_0, T_{,j}^* = T_{,j}^0 \quad (1.17)$$

В случае, если среда не является сильно изотропной, то уравнение (1.16) позволяет построить итерационный алгоритм вычисления оператора  $\lambda_*$  из уравнения

$$\lambda_* = \lambda_0 + \langle D_{jk} \rangle (\delta_{jk} + \langle A_{jk} \rangle - \langle D_{jk} \rangle (3\lambda_0)^{-1}). \quad (1.18)$$

Отметим, что условие самосогласованного поля [ ] приводит к уравнению

$$\langle B_{jk}^{-1} \rangle = \delta_{jk} \quad (1.19)$$

Сравнение расчетов  $\lambda_*$  из условий (1.10), (1.19) показывает, что они эквивалентны. Таким образом, условие сильной изотропии, как и условие самосогласования, позволяют получать выражения для эффективной теплопроводности в пренебрежении учета пространственной дисперсией, которая как правило обуславливает тонкие эффекты более высоких порядков.

## 2. Перколяция в поликристаллических материалах.

Рассмотрим поликристалл кубической симметрии. В общем случае коэффициенты теплопроводности через грани кристаллита различные и равны  $\mu_1, \mu_2, \mu_3$ . Случайный характер распределения теплопроводности в поликристалле обусловлен разориентацией кристаллографических осей кристаллитов.

Представим в общем случае тензор теплопроводности  $\lambda_{jk}$  в виде

$$\lambda_{jk} = C_{j\alpha} C_{k\beta} \mu_{\alpha\beta} \quad (2.1)$$

где  $\mu_{\alpha\beta}$  – тензор коэффициентов теплопроводности в кристаллографических осях,  $C_{j\alpha}$  – матрица направляющих косинусов кристаллографических осей, меняющаяся от кристаллита к кристаллиту случайным образом. В случае если углы кристаллографических осей имеют равномерное распределение в интервале  $[0, 2\pi]$ , то есть все кристаллографические направления статистически равновероятны и все кристаллиты имеют одинаковый химический состав, то получим

$$B_{jk} = \frac{1}{3\lambda_*} (2\lambda_* \delta_{jk} + C_{j\alpha} C_{k\beta} \mu_{\alpha\beta}) \quad (2.2)$$

Находя  $B_{jk}^{-1}$  и усредняя полученное выражение с учетом сделанных выше предположений, получим

$$4\lambda_*^3 - \lambda_* (\mu_1 \mu_2 + \mu_1 \mu_3 + \mu_2 \mu_3) - \mu_1 \mu_2 \mu_3 = 0 \quad (2.3)$$

где  $\mu_\alpha$  ( $\alpha = 1, 2, 3$ ) – главные значения тензора  $\mu_{\alpha\beta}$ , характеризующее коэффициенты теплопроводности кристаллита в трех взаимно перпендикулярных направлениях.

Для кристаллов с нормальной теплопроводностью кристаллитов –  $\mu_1, \mu_2, \mu_3$  неотрицательны.

Положим  $\mu_1 = \mu_2$  и преобразуем (2.3) безразмерному виду

$$4\alpha^3 - \alpha(1 + 2v) - v = 0 \quad (2.4)$$

$$\alpha = \lambda_*/\mu_1, v = \mu_3/\mu_1$$

При  $v = 0$ , две грани кристаллита теплоизолированы, тогда из (2.4) получим

$$\alpha_1 = 0, \alpha_{2,3} = \pm \frac{1}{2} \quad (2.5)$$

Это означает, что в поликристалле возможны две ситуации: 1. теплоизолированные грани распределились так, что весь поликристалл является теплоизолятором. 2. случаю  $\alpha_2 = 1/2$  соответствует такое распределение теплопроводящих и теплоизолирующих граней, что тепло распространяется через поликристалл как через кристалл в направлениях 1 и 2. Эффекты можно рассматривать как явления перколяции и заперания.

В случае плоских кристаллитов модель поликристалла можно представить как структуру, изображенную на рис. 1,  $T_1 \rangle T_2$ .

Теплоизоляция поликристалла может произойти, если возникнет ситуация, когда в каком-либо ряду параллельном оси  $y$  все кристаллиты контактируют теплопроводящими гранями параллельными оси  $x$ . Тогда теплоизолирующие грани образуют по крайней мере одну пару прямых линий  $1-1'$ . В случае  $\alpha = 1/2$  ситуация противоположна и по крайней мере одна пара теплоизолированных линий  $2-2'$  кристаллитов выстраивается параллельно оси  $x$ . Однако возможны и другие расположения, т.е. более сложные конфигурации граней кристаллитов.

При  $\nu = 1$ , когда все три грани имеют одинаковые коэффициенты теплопроводности  $\alpha = 1$ . Таким образом, в зависимости от того, каким образом, ориентировать кристаллиты (квадраты) на рис. 1 можно получить два возможных значения теплопроводности в зависимости от того, какое брать начальное распределение кристаллитов. Если начальное распределение соответствует теплоизолированному поликристаллу, то меняя затем случайным образом ориентацию поликристаллов так, чтобы с ростом  $\nu$  росло  $\alpha$ , получим при  $\nu = 1$ ,  $\alpha = 1$ .

Если же исходить из схемы расположения кристаллитов  $2-2'$ , то соответствующая зависимость  $\alpha(\nu)$ , дает изменение теплопроводности, растущей с ростом  $\nu$  и при  $\nu = 1$ ,  $\alpha = 1$ . Соответствующие зависимости изображены на рис. 2, где представлена зависимость  $\alpha(\nu)$ : 1. При  $\alpha = 0$ , при  $\nu = 0$ ; 2. При  $\alpha = 1/2$  при  $\nu = 0$ .

### 3. Перколяция в микрокомпозитных материалах.

Пусть изменение теплопроводности определяется одной функцией  $\lambda(\bar{r})$

$$\lambda_{ij}(\bar{r}) = \lambda(\bar{r})\delta_{ij} \quad (3.1)$$

Тогда имеем

$$B_{ij}^{-1} = 3\lambda_*(2\lambda_* + \lambda(\bar{r}))^{-1}\delta_{ij} \quad (3.2)$$

Усредняя (3.2), получим уравнение

$$\langle (\lambda(\bar{r}) - \lambda_*)(2\lambda_* + \lambda(\bar{r}))^{-1} \rangle = 0 \quad (3.3)$$

Для вычисления (3.3) необходимо задать некоторое распределение случайной функции  $\lambda(\bar{r})$ .

Рассмотрим сначала случай двухкомпонентной композитной среды, теплопроводными свойствами которой можем варьировать в пределах  $0 \leq \lambda_i \leq \infty$ . В предельных случаях компоненты являются либо идеальными изоляторами  $\lambda = 0$ , либо идеальными проводниками  $\lambda = \infty$ . Для двухкомпонентного композита со значениями  $\lambda = \lambda_1$  и  $\lambda = \lambda_2$  плотность вероятностей  $f(\lambda)$  имеет вид

$$f(\lambda) = C_1\delta(\lambda - \lambda_1) + C_2\delta(\lambda - \lambda_2), \quad C_1 + C_2 = 1 \quad (3.4)$$

Здесь  $\delta(\lambda - \lambda_i)$  – функция Дирака ( $i=1, 2$ ).

Усредняя (3.3) с функцией (3.4), получим, что коэффициент теплопроводности  $\lambda_*$  удовлетворяет уравнению

$$2\lambda_*^2 - \lambda_*[2\langle \lambda \rangle - (C_1\lambda_2 + C_2\lambda_1)] - \lambda_1\lambda_2 = 0 \quad (3.5)$$

Запишем уравнение (3.5) в безразмерном виде

$$2\alpha^2 - \alpha[2\langle \alpha \rangle - (C_1\alpha_2 + C_2)] - \alpha_2 = 0$$

$$\alpha = \lambda_*/\lambda_1, \quad \alpha_2 = \lambda_2/\lambda_1, \quad \alpha_1 = 1$$

Реальные композитные материалы не являются идеальными проводниками или изоляторами. Однако в случае перколяции они становятся такими. На рис. 3 изображены зависимости  $\alpha$  от концентрации  $C_2$ .

Зависимости 1 и 2 на рис. 3 соответствуют значениям  $\alpha_2=0,5$  и  $0,2$ . Зависимость 3 указывает, что при  $\alpha_2=0$  композит становится идеальным теплоизолятором, что соответствует концентрации изолятора (компонента с номером 2,  $\lambda_2=0$ ) равной  $2/3$ . В случае, если  $\lambda_2 \neq 0$ , но  $\lambda_1 \rightarrow \infty$ , то  $\lambda_2 \rightarrow \infty$  и композит становится идеальным проводником, а зависимость  $\alpha$  от  $C_1=1-C_2$  изображена на фиг. 3 кривой 4.

Отметим, что зависимости аналогичные изображениям на фиг. 3 отмечаются для электропроводности [1.2] и соответствуют результатам, полученным моделированием перколяции по коррелированным связям.

В сравнении с результатами самосогласованного поля [1,2] отмечается нелинейный характер зависимости вблизи порогового перколяционного значения концентрации. Эти зависимости получаются на основе моделей перколяции по узлам, по связям и применении методов статистического моделирования. Вероятность перколяции определяется как отношение объема теплоизоляторов к общему объему композита, т.е. в рассматриваемом случае величины  $C_2$ , входящей в выражение для плотности вероятностей (3.4).

Плотность вероятностей (3.4) соответствует идеальной модели двухкомпонентного композита. В реальности плотности распределения вероятностей имеют более сложный вид и в процессе формирования композита изменяются в зависимости от концентрации компонентов.

Как следует из (3.5)  $\lambda_* = \lambda_*(c)$  является функцией концентрации, причем на множестве реализаций одного и того же типа композита при фиксированном  $c$  функция  $\lambda_* = \lambda_*(c)$  будет обладать случайным разбросом свойств, поэтому рандомизируем  $\lambda_*(c)$ , положив, что  $\lambda_*(c)$  представляет собой случайную функцию марковского типа, что ее плотность вероятностей  $f(\lambda_*, c)$  удовлетворяет уравнению сохранения вида [4]

$$\frac{\partial f(\lambda_*, c)}{\partial c} + \frac{\partial G(\lambda_*, c)}{\partial \lambda_*} = 0 \quad (3.6)$$

где  $G(\lambda_*, c)$  в общем виде записывается в виде

$$G(\lambda_*, c) = A_1(\lambda_*, c)f(\lambda_*, c) - \frac{1}{2} \frac{\partial}{\partial \lambda_*} [A_2(\lambda_*, c)f(\lambda_*, c)] \quad (3.7)$$

Выражения для коэффициентов  $A_1(\lambda_*, c)$ ,  $A_2(\lambda_*, c)$  зависят от выбора моделей кластеризации и диффузии, описывающих процессы, идущие при формировании композита, следствием чего является разброс значений  $\lambda_*(c)$ .

Уравнения (3.6), (3.7) рассматриваются в области  $\Lambda \times C: 0 \leq c \leq 1, 0 \leq \lambda_* \leq \lambda_1$ . В качестве начального условия берется [4]

$$f(\lambda_*, 0) = \delta(\lambda_* - \lambda_1) \quad (3.8)$$

При возрастании  $c$  траектория функции  $\lambda_*(c)$  совершает случайное блуждание в области  $\Lambda \times C$ . Концентрация  $c_p$ , при которой наступает перколяция:  $\lambda_* = 0$ , соответствует достижению точкой  $M(\lambda_*, c)$  границы  $\lambda_* = 0$  при  $c = c_p$ . В каждой точке области  $\Lambda \times C$  условие  $d\lambda_*/dc < 0$  является условием, что увеличение концентрации ведет к росту только одного перколяционного кластера при условии, что  $|d\lambda_*/dc| < a_c$ . В случае, если  $|d\lambda_*/dc| < a_c$  функция  $\lambda_*(c)$  убывает медленнее, за счет роста кластеров более низкого иерархического уровня, чем основной. Если предположить, что движение точки  $M(\lambda_*, c)$  в области  $\Lambda \times C$  представляет собой броуновское блуждание, то перколяция соответствует достижению границы  $\lambda_* = 0$  точкой  $M(\lambda_*, c)$  которая начинает движение из точки границы ( $c = 0, \lambda_* = \lambda_1$ ) и подвергается действию двух факторов, описываемых функциями  $A_1(\lambda_*, c)f(\lambda_*, c)$  – характеризует систематический конвекционный поток вероятности, формирующий кластер и направленный вдоль оси  $\lambda_*$ ,  $\frac{A_2}{2} \frac{\partial f(\lambda_*, c)}{\partial \lambda_*}$  характеризует диффузионный поток который направлен от большей концентрации компонента изолятора к меньшей.

Таким образом,  $G(\lambda_*, c)$  характеризует полный поток плотности вероятности эффективной среды через произвольное сечение  $\lambda_*$ .

Как известно, между уравнениями сохранения для плотности вероятности типа (3.5) и стохастическими дифференциальными уравнениями существует соответствие такое, что уравнению (3.5) можно поставить в соответствие стохастическое дифференциальное уравнение вида

$$\frac{d\lambda_*}{dc} + \psi(\lambda_*) = v(c) \quad (3.9)$$

где  $v(c)$  нормальный белый шум,  $(\langle v \rangle = 0, \langle v(c)v(c_1) \rangle = N_0 \delta(c - c_1))$ ,  $\psi(\lambda_*)$  – кусочно-линейная функция.

Функция  $\lambda_*(c)$  в этом случае – марковская, а коэффициенты сноса и диффузии имеют вид [4]

$$A_1(\lambda_*) = -\psi(\lambda_*), \quad A_2(\lambda_*) = b = N_0 / 2 \quad (3.10)$$

С учетом (3.10) поток вероятности в плоскости  $(\Lambda \times C)$  имеет вид

$$G(\lambda_*, c) = -\psi(\lambda_*)\varphi(\lambda_*, c | \lambda_1, 0) - (N_0 / 4) \frac{\partial \varphi(\lambda_*, c | \lambda_1, 0)}{\partial \lambda_*} \quad (3.11)$$

Известно, что линейная зависимость  $\lambda_*(c)$ , даваемая самосогласованным решением на рис. 3 (прямая 3) хорошо описывает зависимость эффективной теплопроводности от концентрации композита изолятора  $c$  вдали от  $c = c_p$  однако результаты моделирования вблизи концентрации  $c_p$  показывают, что здесь зависимость  $\lambda_*(c)$  имеет нелинейный характер [1,2].

Исходя из вышесказанного функцию  $\psi(\lambda_*)$  зададим в виде

$$\psi(\lambda_*) = \begin{cases} k & \text{при } \lambda_k \leq \lambda_* \leq \lambda_1 \\ \frac{\Psi_K}{\lambda_K} \lambda_* & \text{при } 0 \leq \lambda_* \leq \lambda_k \end{cases} \quad (3.12)$$

График функции  $\psi(\lambda_*)$  представлен на рис. 4

При  $\lambda_* = \lambda_k$  процесс  $\lambda_*(c)$  непрерывный, что выражается в непрерывности плотности вероятности перехода и потока вероятности.

Рассмотрим сначала чисто детерминированное изменение  $\lambda_*(c)$  согласно уравнению (3.9), в котором  $v(c) = 0$ .

Перейдем к безразмерной величине  $\mu_* = \lambda_* \lambda_1^{-1}$  в уравнениях (3.9) – (3.12) и запишем решение уравнения (3.9) с учетом (3.12) в виде

$$\mu_*(c) = \begin{cases} 1 - \psi_k^{(1)} c & c_k \leq c \leq 1 \\ \mu_k c - \frac{\psi_k^{(1)}}{\mu_k} (c - c_k) & 0 \leq c \leq c_k \end{cases} \quad (3.13)$$

где  $\psi_k^{(1)} = \psi_k \lambda_1^{-1}$ ,  $\mu_k = \lambda_k \lambda_1^{-1}$ .

На рис. 5 изображена зависимость  $\mu_*(c)$ , из которой следует, что ни при какой  $0 \leq c \leq 1$ ,  $\mu_*(c) \neq 0$ , т.е. не существует концентрации, при которой наступит перколяция, описываемая детерминированным законом изменения (3.13). Это соответствует тому, что формируется не макрокластер, а множество микрокластеров, причем при  $c = 1$ , идеальный изолятор обладает теплопроводностью, что физически нереально.

Проверим возможность существования перколяции в случае влияния случайных факторов с помощью уравнения диффузии (3.6), (3.7) и стохастического дифференциального уравнения (3.9).

#### 4. Моделирование перколяции как процесса достижения границы области $\Lambda \times c$ .

Формирование структуры двухкомпонентного композита описываем как случайное блуждание точки  $M(\lambda_*, c)$  в области  $\Lambda \times C$  при условии, что точка  $M(\lambda_*, c)$  при  $c = 0$  находится в точке  $M_0(\lambda_1, 0)$ . Граница  $\lambda_* = 0$  является поглощающей, а граница  $\lambda_* = \lambda_1$  при  $c > 0$  является недостижимой. Рассмотрим случайные события:  $A$  – точка  $M$  не достигает границы  $\mu_* = 0$  при  $0 < c < 1$ , что соответствует процессу формирования кластера за счет агрегации и одновременно его деструкции за счет диффузии,  $B$  – точка  $M$  достигает границы  $\mu_* = 0$  при некотором  $0 < c = c_p < 1$ ,

что соответствует преобладанию механизма агрегатирования над диффузией, т.е. образованию кластера, имеющему контакты с границами тела.

Обозначим вероятность события  $A$  через  $P(A) = Q$ , вероятность события  $B$  через  $P(B) = 1 - Q$ . Тогда в области  $\mu \times c \setminus \mu_* = 1$  имеем  $P + Q = 1$ . Введем плотность вероятностей

$$w(1, \mu_*, c) = q(1, \mu_*, c) + P(0, c)\delta(\mu_*) \quad (4.1)$$

где  $q(1, \mu_*, c)$  связана с  $Q(1, c)$  соотношением

$$Q(1, c) = \int_1^0 q(1, \mu_*, c) d\mu_* \quad (4.2)$$

Очевидно, имеют место соотношения

$$P(1, c_i) \langle P(1, c_{i+1}), P(0, c_i) \rangle \langle P(0, c_{i+1}) \quad (4.3)$$

$$\int_1^0 q(1, \mu_*, c_i) d\mu_* \langle \int_1^0 q(1, \mu_*, c_{i+1}) d\mu_*, c_{i+1} \rangle c_i \quad (4.4)$$

Таким образом,  $q(1, \mu_*, c)$  представляет собой плотность вероятности того, что точка  $M(\mu_*, c)$  не достигнет границы. Эта функция не является нормированной, но удовлетворяет уравнению (3.6) с начальным условием  $\delta(1, 0) = \delta(1)$ . Так как при  $\delta$  – образных условиях уравнение для одномерного распределения совпадает с уравнением для условной вероятности перехода, то вместо  $q(1, \mu_*, c)$  можно рассматривать ненормированную плотность вероятности перехода  $p(\mu_*, c|1, 0)$ , которая удовлетворяет уравнению типа (3.6) с граничными условиями

$$p(1, c|1, 0) = \delta(c), p(0, c|1, 0) = 0, \quad (4.5)$$

$$p(\mu_*, c|0, 0) = p(\mu_*, c|1, 0) = 0. \quad (4.6)$$

которые означают то, что плотности вероятности  $p(\mu_*, c|1, 0)$ ,  $p(\mu_*, c|0, 0)$  описывает реализации, не достигнувшие границ [4].

В дальнейшем будем использовать не только прямое уравнение ФПК (Фокера-Планка-Колмогорова), но и обратное, поэтому вместо  $c = 0$  введем  $c = c_0$ , а вместо  $\mu_* = \mu_0$ . Это означает, что формирование композита начинается из состояния, когда в нем уже содержится теплоизолирующий компонент  $\mu_* = 0$  с концентрацией  $c = c_0$ . Тогда

$$Q(\mu_{0*}, c) = Q(\mu_{0*}, c_0, c) = \int_{\mu_{0*}}^0 p(\mu_*, c/\mu_{0*}, c_0) d\mu_* \quad (4.7)$$

и функция  $p(\mu_*, c/\mu_0, c_0)$  удовлетворяет обратному уравнению ФПК вида

$$-\frac{\partial p}{\partial c_0} = A_1(\mu_0, c_0) \frac{\partial p}{\partial \mu_0} + \frac{A_2(\mu_0, c_0)}{2} \frac{\partial^2 p}{\partial \mu_0^2} \quad (4.8)$$

Аналогично [4] на основе уравнения (4.8) можно получить уравнения для  $Q(\mu_{0*}, c)$ , и  $P(\mu_{0*}, c) = 1 - Q(\mu_{0*}, c)$  удовлетворяющих (4.7). Выпишем уравнения для  $Q(\mu_{0*}, c)$ ,  $P(\mu_{0*}, c)$  в явном виде для однородных функций

$$\begin{aligned} \frac{\partial Q}{\partial c} &= A_1(\mu_{0*}) \frac{\partial Q}{\partial \mu_0} + \frac{1}{2} A_2(\mu_0) \frac{\partial^2 Q}{\partial \mu_0^2} \\ \frac{\partial P(\mu_{0*}, c)}{\partial c} &= A_1(\mu_{0*}) \frac{\partial P}{\partial \mu_0} + \frac{1}{2} A_2(\mu_{0*}) \frac{\partial^2 P}{\partial \mu_0^2} \end{aligned} \quad (4.9)$$

$$\text{Начальное условие для } P(\mu_0, c) \text{ имеет вид } P(\mu_0, 0) = 0, \quad (4.10)$$

Граничные условия запишем в виде

$$P(0, c) = 1, P(1, c) = 0 \quad (4.11)$$

Должно выполняться условие формирования идеального изолятора  $\lim_{c \rightarrow 1} P(0, c) = 1$

Аналитическое решение уравнения для произвольных  $A_1, A_2$  пока не получено, поэтому рассмотрим определение величины средней концентрации, при которой происходит перколяция.

Концентрация изолятора, при которой происходит перколяция согласно теории эффективной среды равна  $2/3$ . Однако, в модели перколяции ФПК она является случайной величиной  $C = C(0, \mu_{0*})$ , плотность вероятностей которой можно найти по формуле [4]

$$w(t) = \frac{\partial P(\mu_0, c)}{\partial c} = -\frac{\partial Q(\mu_0, c)}{\partial c} \quad (4.12)$$

Тогда среднее значение концентрации перколяции вычисляется по формуле

$$\langle c \rangle = \int_0^1 c \frac{\partial P(\mu_{0*}, c)}{\partial c} dc = -\int_0^1 c \frac{\partial Q(\mu_{0*}, c)}{\partial c} dc = \int_0^1 Q(\mu_{0*}, c) dc \quad (4.13)$$

Формула (4.13) получена с помощью интегрирования по частям и условия  $Q(\mu_{0*}, 1) = 0$ .

Проинтегрировав первое уравнение для  $Q(\mu_{0*}, c)$  (4.9) по  $c$  от 0 до 1, получим с учетом  $Q(\mu_{0*}, c_0) = 1$ ,  $Q(\mu_{0*}, 1) = 0$

$$\frac{1}{2} A_2(\mu_{0*}) \frac{d^2 \langle c \rangle}{d\mu_{0*}^2} + A_1(\mu_{0*}) \frac{d \langle c \rangle}{d\mu_{0*}} + 1 = 0 \quad (4.14)$$

$$\langle c \rangle = 0 \text{ при } \mu_{0*} = 1, \langle c \rangle = 3/2 \text{ при } \mu_{0*} = 0 \quad (4.15)$$

Вводя  $\tau = d \langle c \rangle / d\mu_{0*}$  уравнение (4.14) преобразуем к уравнению первого порядка

$$\frac{1}{2} A_2(\mu_{0*}) \frac{d\tau}{d\mu_{0*}} + A_1(\mu_{0*}) \tau + 1 = 0 \quad (4.16)$$

решение которого запишем в виде  $\tau = e^{-\Psi(\mu_{0*})}(-)$

Проектировав первое уравнение для  $Q(\mu_{0*}, c)$  (4.9) по  $c$  от 0 до 1, получим с учетом  $Q(\mu_{0*}, c_0) = 1$ ,  $Q(\mu_{0*}, 1) = 0$

$$\frac{1}{2} A_2(\mu_{0*}) \frac{d^2 \langle c \rangle}{d\mu_{0*}^2} + A_1(\mu_{0*}) \frac{d \langle c \rangle}{d\mu_{0*}} + 1 = 0 \quad (4.14)$$

$$\langle c \rangle = 0 \text{ при } \mu_{0*} = 1, \langle c \rangle = 3/2 \text{ при } \mu_{0*} = 0 \quad (4.15)$$

Вводя замену  $\tau = d \langle c \rangle / d\mu_{0*}$  уравнение (4.14) преобразуем к уравнению первого порядка

$$\frac{1}{2} A_2(\mu_{0*}) \frac{d\tau}{d\mu_{0*}} + A_1(\mu_{0*}) \tau + 1 = 0 \quad (4.16)$$

решение которого запишем в виде

$$\tau = e^{-\Psi(\mu_{0*})} \left( - \int_0^{\mu_{0*}} \frac{2}{A_2(\mu_{0*})} e^{\Psi(\mu_{0*})} d\mu_{0*} + c_1 \right) \Psi(\mu_{0*}) = 2 \int \frac{A_1(\mu_{0*})}{A_2(\mu_{0*})} d\mu_{0*} \quad (4.17)$$

Интегрируя (4.17), получим

$$\langle c \rangle = \int_0^{\mu_{0*}} \left[ \int_0^{v_{0*}} \frac{2}{A_2(z_{0*})} e^{\Psi(z_{0*})} dz_{0*} \right] e^{-\Psi(v_{0*})} dv_{0*} + c_1 \int_0^{\mu_{0*}} e^{-\Psi(v_{0*})} dv_{0*} + c_2 \quad (4.18)$$

Постоянные интегрирования  $c_1, c_2$  определяются из условий  $\langle c \rangle = 0$  при  $\mu_0^* = 1$ ,  $\langle c \rangle = \frac{3}{2}$  при  $\mu_0^* = 0$

$$0 \int_0^1 \left[ - \int_0^{v_{0*}} \frac{2}{A_2(z_{0*})} e^{\Psi(z_{0*})} dz_{0*} \right] e^{-\Psi(v_{0*})} dv_{0*} + c_1 \int_0^1 e^{-\Psi(v_{0*})} dv_{0*} + c_2 \quad (4.19)$$

$$c_1 = \frac{-\frac{3}{2} + 2 \int_0^1 e^{-\Psi(v_{0*})} \left[ - \int_0^{v_{0*}} \frac{e^{\Psi(z_{0*})}}{A_2(z_{0*})} dz_{0*} \right] dv_{0*}}{\int_0^1 e^{-\Psi(z_{0*})} dv_{0*}}, \quad c_2 = 0 \quad (4.20)$$

$$\begin{aligned}
\langle c \rangle &= -2 \int_0^{\mu_0^*} e^{-\Psi(v_0^*)} \left[ \int_0^{v_0^*} \frac{v^{\Psi(z_0^*)}}{A_2(z_0^*)} dz_0^* \right] dv_0^* + \left\{ -\frac{3}{2} + 2 \int_0^1 e^{-\Psi(v_0^*)} \left[ \int_0^{v_0^*} \frac{e^{\Psi(z_0^*)}}{A_2(z_0^*)} dz_0^* \right] dv_0^* \right\} \times \\
&\times \frac{\int_0^{\mu_0^*} e^{-\Psi(v_0^*)} dv_0^*}{\int_0^{v_0^*} e^{-\Psi(v_0^*)} dv_0^*} + \frac{3}{2} = \left\{ \frac{3}{2} - 2\Phi(\mu_0^*) \right\} + \left\{ -\frac{3}{2} + 2\Phi(1) \right\} \cdot T(\mu_0^*) \cdot T(1)^{-1} \Phi(\mu_0^*) = \\
&= \int_0^{\mu_0^*} e^{\Psi(v_0^*)} \left[ \int_0^{v_0^*} \frac{e^{\Psi(z_0^*)}}{A_2(z_0^*)} dz_0^* \right] dv_0^* T(\mu_0^*) = \int_0^{\mu_0^*} e^{-\Psi(v_0^*)} dv_0^*
\end{aligned} \tag{4.21}$$

Выражение 4.21 дает оценку для концентрации перколяции.

### 5. Вычисление вероятности перколяции.

Условная плотность вероятности  $f(v_*, c/v_*, c_0)$  удовлетворяют прямому и обратному уравнениям ФПК, в частности, прямое имеет вид [4]

$$\frac{\partial f}{\partial c} = \frac{\partial}{\partial v_*} \left[ \frac{\gamma v_*}{c - c_p} \right] + \frac{N}{2} \frac{\partial^2 f}{\partial v_*^2} = 0 \tag{5.1}$$

Начальное условие

$$f(v_* c_0 | v_*^0 c_0) = \delta(v_* - v_*^0) \tag{5.2}$$

Граничные условия

$$f(v_*^0 c | v_*^0 c) = 0, \quad f(0, c | v_*^0 c_0) = \delta(c_p - c) \tag{5.3}$$

Непосредственное решение (5.1) осложняется зависимостью  $A_1(v_*, c)$  от  $c$ , прием при приближении  $c \rightarrow c_p$  скорость регулярного изменения (сноса)  $A_1(v_*, c)$  стремится к бесконечности, что позволяет для  $c \sim c_p$  пренебречь диффузионным членом в (5.1) и получить, что вероятность  $f$  удовлетворяет уравнению типа переноса

$$\frac{\partial f}{\partial c} = \frac{\gamma v_*}{c - c_p} \frac{\partial f}{\partial v_*} + \frac{\gamma}{c - c_p} f \tag{5.4}$$

Уравнение (5.4) описывает перенос плотности вероятности в среде с поглощением, причем макроскопическое поперечное сечение  $\delta$  зависит от  $v_*^{-1}$ . Это предельный случай, когда пренебрегаем диффузией и учитываем только перенос.

Решение уравнения (5.4) в этом случае имеет вид

$$f = f_0 \cdot \exp \left[ -\gamma \int_{c_0}^c \frac{ds}{c - c_p} \right] = f_0 \cdot \exp \left[ -\gamma \cdot \ln |c - c_p| \right]_{c_0}^c = f_0 \left( \frac{c - c_p}{c_0 - c_p} \right)^{-\gamma}$$

Вероятность вычисляется по формуле

$$P = f_0 \int_{c_0}^{c_p} \left( \frac{c_0 - c_p}{c - c_p} \right) dc = f_0 \frac{c_p - c_0}{1 - \gamma} \quad \text{при } \gamma < 1, \quad c_0 < c_p. \tag{5.5}$$

Вернемся к уравнению (5.1) и учтем диффузию.

Запишем прямое уравнение в виде

$$\frac{\partial f(v_*, c | v_*^0, c_0)}{\partial c} = \frac{\partial}{\partial v_*} \left( \left[ \frac{\gamma v_*}{c - c_p} \right] f(v_*, c | v_*^0, c_0) \right) + \frac{N_0}{2} \frac{\partial^2}{\partial v_*^2} f(v_*, c | v_*^0, c_0) \tag{5.6}$$

«Начальное» условие имеет вид

$$f(v_*, c_0 | v_*^0, c_0) = \delta(v_* - v_*^0) \tag{5.7}$$

Граничные условия

$$f(v^0, c_0 | v_*^0, c_0) = 0, \quad f(v_*, c | v_*^0, c_0) = \delta(c_p - c) \tag{5.8}$$

$$\text{Сделаем в (5.6) замену переменных } s = \varphi(c), \quad v_*^{(1)} = \Psi(v_*, c) \tag{5.9}$$

где  $\varphi(c)$  имеет вид

$$\varphi(c) = \frac{N}{2} \int_{c_0}^c \exp \left\{ -2\gamma \int_{c_0}^{c'} \frac{dc''}{c - c_p} \right\} dc'' = \frac{N}{2} \int_{c_0}^c \exp \left\{ \ln |c - c_p|^{-2\gamma} \right\} dc''$$

а  $\psi(v_*, c)$  вычисляется по формуле

$$\psi(v_*, c) = v_* \exp \left[ -\gamma \int_{c_0}^c \frac{dc'}{c - c_p} \right] = v_* \exp \left\{ \ln \left| \frac{c - c_p}{c_0 - c_p} \right|^{-\gamma} \right\}.$$

Окончательно имеем из (5.4)

$$\varphi(c) = \frac{N}{2} \left( \frac{c - c_p}{c_0 - c_p} \right)^{-2\gamma} = \frac{N}{2} \left( \frac{c_0 - c_p}{c - c_p} \right)^{2\gamma} = s \quad (5.10)$$

$$\psi(v_*, c) = v_* \left( \frac{c - c_p}{c_0 - c_p} \right)^{-\gamma} = v_* \left( \frac{c_0 - c_p}{c - c_p} \right)^{\gamma} = v_*^1.$$

Запишем уравнение (5.6) в новых переменных вводя замену плотности вероятностей обычным образом

$$f(v_*, c | v_*^0, c_0) = f_1(v_*(c) | s_0, v_{*0}^1) |\psi, v_*| \quad (5.11)$$

где учтено, что

$$s_0 = \varphi(c_0), \quad v_{*0}^1 = \psi(v_*^0, c_0) \quad (5.12)$$

Тогда получим

$$\frac{\partial f_1}{\partial s} = -\frac{\partial}{\partial v_*^1} \left[ A_1(v_*^1, s) f_1(v_*^1, s | v_{*0}^1, s_0) \right] + \frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial v_*^1{}^2} \left[ A_2(v_*^1, s) f_1(v_*^1, s | v_{*0}^1, s_0) \right] \quad (5.13)$$

При «начальном» условии

$$f_1(v_*^1, s_0 | v_{*0}^1, s_0) = \delta(v_*^1 - v_{*0}^1) \quad (5.14)$$

также граничных, следующих из (5.8)

$$f_1(v_{*0}^1, s | v_{*0}^1, s_0) = 0, \quad f_1(0_0^* | v_{*0}^1, s_0) = \delta(s_p - s) \quad (5.15)$$

Коэффициенты  $A_1, A_2$  в уравнении (5.13) подбираются таким образом, чтобы уравнение (5.13) имело заданный вид. Рассмотрим сначала случай

$$A_1(v_*^1, s) = \frac{1}{\varphi'_{,c}} \left\{ \psi'_{,c} + A_1 \left[ \varphi_{(s)}^{-1}, \psi^{-1}(s, v_*^1) \right] \psi'_{,v_*} \right\} = 0 \quad (5.16)$$

$$A_2(v_*^1, s) = \frac{1}{\varphi'_{,c}} \frac{N}{2} \cdot (\psi'_{,v_*}) \quad (5.17)$$

Выражая в (5.10)  $c, v_*$  через  $s, v_*^1$  и подставляя в (5.16) получим, что условие  $A_1(v_*^1, s) = c$  приводит к выражению

$$\gamma \left[ 1 - \left( \frac{c_p - c}{c_p - c_0} \right)^{\gamma} \right] = 0 \quad (5.18)$$

откуда следует  $\gamma = 0$ . В этом случае стохастическое дифференциальное уравнение имеет вид

$$\frac{dv_*}{dc} = v(c), \quad \langle v(c) \rangle = 0, \quad \langle v(c) v(c') \rangle = \frac{N}{2} \delta(c - c') \quad (5.19)$$

Для уравнения (5.13) уравнение ФПК имеет канонический вид уравнения диффузии

$$\frac{\partial f(v_*, c | v_*^0, c_0)}{\partial c} = \frac{N}{2} \frac{\partial^2 f(v_*, c | v_*^0, c_0)}{\partial v_*^2}, \quad (5.20)$$

Решение которого записывается в виде

$$f(v_*, c | v_*^0, c_0) = \frac{1}{\sqrt{2\pi(c-c_0)}} \exp\left\{-\frac{(v_* - v_*^0)^2}{2(c-c_0)}\right\}, v_* = \int v(c)dc \quad (5.21)$$

Условная плотность перколяции находится по формуле

$$f(0, c_p | v^0, c_0) = \frac{1}{\sqrt{2\pi(c_p - c_0)}} \exp\left\{-\frac{v_*^0{}^2}{2(c_p - c_0)}\right\} \quad (5.22)$$

Вероятность перколяции

$$P = \int_{c_0}^{c_p} \left[ \frac{1}{\sqrt{2\pi(c-c_0)}} \int_{v_*^0}^0 \exp\left\{-\frac{(v_* - v_*^0)^2}{2(c-c_0)}\right\} dv_* \right] dc. \quad (5.23)$$

Рассмотренные случаи соответствуют моделям, описывающим крайние случаи: для вычисления вероятности перколяции в отсутствие диффузии – формула (5.5), чистая диффузия в отсутствие переноса – формула (5.23). Истинная вероятность находится между вычисленными границами определяемых формулами (5.2), (5.23).

Рассмотрим модель, в которой учитываются перенос и диффузия. Положим в (5.17)  $A_1(v_*^1, s) = av_*$ . Сравнение с экспериментальными данными для композитных материалов указывает на то, что для двухкомпонентного материала эффективные коэффициенты теплопроводности, рассчитанные по теории эффективной среды методом самосогласованного поля с погрешностью не более 3% совпадают с реальными для концентрации идеального изолятора порядка 0,5 рис.... Здесь зависимость  $v_*(c)$  имеет линейный характер. В случае  $\frac{1}{2} \leq c \leq \frac{2}{3}$ , как видно на рис.... Расхождение между экспериментальными и реальными коэффициентами теплопроводности достигают существенных различий, причем зависимость  $\mu_*(c)$  должна иметь нелинейный характер, такой, что в точке  $c_p^{(n)}$ , соответствующей нелинейной перколяции кривая имеет в качестве касательной ось  $OC$ . Считается, что зависимость аппроксимируется степенной функцией  $\mu_*(c) \sim (c - c_p)^\gamma$ , где  $\gamma = 1,5 - 1,7$  в трехмерном случае и  $\gamma = 1,8 - 1,9$  для двумерного случая, а  $0,5 \leq c \leq c_p$ .

Эта область изменения концентрации соответствует физическим процессу синтеза, когда изолятор из наполнителя превращается в матрицу. Возникновение процесса перколяции (в данном случае, изоляции) может происходить структурно по разным сценариям. Это может быть формирование одного кластера, состоящего из одного компонента – изолятора и кластеров из материала проводника. В этом случае размеры кластеров становятся сопоставимыми с размером тела, что может макроскопически выражаться в том, что композит необходимо рассматривать как макронеоднородное или анизотропное тело.

Другой сценарий реализуется при формировании вытянутых цилиндрических кластеров в направлении распространения тепла. Возможен также сценарий формирования микрокластеров равномерно распределенных в объеме тела.

Таким образом, значение концентрации равное 0,5 является пороговым, что вытекает из рассмотрения двухкомпонентного композита как области, на которой случайная величина  $v(x) = \mu(x)\mu_1^{-1}$  принимает два значения

$$v(x) = \begin{cases} 0 & c \text{ вероятностью } C \\ 1 & c \text{ вероятностью } 1-C \end{cases} \quad (5.24)$$

Тогда энтропия  $S$  величины  $v(x)$  равна  $S = c \ln c + (1-c) \ln(1-c)$  и имеет максимум при  $c=0,5$ .

Исходя из этого будем считать, что эффективный коэффициент теплопроводности  $v_*$  при  $0 \leq c \leq 0,5$  зависит от  $c$  согласно линейному закону самосогласованного поля  $v_* = \frac{3}{2} \left( \frac{2}{3} - c \right)$ , а в области  $0,5 < c$  характер зависимости нелинейный. Характерно, что если в области  $0 \leq c \leq 0,5$  тип кристаллической структуры, не оказывает влияния на зависимость, то при  $0,5 < c$  такое влияние имеет место. Так что для разных кристаллических структур имеет место разброс для концентрации перколяции и соответствующих зависимостей  $v_*(c)$ .

Рассмотрим аппроксимацию  $v_*(c)$  степенной функцией вида [1, 2]

$$v_*^{(n)} = (c_p - c)^\gamma \quad (5.25)$$

где  $c_p$ ,  $\gamma$  некоторые константы, которые определим из условий гладкого перехода линейной зависимости  $v_*^{(\gamma)} = \frac{3}{2} \left( \frac{2}{3} - c \right)$  в нелинейную зависимость  $v_*^{(n)} = (c_p - c)^\gamma$  при  $c = 0,5$ . Для этого приравняем при  $c = 0,5$  функции  $v_*^{(e)}$ ,  $v_*^{(n)}$  и  $v_{*,c}^{(e)}$  с  $v_{*,e}^{(n)}$  получим 2 уравнения относительно  $\gamma$  и  $c_p$

$$\begin{aligned} (c_p - 0,5)^\gamma &= 0,25 \\ -\gamma(c_p - 0,5)^{\gamma-1} &= -\frac{3}{2} \end{aligned} \quad (5.26)$$

Решая уравнения, получаем  $\gamma \approx 1,6$ ,  $c_p \approx 3/5$ ,

что совпадает с результатами экспериментов, моделирования и расчетов другими методами [1, 2].

### 6. Вычисление вероятности перколяции методом отражений

Рассмотрим модель перколяции как случайную функцию  $v_*(c)$ , которая под действием регулярных факторов при росте  $c$  стремится к значению  $v_*(c_p) = 0$ , подвергаясь при этом влиянию случайных факторов. Таким образом, траектория  $v_*(c)$  в плоскости  $v \times c$  представляют собой брауновскую кривую, которая при  $c = c_p$  достигает значения нуль. Тогда можно наступление перколяции рассматривать, как выброс случайной функции  $v_*(c)$  за нулевой уровень. Обозначим  $P(v_*^0, c)$  – вероятность достижения функций  $v_*(c)$  при концентрации равной с нулевого значения. Как и раньше,  $Q(v_*^0, c)$  – противоположное событие, причем

$$P(v_*^0, c) = 1 - Q(v_*^0, c) = 1 - \int_{v_*^0}^0 q(v_*^0, v_*, c) dv_* \quad (6.1)$$

где плотность вероятностей  $q(v_*^0, v_*, c)$  ненормированная и удовлетворяет уравнению типа диффузии.

Выполняя преобразование координат, получим уравнение

$$\frac{\partial q}{\partial s} = a \frac{\partial}{\partial v_*^1} (v_*^1 q) + \frac{a^2 N}{4} \frac{\partial^2 q}{\partial v_*^1} \quad (6.2)$$

Начальное условие с учетом замены переменных имеет вид

$$q(v_{*0}^1, v_*^1, s_0) = \delta(v_*^1 - v_{*0}^1), \quad s_0 = \frac{N}{2}, \quad s_p = \infty \quad (6.3)$$

Граничное условие при  $v_* = 0$  переходит в условие в  $v_{*p}^1 = (c_p - c_0)^\gamma$

$$q(v_{*0}^1, v_{*p}^1, s) = 0, \quad (6.4)$$

Решение уравнения (6.2) представляет собой нормальную плотность вероятности, называемую фундаментальным решением  $w(v_{*0}^1, v_*^1, s)$  уравнения (6.1) при условиях (6.2), (6.3) имеющего вид

$$w(v_{*0}^1, v_*^1, s) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\delta_v(s)}} \exp\left\{-\frac{[v_*^1 - m_v(s)]^2}{2\delta_v^2(s)}\right\} \quad (6.4)$$

где математическое ожидание  $m_v(s)$  и дисперсия  $\delta_v^2(s)$  записываются в виде

$$m_v(s) = v_{*0}^1 e^{-a\left(\frac{s-N}{2}\right)}, \quad \sigma_v^2(s) = \frac{Na}{4} \left(1 - e^{-2a\left(\frac{s-N}{2}\right)}\right) \quad (6.5)$$

На рис.6 изображено, изменение  $w(v_{*0}^1, v_{*p}^1, s)$ , из которого видно, что на границе  $v_{*0}^1 = (c_p - c_0)^\gamma$  плотность вероятности  $w(v_{*0}^1, v_{*p}^1, s_1)$ , не равна нулю. Чтобы получить решение  $q(v_{*0}^1, v_*^1, s)$  уравнения (6.1), удовлетворяющее условию (6.3) используется известный метод отражений [4], согласно которому решение уравнения (6.1) представляется в виде

$$q(v_{*0}^1, v_*^1, s) = w(v_{*0}^1, v_*^1, s) - Kw(v_{*1}^1, v_*^1, s) \quad (6.5)$$

где  $v_{*1}^* = -v_{*0}^*$ , коэффициент  $K$  выбирается из условия, чтобы ненормированная плотность  $q(v_{*0}^1, v_{*p}^1, s)$  удовлетворяла в среднем условию (6.4), которые запишем в виде

$$\int_0^s \left[ W(v_{*0}^1, v_{*p}^1, s) - Kw(v_{*1}^1, v_{*p}^1, s) \right] ds = 0 \quad (6.6)$$

$$\frac{N}{2} \left( 1 - \frac{c_0}{c_p} \right)^\gamma$$

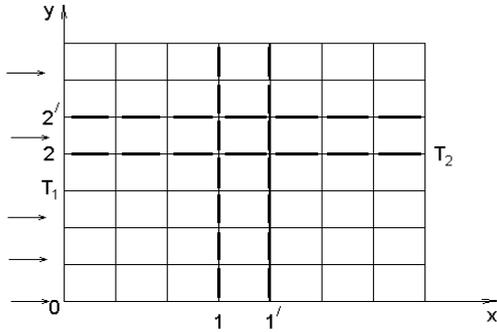


Рисунок 1

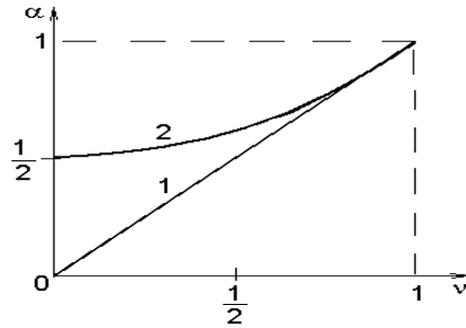


Рисунок 2

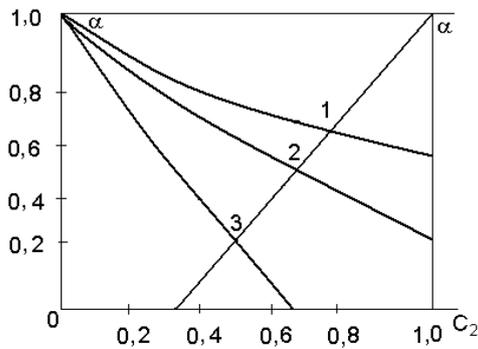


Рисунок 3.

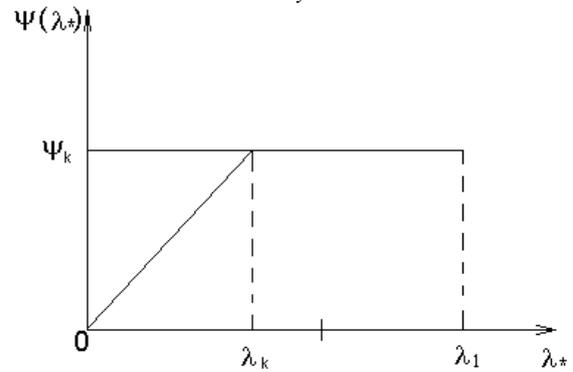


Рисунок 4.

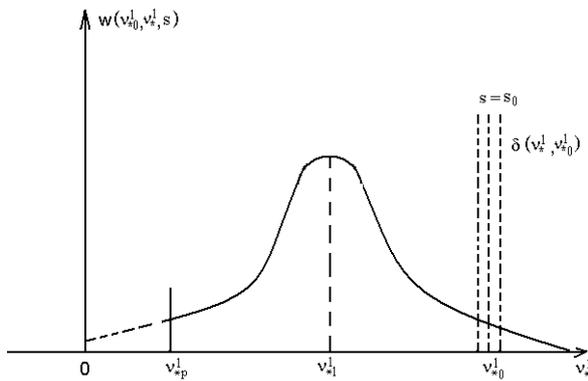


Рисунок 5.

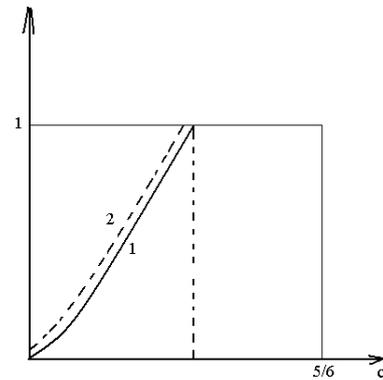


Рисунок 6.

Из (7.6) с учетом (7.4) получаем

$$K = \frac{\Psi_0}{\Psi_1}, \Psi_i = \int \frac{1}{\frac{N}{2} \left( 1 - \frac{c_0}{c_p} \right)^\gamma \sigma(s')} \exp \left\{ -\frac{\left( v_{*p}^1 - v_{*i}^1 e^{-as} \right)^2}{2\sigma^2(s')} \right\} ds' \quad i=1,2 \quad (6.7)$$

Подставляя (6.7) в (6.5), а затем в (6.1) с учетом (6.4), получим

$$P(v_{*0}^1, s) \approx \Phi \left( \frac{v_{*p}^1 - v_{*0}^1 e^{-\left( \frac{s-N}{2} \right)}}{\sigma(s)} \right) - K \Phi \left( \frac{v_{*p}^1 - v_{*1}^1 e^{-\left( \frac{s-N}{2} \right)}}{\sigma(s)} \right) \quad (6.8)$$

Значение  $v_{*1}^1$  выбирается как зеркальное отражение  $v_{*0}^1$ :  $(v_{*1}^1 - 2v_{*p}^1 - v_{*0}^1)$ . Функция  $\Phi$  представляет собой интеграл вероятности  $\Phi(z) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^z e^{-\frac{u^2}{2}} du$ ,  $(-\infty < z < \infty)$

К старым переменным в (6.8) переход осуществляется по формулам

$$s = \frac{N}{2} R(c), v_*^1 = v_* R(c), R(c) = \left( \frac{c_p - c_0}{c_p - c} \right)^\gamma \quad (6.9)$$

$$\text{При } c \rightarrow 0, R(c) \rightarrow 1 - \frac{c_0}{c_p}, s \rightarrow \frac{N}{2} \left( 1 - \frac{c_0}{c_p} \right), v_*^1 \rightarrow 1 - \frac{c_0}{c_p},$$

$$\text{При } c \rightarrow 0, R(c) \rightarrow 1 - \frac{c_0}{c_p}, s \rightarrow \frac{N}{2} \left( 1 - \frac{c_0}{c_p} \right), v_{*0}^1 = v_{*0}$$

$$\text{При } c \rightarrow c_p, R(c) \rightarrow -\infty, s \rightarrow \infty, v_{*p}^1 - (c_p - c_0)^\gamma$$

На рис.6 изображена зависимость вероятности перколяции от концентрации теплоизолятора. Результаты экспериментов и статистического моделирования (кривая 2) [1, 2] для модели перколяции по связям в трехмерной кубической решетке согласуются с численными, полученными на основании аналитической модели (кривая 1), учитывающий регулярные факторы, направленные на формирование макрокластера, так и случайные факторы, моделируемые как чисто случайные влияния (белый шум) и обуславливающие диффузию. Дальнейшее приближение модели к реальности может быть достигнуто на пути учета факторов, нейтрализующих случайные воздействия. Для реальных материалов величины  $v_{*0}$  и  $v_{*p}$  могут быть случайными, что потребует введения вероятностей этих состояний. Представляет интерес задача об устойчивости процесса формирования кластера с помощью слежения за управляющим параметром и оценка вероятности срыва слежения.

#### РЕЗЮМЕ

Предложен метод вычисления эффективных свойств микрокомпозитных материалов, который позволяет вычислить эффективные коэффициенты вблизи порога перколяции. Вероятность перколяции определяется на основе уравнения ФПК (Фоккера-Планка-Колмогорова). В работе предлагается новый подход к аналитическому моделированию вычисления эффективной теплопроводности на основе уравнения ФПК в сочетании с методом самосогласованного поля.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Эллиот Р., Крамхансл Дж., Лис П. Теория и свойства случайно неупорядоченных кристаллов и связанных с ними физических систем. В кн. Теория и свойства неупорядоченных материалов, Москва, 1977, 11-248 с.
2. Киркпатрик С. Перколяция и проводимость. В кн. Теория и свойства неупорядоченных материалов, Москва, 1977, 249-294 с.
3. Шермергор Т.Д. Теория упругости микронеоднородных сред. М., Наука, 1971, 479 с.
4. Ван Кампен. Диффузионные процессы в науке и технике. М., Мир, 1972, 392 с.
5. Паньков А.А. Статистическая механика пьезокомпозитов, Пермь. Изд-во Пермского государственного технического университета, 2009, 479 с.
6. Дульнев Г.Н., Заричняк Ю.П. Теплопроводность смесей и композиционных материалов.- Л. Энергия, 1974,- 264 с.
7. Канаук С.К., Левин В.М. Метод эффективного поля в механике композитных материалов.- Петрозаводск: Изд-во Петрозаводского университета, 1993,- 600 с.
8. Перспективные материалы. Сборник статей. Витебск, 2006,- 650 с.

#### SUMMARY

*The method of the calculation of effective properties for microcomposite materials is proposed. This method allows to determine effective nearly a percolation threshold coefficients. The FPK equation is used for calculation of the probability of percolation threshold.*

Поступила в редакцию 21.05.2013