

# Наблюдение динамических эффектов при перколяционном переходе в системе несмачивающая жидкость – нанопористое тело

В. Д. Борман, А. А. Белогорлов, А. М. Грехов, В. Н. Тронин, В. И. Троян<sup>1)</sup>

Московский государственный инженерно-физический институт  
115409 Москва, Россия

Поступила в редакцию 18 июля 2001 г.

Экспериментально исследовано заполнение нанопористого тела жидким металлом при импульсном повышении давления до значений, значительно превышающих критическое давление перколяционного порога. Обнаружен эффект возникновения осциллирующего режима заполнения, который исчезает при уменьшении давления до значения ниже критического давления перколяционного перехода и увеличении характерного времени возрастания давления выше порогового. Предложена модель, позволяющая объяснить наблюдаемые эффекты.

PACS: 05.40.-a, 47.53.+n, 83.50.Na

Образование структур металла в пористом теле с нанометровыми размерами пор вызывает в настоящее время повышенный интерес как с точки зрения фундаментальной науки, так и в силу возможного использования таких структур в нанотехнологиях (см., например, [1, 2]). Одним из способов создания таких структур является заполнение нанопор жидким металлом при давлении выше давления Лапласа ( $P_L$ ) [3]. Процесс заполнения несмачивающим жидким металлом нанопористого тела может быть использован для поглощения и аккумуляции механической энергии [3]. Адекватной теорией, описывающей заполнение пористого тела, является теория перколяции [4]. В рамках этой теории процесс заполнения описывается как рост фрактальных кластеров заполненных пор. Экспериментально это подтверждается эффектом “чертовой лестницы” [5] и образованием “вязких пальцев” при заполнении пористого тела [4]. В рамках перколяционной теории с учетом энергетического порога [6] можно также объяснить эффекты гистерезиса и “невытекания” несмачивающей жидкости.

В настоящей работе экспериментально исследовано заполнение нанопористого тела жидким металлом при импульсном повышении давления до значений, значительно превышающих давление  $p_c$  перколяционного порога. В соответствии с известной теорией заполнения [4], при  $p > p_c$  можно было бы ожидать увеличения скорости и уменьшения времени заполнения с ростом величины  $(p - p_c)$ . Однако нами был обнаружен эффект возникновения осциллирующего режима заполнения, который исчезает при уменьшении дав-

ления до значения ниже порогового  $p_{c1}$  ( $p_{c1} > p_c$ ) и увеличения характерного времени  $t_1$  возрастания давления выше порогового  $t_{c1}$  ( $t_{c1} > t_1$ ).

Ниже предложена физическая модель, позволяющая объяснить наблюдаемые эффекты. Следуя [6, 7], процесс заполнения пористого тела можно представить как процесс “взаимодействия” фрактальных кластеров заполненных и доступных при данном давлении ( $p = P_L$ ) пор, при котором жидкость перетекает с поверхности пористого тела, из кластера заполненных пор в соприкасающийся с ним кластер доступных пор. При приближении к порогу перколяции, корреляционная длина и характерный размер кластеров возрастает. Это должно приводить к возрастанию характерного времени ( $\tau$ ) “взаимодействия” кластеров и времени релаксации системы. Поэтому, если характерное время изменения давления ( $t_1$ ) будет сравнимым с этим временем релаксации, то в рассматриваемой нелинейной системе должны наблюдаться динамические эффекты, сопровождающие перколяционный переход.

В проведенных опытах жидкий сплав Вуда ( $T_{pl} = 72^\circ\text{C}$ ) и пористое тело силохром СХ-1.5 помещались в камеру высокого давления. Масса и размер гранул силохрома составляли  $m \cong 1$  г и 300 мкм, соответственно. Силохром СХ-1.5 имеет диаметр пор в интервале от 130 до 260 нм. Давление в камере создавалось при механическом воздействии на шток, который через уплотнения мог входить внутрь камеры. При движении штока внутрь камеры уменьшался объем системы сплав Вуда – силохром и создавалось избыточное давление. Изменение объема при движении штока измерялось с помощью датчика перемещений. Величина давления измерялась с

<sup>1)</sup>e-mail: mal@park.mephi.ru

помощью тензометрического датчика, который располагался на опоре под камерой высокого давления. Датчик позволял регистрировать величину силы от 0 до 1000 кг в частотном диапазоне до 10 кГц с точностью  $\approx 10\%$ . Критическое давление заполнения определялось по зависимости  $V(p)$  заполненного объема пор от давления  $p$  при квазистатическом повышении давления с характерным временем  $\approx 10$  с. Для исследуемой системы эта величина составила  $p_c = 120$  атм. В опытах по динамическому заполнению измерялась зависимость давления в камере от времени при импульсном механическом воздействии на шток камеры. Измеренная сжимаемость силохрома СХ-1.5 была равна  $\chi \cong 1.6 \cdot 10^{-3}$  атм $^{-1}$ . Так как сжимаемость камеры объемом  $V_k \approx 120$  см $^3$  составляла  $\chi \cong 1.4 \cdot 10^{-5}$  атм $^{-1}$ , то при рабочем давлении  $p \approx 3 \cdot 10^2$  атм изменение объема камеры, заполненной сплавом Вуда (сжимаемость сплава Вуда  $\sim 10^{-6}$  атм $^{-1}$ ), при исследовании динамических эффектов в масштабе времени  $\leq 10$  мс много больше изменения объема силохрома, то есть  $\Delta V_k \gg \Delta V_c$ . Поэтому для определения характеристик импульса давления в камере были проведены специальные опыты, в которых камера заполнялась лишь сплавом Вуда. Величина максимального давления в камере при исследовании динамики заполнения пористого тела составляла  $p_0 = 240 \div 600$  атм, что значительно превышает значение критического давления для исследуемой системы. Характерное время достижения максимального давления  $t_1$  изменялось в приведенных экспериментах в пределах (4  $\div$  11) мс, а характерное время уменьшения давления составляло (5  $\div$  10) мс.

На рис.1б приведены зависимости  $p(t)$  давления в камере, заполненной сплавом Вуда и пористым телом, от времени. Соответствующие зависимости  $p_0(t)$  давления в камере, заполненной лишь сплавом Вуда, приведены на рис.1а. При малой длительности импульса давления  $p_0$  (рис.1а.1  $p_{0\max} \simeq 450$  атм) возникают периодические осцилляции в зависимости  $p(t)$  с характерным периодом  $T \approx 1$  мс и амплитудой  $\delta p \sim 20 \pm 2$  атм (см. рис.1б.1). Как видно из рис.1б.2, увеличение амплитуды импульса давления  $p_0$  при той же длительности (рис.1а.2) приводит к возникновению дополнительных гармоник в зависимости  $p(t)$ . При уменьшении амплитуды давления  $p_0$  и увеличении длительности (см. рис.1а.3) в зависимости  $p(t)$  осцилляции исчезают (рис.1б.3). На рис.1б приведены значения времени  $t_2$ , соответствующие моменту окончания заполнения пористого тела сплавом Вуда, которые определялись из закона сохранения импульса. Видно, что осцилляции наблюдаются на временах  $t < t_2$ . Времена  $t > t_2$  соот-

ветствуют вытеканию жидкости из пористого тела. На этих временах в зависимости  $p(t)$  также наблюдаются осцилляции (см. рис.1б.1 и 1б.2). Из приведенных на рис.1 данных и дополнительных экспериментов следует, что при неизменной длительности импульса давления  $p_0$  существует критическое значение давления  $p_{0c} \cong 300$  атм, ниже которого осцилляции заполнения отсутствуют. Отметим, что увеличение длительности импульса давления  $p_0$  от 10 мс до 20 мс также приводят к исчезновению осцилляций.

Обсудим возможный механизм наблюдаемых динамических эффектов. В соответствии с [6, 7] динамику заполнения пористого тела несмачивающей жидкостью можно описать, используя кинетическое уравнение для функции распределения фрактальных кластеров заполненных пор. Известно [6], что при данном давлении  $p_0$  все поры в пористом теле можно с помощью энергетического условия разделить на доступные для заполнения (доступные поры) и недоступные для него (недоступные поры). Заполнение нанопористого тела жидкостью при данном давлении происходит путем заполнения лишь доступных пор. В рамках такого подхода процесс заполнения вблизи перколяционного порога описывается как взаимодействие фрактальных кластеров заполненных и доступных пор.

Для качественного описания экспериментально наблюдаемых осцилляций при динамическом заполнении пор ниже предложена простая модель, учитывающая основные особенности взаимодействия кластеров в рамках макроскопического подхода. При таком подходе изменение заполненного жидкостью объема пористого тела  $dV/dt$  будет пропорционально как самому заполненному объему  $V(t)$ , так и объему доступных, но не заполненных пор  $V_z$ . Будем предполагать, что характерное время образования доступных пор мало по сравнению с характерным временем образования заполненных пор. В этом случае объем доступных пор зависит лишь от внешнего давления и полного объема заполненных пор. Если рассматривать систему при данном давлении  $p_0$ , объем заполненных в момент времени  $t$  пор  $V_z(t)$  определяется разностью между объемом доступных в момент начала заполнения пор  $V_z^0$  и объемом заполненных в этот момент времени пор  $V_z(t) = V_z^0 - V(t)$ . Таким образом, для изменения со временем заполненного объема пор в пористом теле получим:

$$\frac{dV}{dt} = \Lambda V(V_z^0 - V) = \frac{1}{\tau} \frac{V}{V_z^0} (V_z^0 - V). \quad (1)$$

Здесь  $\tau = (\Lambda \cdot V_z^0)^{-1}$  – время заполнения элементарного объема, равного объему кластера с размером по-

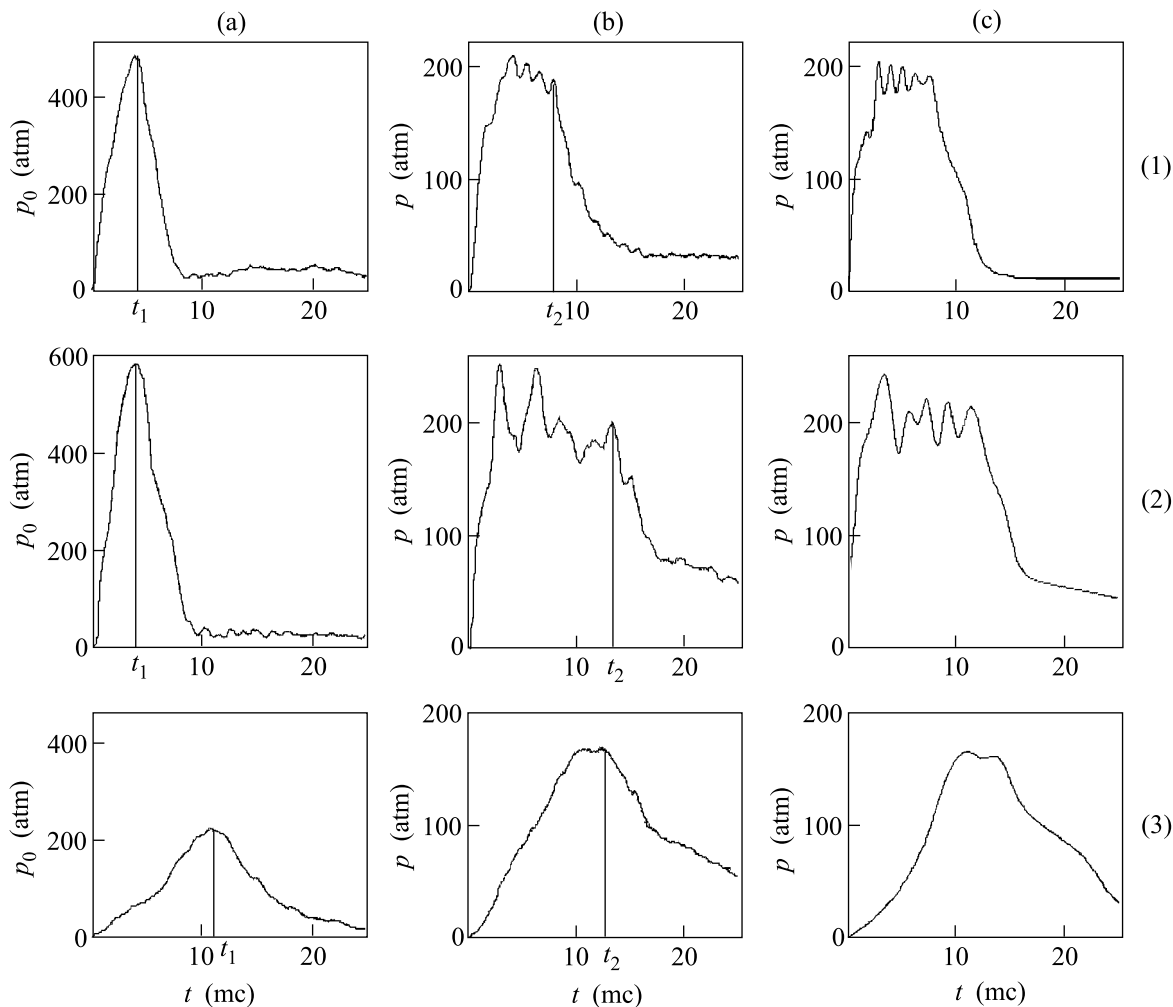


Рис.1. Зависимости изменения давления от времени в камере, заполненной: колонка (а) жидким сплавом Вуда, колонка (b) жидким сплавом Вуда и пористым телом (силохром СХ-1.5 масса 1 г), колонка (с) численное моделирование; для различных значений  $p_{0max}$  и длительности  $\tau$  соответственно (ряды 1–3); см. текст

рядка корреляционной длины  $\xi(p_0) = R \cdot (\theta(p_0) - \theta_c)^{-\nu}$ ,  $\nu = 0.89$  [8], и состоящего из доступных, но незаполненных пор,  $\theta(p_0)$  – доля доступных пор при давлении  $p_0$ ,  $\theta_c$  – критическая доля доступных пор, при которой возникает бесконечный кластер из доступных пор  $\theta_c \approx 0.16$  для 3D систем [8]. Выражение для объема доступных пор может быть записано в виде

$$V_z^0 = \frac{V_0(\theta(p_0) - \theta_c)}{1 - \theta_c}, \quad (2)$$

где  $V_0$  – объем пор в пористом теле. Появление величины  $1 - \theta_c$  в знаменателе связано с тем, что при  $\theta(p_0) = 1$  все поры в пористом теле доступны.

Используя формулу Пуазейля [9] для среднего времени заполнения одной поры, можно получить оценку:

$$\tau_n \approx \frac{32\eta}{3p} \nu(p_0), \quad \nu(p_0) = \left( \frac{\langle R \rangle}{a} \right)^4,$$

$$\langle R \rangle = \int_{R(p_0)}^{\infty} F(R) R dR.$$

Здесь  $\langle R \rangle$  – средний радиус пор в пористой среде,  $a$  – средний радиус пор в области контакта двух пор,  $\eta$  – вязкость жидкости,  $F(R)$  – нормированная на единицу функция распределения пор по размерам,  $R(p_0)$  – радиус пор, начиная с которого выполнено энергетическое условие доступности [6]. Отметим, что отношение  $(\langle R \rangle / a)^4$  равно по порядку величины обратному квадрату коэффициента связанности пор [6]. Таким образом, уравнение (1), определяющее изменение заполненного объема в пористой среде, путем введения новой переменной  $x(t) = V(t) / V_z^0$  приводится к виду

$$\frac{dx}{dt} = \frac{x(1-x)}{\tau}, \quad (3)$$

где

$$\tau = \tau_n \beta^{-1}, \quad \beta \cong \frac{\theta(p_0) - \theta_c}{1 - \theta_c}.$$

Отметим, что характерное время  $\tau$ , определяющее процесс заполнения, вблизи перколяционного порога расходится. Для исследуемой системы имеем следующие оценки:  $\eta \cong 10^{-3}$  Па · с,  $\langle R \rangle \approx 100$  нм,  $\langle R \rangle / a \approx 3$ ,  $\theta(p_0) - \theta_c \approx 10^{-3} \theta_c$  для  $\xi(p_0) \approx L$  [6], размер гранул  $L \approx 300$  мкм. Поэтому величина  $\tau$  составляет  $\approx 10^{-3}$  с. Характерное время в проведенных опытах сравнимо с характерным временем заполнения  $\tau$ . В этом случае дифференциальное уравнение (1) следует заменить его дискретным аналогом. Тогда из (3) получим:

$$y_{n+1} = (1 + \gamma\beta)y_n(1 - y_n),$$

$$y_n \equiv \frac{\gamma\beta}{1 + \gamma\beta} x_n, \quad \gamma \simeq \frac{\langle R^4 \rangle}{\langle R \rangle^4} \gtrsim 2. \quad (4)$$

Это уравнение представляет собой известное отображение Фейгенбаума [10], приводящее к возникновению временных осцилляций по сценарию удвоения периода. Однако в отличие от известных результатов по удвоению периода для сценария Фейгенбаума, в уравнении (4) параметр  $\beta$ , определяющий возможность удвоения периода, сам зависит от времени вследствие зависимости  $p_0(t)$  и, следовательно, величины  $\theta(p_0(t))$ . Результаты численного решения этого уравнения приведены на рис.1с.

При решении уравнения (4) использовалась экспериментально измеренная зависимость заполненного объема от давления  $V(p)$  при квазистатическом заполнении, а также зависимость импульса давления от времени  $p_0(t)$  (рис.1а). Из рис.1с.1 видно качественное соответствие расчетной и экспериментальной зависимостей давления при заполнении пористого тела. Увеличение амплитуды импульса  $p_0$  при неизменной длительности импульса, как видно из рис.1с.2, приводит к более сложному характеру осцилляций, что качественно подтверждает экспериментально наблюдаемая зависимость  $p(t)$  (см. рис.1б.2). Следует отметить, что небольшое ( $\leq 10\%$ ) изменение формы импульса давления  $p_0$ , как показали расчеты, заметно изменяет характер осцилляций заполнения. Увеличение характерного времени нарастания давления  $p_0(t)$  приводит к исчезновению осцилляций (см. рис.1с.3), что связано с уменьшением параметра  $\beta$  в уравнении (4) и, следовательно, переходом от дис-

кретного режима заполнения к непрерывному.

Таким образом, в рамках данной модели для возникновения осцилляций необходимо выполнение условий достижения как величины давления, большего критического давления перколяционного перехода (то есть  $\theta(p_0) > \theta_c$ ), так и характерного времени достижения максимального давления, сравнимого с характерным временем заполнения пор  $\tau$ , определяемым из соотношения (3).

Наблюдаемые динамические эффекты при заполнении пор пористого тела несмачивающей жидкостью качественно описываются в рамках простой макроскопической модели, учитывающей взаимодействие доступных и заполненных пор по сценарию типа Фейгенбаума. Наличие перколяционного порога и расходимости сжимаемости [6] системы несмачивающая жидкость – пористое тело позволяет рассматривать процесс заполнения как физический фазовый переход. Поэтому наблюдаемые динамические эффекты можно интерпретировать как процессы, возникающие при больших пересыщениях по давлению, на временах образования характерного кластера заполненных пор с размером порядка корреляционной длины, близким к размеру гранул пористого тела. На таких временах процесс заполнения носит существенно дискретный характер.

Авторы благодарны Л. А. Максимова, Е. В. Грибанову и В. В. Конюкову за проявленный интерес и помощь в работе. Работа выполнена при частичной финансовой поддержке ИНТАС # 99-01744.

1. В. Г. Балакирев, В. Н. Богомолов, В. В. Журавлев и др., Кристаллография **38**, 111 (1993).
2. Y. Maeda, Phys. Low-Dim. Struct. **10**, 1 (1997).
3. V. N. Bogomolov, Phys. Rev. **B51**, 17040 (1995).
4. M. Sahimi, Rev. of Mod. Phys. **65**, 1393 (1993).
5. A. H. Thompson, A. J. Katz, and R. A. Raschke, Phys. Rev. Lett. **58**, 29 (1987).
6. В. Д. Борман, А. М. Грехов, В. И. Троян, ЖЭТФ **118**, 193 (2000).
7. А. А. Абрикосов, Письма в ЖЭТФ **29**, 72 (1979).
8. M. V. Isichenko, Rev. of Mod. Phys. **64**, 961 (1992).
9. Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц, Гидродинамика, М.: Наука, 1986.
10. Г. Г. Малинецкий, Хаос. Структуры. Вычислительный эксперимент, М.: Эдиториал, 2000.