

Министерство образования и науки Российской Федерации  
Федеральное государственное автономное образовательное  
учреждение высшего образования  
Национальный исследовательский ядерный университет  
«МИФИ»

Институт нанотехнологий в электронике, спинтронике и фотонике  
Кафедра молекулярной физики

УДК 539.217 62-405.8

КОБЕЛЕВА АННА СЕРГЕЕВНА

Выпускная квалификационная работа магистранта на тему:  
Разработка математических моделей и вычислительных  
алгоритмов для решения задач динамики несмачивающей  
жидкости в неупорядоченных нанопористых средах

Выпускная квалификационная работа магистра  
Направление подготовки по специальности 03.04.02 Физика

Выпускная квалификационная  
работа защищена

«\_\_» \_\_\_\_\_ 2018г.

Оценка \_\_\_\_\_

Секретарь ГЭК \_\_\_\_\_

Москва 2018

Пояснительная записка выпускной  
квалификационной работы на тему:

**«Разработка математических моделей и  
вычислительных алгоритмов для решения задач  
динамики несмачивающей жидкости в  
неупорядоченных нанопористых средах»**

Выпускная квалификационная работа выполнена в НИЯУ МИФИ

Студент - дипломник: Кобелева А.С. \_\_\_\_\_

Руководитель проекта: доцент, к.ф.-м.н., Быркин В.А. \_\_\_\_\_

Рецензент:

Заведующий кафедрой: д.ф.-м.н., профессор Борман В.Д. \_\_\_\_\_

# Аннотация

54 страницы, 33 рисунка, 2 таблицы, 51 литературный источник

НАНОПОРИСТЫЕ СРЕДЫ, ЧИСЛО БЛИЖАЙШИХ СОСЕДЕЙ, КОНТИНУАЛЬНАЯ ПЕРКОЛЯЦИЯ, РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ПОР ПО РАЗМЕРАМ, СИСТЕМА ПЕРЕКРЫВАЮЩИХСЯ ПОЛИДИСПЕРСНЫХ СФЕР, НЕСМАЧИВАЮЩАЯ ЖИДКОСТЬ, ГИСТЕРЕЗИС.

Цель работы - анализ модели системы перекрывающихся сфер различных размеров для неупорядоченной пористой среды. Проведение расчетно-теоретического исследования и моделирование перколяции в неупорядоченной пористой среде, построение математической модели перколяционной системы, состоящей из полностью проницаемых полидисперсных сфер. Исследование влияния распределения пор по размерам на величину порога перколяции и перколяционные свойства неупорядоченной пористой среды. Изучение корреляционных свойств в модели хаотически расположенных сфер. Применение модели хаотично расположенных перекрывающихся сфер различных размеров для описания динамики жидкости в нанопористых средах.

Методы исследований - обзор зарубежной и отечественной литературы, теоретическое исследование характеристик неупорядоченных нанопористых систем и моделирование континуальной перколяции системы полидисперсных сфер, моделирование процессов заполнения - вытекания жидкости в пористой среде.

Результаты - Предложен метод аналитического описания модели перекрывающихся сфер различных размеров для неупорядоченной пористой среды. Построена и исследована модель континуальной перколяции неупорядоченных полидисперсных сфер. Исследована зависимость значения порога перколяции от вида распределения пор по размерам. В рамках предложенной модели проведены численные эксперименты по заполнению - вытеканию несмачивающей жидкости из нанопористой среды.

# Содержание

<b>Введение</b>	<b>5</b>
<b>1 Описание модели</b>	<b>9</b>
1.1 Параметра системы используемые при моделировании . . . .	10
1.2 Методика генерации сфер . . . . .	11
1.3 Методика формирования кластеров . . . . .	13
1.4 Определение пористости системы . . . . .	15
<b>2 Перколяционные свойства пористой среды</b>	<b>16</b>
2.1 Определение перколяционного порога . . . . .	21
2.2 Фрактальная размерность перколяционного кластера . . . .	24
<b>3 Корреляционные свойства пористой среды</b>	<b>26</b>
3.1 Аналитический расчет числа ближайших соседей . . . . .	28
3.2 Число ближайших соседей полученное в рамках компьютер- ного моделирования . . . . .	31
3.3 Узкое распределение пор по размерам . . . . .	33
3.4 Нормальное распределение пор по размерам . . . . .	33
3.5 Широкое распределение пор по размерам . . . . .	34
<b>4 Применение модели для описание процессов заполнения и вытекания несмачивающей жидкости из пористой среды</b>	<b>35</b>
4.1 Алгоритм заполнения системы несмачивающей жидкостью .	35
4.2 Работа заполнения . . . . .	37
4.3 Площадь поверхности мениска . . . . .	39
4.4 Гистограммы заполненных радиусов . . . . .	41
4.5 Вытекания несмачивающей жидкости из системы . . . . .	42
4.6 Алгоритм вытекания поры из центра системы . . . . .	44
4.7 Результаты моделирования . . . . .	46
<b>5 Заключение</b>	<b>49</b>
<b>Список литературы</b>	<b>50</b>

# Введение

**Актуальность исследования.** Изучение случайных неоднородных (гетерогенных) материалов является междисциплинарной задачей, которая пересекается с различными отраслями науки, техники, физики, прикладной математики, геофизики и биологии. В некоторых случаях, пересечения с этими дисциплинами возникают из-за существующих моделей, методы и результаты которых могут быть применены для изучения таких материалов и наоборот.

Одна из центральных задач материаловедения заключается в разработке и изучении структуры однофазных материалов (металлы, керамика и полимеры). Эта формулировка не так хорошо развита в случае композиционных материалов [1,2], которые состоят из комбинации однофазных материалов. Поскольку композиты разрабатываются для того, чтобы демонстрировать лучшие характеристики отдельных компонентов, они идеально подходят для современных технологий, которые требуют материалы с необычным сочетанием свойств, которые не могут быть получены с помощью обычных однофазных материалов. Например, изготовленные волокноно-полимерные композиты могут иметь относительно высокую жесткость, прочность и ударную вязкость [3], и малый вес. Волокно само по себе является слишком хрупким, в то время как полимер слишком податлив и имеет низкую прочность [4,5]. Способность адаптировать гетерогенные материалы с уникальным спектром свойств опирается в основном на возможность изучения эффективных свойств микроструктуры. Кроме того, изучение точной структуры и внутривидовых связей имеет важное значение для улучшения методов и технологий обработки материалов, так как возможности современной обработки позволяют контролировать микроструктуру и, следовательно, объемные свойства гетерогенных материалов.

Масса-теплоперенос, электропроводность [6], электромагнитные и механические процессы, которые происходят в гетерогенных материалах имеют большое значение в области машиностроения. Эти материалы широко используются в химическом машиностроении, в производстве электроники и

фармацевтической отрасли, а также включают в себя фильтрацию и разделение (потока в пористых средах) [7], химическую конструкцию реактора (тепловые свойства уплотненных слоев), покрытия (полимерные дисперсии), микроэлектронные компоненты [8], ингаляционную терапию (двухфазные аэрозоли) [9], и системы доставки лекарственных средств. В аэрокосмической промышленности [10] и машиностроении, в ВПК, электронной отрасли и транспорте, применяют гетерогенные материалы как структурные компоненты летательных и космических аппаратов, а также в качестве изоляционных материалов и теплообменников микроэлектромеханических систем (МЭМС). В настоящее время изучение разнородных материалов в машиностроении часто идет по двум направлениям: микромеханики и микрогидрогазодинамики, что свидетельствует об интересе, главным образом, твердыми механическими свойствами и жидкими механическими свойствами в гетерогенных материалах. В данной работе, мы пытаемся показать, что такие различия не нужны и когнитивный взгляд проблеме может оказаться плодотворным для изучения несопоставимых на первый взгляд явлений.

Основной целью статистической механики является попытка связать макроскопические свойства одной системы многих частиц (атомов, молекул, и т.д.) до его микроскопических свойств, которые включают в себя взаимодействие агломератов, а также пространственной статистики частиц. Объектом статистической физики является более широкое изучение любой системы взаимодействующих частиц, существует ли они на атомном уровне, или нет. Например, важная область исследований в пределах статистической физики является теория перколяции, которая стремится понять связности и кластерные свойства случайных сред в шкалах любой длины. В данной работе используются методы и механизмы статистической механики для количественной оценки структуры на больших «микроскопических» масштабах длины, связанных со случайными разнородными материалами.

Актуальной задачей является развитие апробированных методов оценки и сравнения характеристик пористых материалов. Подробная информация о пористой структуре позволяет определить взаимосвязь между мор-

фологическими и функциональными свойствами пористых сред и может быть использована для совершенствования методов направленного синтеза пористых материалов. Для успешного применения сложных по составу и строению пористых материалов и прогнозирования их свойств необходимо детальное изучение, как пористой структуры, так и ее влияния на функциональные параметры.

В последнее время происходит активное развитие исследований микроструктуры естественных и искусственных пористых материалов. В частности, современные микротомографы позволяют создавать трехмерные модели пористых сред с высоким разрешением, которые активно используются в физических исследованиях. При этом из-за сравнительной новизны метода трехмерные микромодели пористых сред представляют собой большой объем новой информации, для которой требуются новые научно обоснованные методы обработки. В первую очередь, остро стоит задача систематизации и анализа информации о морфологии пористых сред на микроуровне. В настоящее время методы для такой систематизации и анализа находятся в начальной стадии развития. Так как нанопористые среды могут быть интерпретированы как трехмерные стохастические объекты (то есть случайные поля), можно предположить, что к ним применимо моделирование структуры полей корреляционных функций. Использование такого подхода позволяет выявить важные характеристики исследуемых объектов и может рассматриваться как существенный шаг в направлении практического использования корреляционных функций для моделирования нанопористых сред. В данной работе методика анализа корреляционных функций адаптируется и реализуется для получения информации о микроструктуре нанопористых материалов.

**Цель работы.** Целью данной работы является разработка математических моделей и вычислительных алгоритмов позволяющих описать динамику несмачивающей жидкости в нанопористых средах.

**Задачами исследования являются:**

- разработка алгоритма, расчет и моделирование перколяционных свойств неупорядоченной пористой среды для случаев с различным распределением пор по размерам, верификация полученных результатов;

- разработка и обобщение аналитической модели по определению числа ближайших соседей в неупорядоченной пористой среде для произвольного распределения пор по размерам, верификация полученных результатов.
- применение модели хаотично расположенных перекрывающихся сфер различных размеров для описания процессов заполнения и вытекания несмачивающей жидкости из нонопористой среды.
- анализ различных механизмов вытекания и выбор наиболее оптимального.

**Практическая ценность** заключается в возможности использования результатов исследований при изучении и моделировании перколяционных процессов в пористых средах.

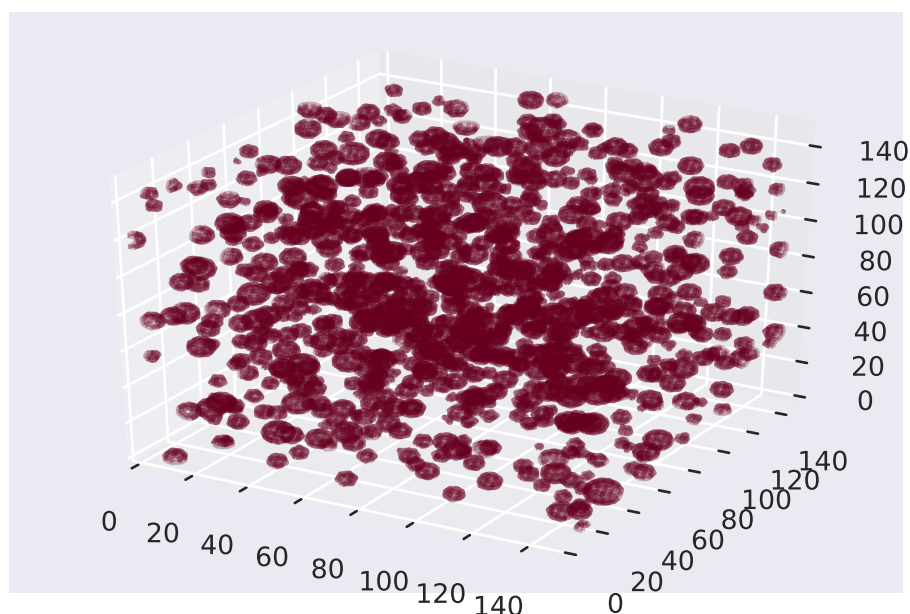
- Полученные аналитические зависимости позволяют определить число ближайших соседей для произвольного распределения пор по размерам.
- Полученные результаты можно использовать для моделирования кинетических процессов в пористой среде.
- Результаты работы позволяют оценить перколяционный порог системы полидисперсных перекрывающихся сфер с различными видами распределения пор по размерам.

Информация о микроструктуре пористой среды может быть использована в качестве исходных данных для многих исследований. Например, гидродинамическому моделированию в пористой среде (так называемая нано-флюидика) предшествует построение структурной модели. Также широко применяются методы прогноза различных макроскопических физико-механических параметров пористых материалов посредством моделирования соответствующих физических процессов на микроуровне.



# 1 Описание модели

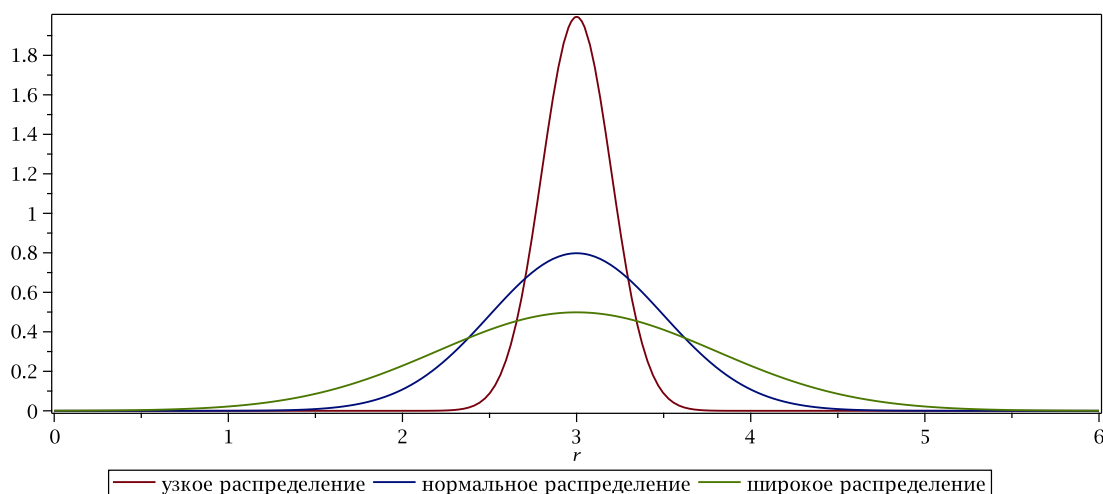
Система представляет собой куб с линейным размером  $L$ . Куб наполняется перекрывающимися сферами различных размеров с непроницаемым ядром. Пространство вне сфер представляет каркас пористого тела, а пустоты внутри сфер - пространство пор. Радиусы в данной задаче подчиняются распределению Гаусса.



Так как цель нашей работы заключается в моделировании процессов заполнения / вытекания жидкости из пористой среды необходимо сначала смоделировать каркас пористой среды. Для этого нам понадобится сформировать кластеры на основе произвольно сгенерированных сфер. Для качественного анализа полученной структуры проводилось вычисление основных параметров системы, таких как значение перколяционного порога, число ближайших соседей, фрактальная размерность.

## 1.1 Параметра системы используемые при моделировании

- линейный размер системы  $L = 150.0 \cdot R_{mean}$
- средний радиус поры  $R_{mean} = 3.0$
- радиус непроницаемого ядра рассматривается в диапазоне  $0.1r \dots 0.7r$
- поры имеют распределение Гаусса по размерам с параметрами:
  - Узкое распределение с параметрами:  $\mu = 3, \sigma = 0,2$
  - Широкое распределение с параметрами:  $\mu = 3, \sigma = 0,5$
  - Нормальное распределение с параметрами:  $\mu = 3, \sigma = 0,8$



- поверхностная энергия жидкости  $\sigma = 72 \cdot 10^{-3} \frac{\text{Дж}}{\text{м}^2}$
- энергия границы раздела жидкость - поверхность пористого тела:  $d\sigma = 23 \cdot 10^{-3} \frac{\text{Дж}}{\text{м}^2}$
- размеры пор рассматриваются в нанометровом диапазоне

Количество повторений программы - 500, это необходимо для проверки достоверности вычислений и получения усредненных значений.

## 1.2 Методика генерации сфер

Упаковка сфер в куб с линейным размером  $L$  производится следующим образом:

1. Задаем пористость системы.
2. Вычисляем необходимое число сфер:
  - Вычисляем общий объем ( $nV$ ) занимаемый монодисперсными сферами для каждого значения рассматриваемой пористости

$V = \frac{4}{3}\pi R^3$  — объем одной монодисперсной сферы с радиусом  $R$ .

$n = -\frac{\ln(1 - \varepsilon)}{V}L^3$  — число монодисперсных сфер при заданной пористости

- Задаем распределение пор по размерам (нормальное распределение):

$$f(r) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{(x - \mu)^2}{2\sigma^2}\right)$$

где  $\mu$  - математическое ожидание (среднее значение радиуса),  $\sigma$  - средне-квадратичное отклонение (дисперсия)

- Из распределения пор по размерам получаем распределение пор по объемам. Полученное распределение нормируем на единицу:

$$F(V) = \frac{4}{3}\pi r^3 f(r).$$

- Дискретизируем полученное распределение и рассчитываем объемную долю ( $\alpha_i$ ) элементов каждого из сортов. Количество разбиений выбирается равным количеству сортов сфер.
- Рассчитываем объем занимаемой сферой  $i_{\text{того}}$  сорта

$v = \frac{4}{3}\pi r_i^3$  — объем одной полидисперсной сферы с радиусом  $r_i$ .

- Число сфер определенного сорта определяется исходя из общего объема, занимаемого монодисперсными сферами при фиксированной пористости:

$$nV = n_1v_1 + n_2v_2 + \dots + n_nv_n = \alpha_1n_1V + \alpha_2n_2V + \dots + \alpha_nn_nV.$$

- Вычисляем число элементов  $i_{\text{того}}$  сорта для заданной пористости:

$$n_i = \frac{\alpha_i n V}{v_i}.$$

3. Координаты центра первой сферы  $(x_1, y_1, z_1)$  генерируется случайным образом.

Радиус первой сферы генерируется по закону гауссова распределения

$$f(r) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{(r - R_{mean})^2}{2\sigma^2}\right) \quad (1)$$

где  $R_{mean}$  - математическое ожидание, а  $\sigma$  - дисперсия распределения

4. Для каждой последующей сферы генерируются координаты центра  $(x_i, y_i, z_i)$  и радиус  $r_i$
5. Для каждой генерируемой сферы проверяется условие на пересечение ядер:

$$\begin{cases} h_i + \text{rad}_j \geq k \\ \text{rad}_i + h_j \geq k \end{cases}$$

$$k = \sqrt{(x_i - x_j)^2 + (y_i - y_j)^2 + (z_i - z_j)^2} \quad (2)$$

где  $h$  - толщина непроницаемого ядра,

$k$  - расстояние между центрами сфер.

Если данные условия выполняются, то ядра сфер не пересекаются.

6. Действия пунктов 2 и 3 повторяются до тех пор пока количество сфер не достигнет заданного.

### 1.3 Методика формирования кластеров

Для удобства вычислений куб разбивается на ячейки. Количество ячеек на которое будет разбиваться куб определяется из соотношения:

$$N = \frac{L}{2 \cdot (R_{mean} + 3.5\sigma)} \quad (3)$$

Данное соотношение составлено из расчета, что в ячейку смогут попасть сферы с любым радиусом, сгенерированным по гауссову распределению. Это следует из того что практически все значения нормально распределённой случайной величины лежат в интервале  $(R_{mean} - 3\sigma; R_{mean} + 3\sigma)$ .

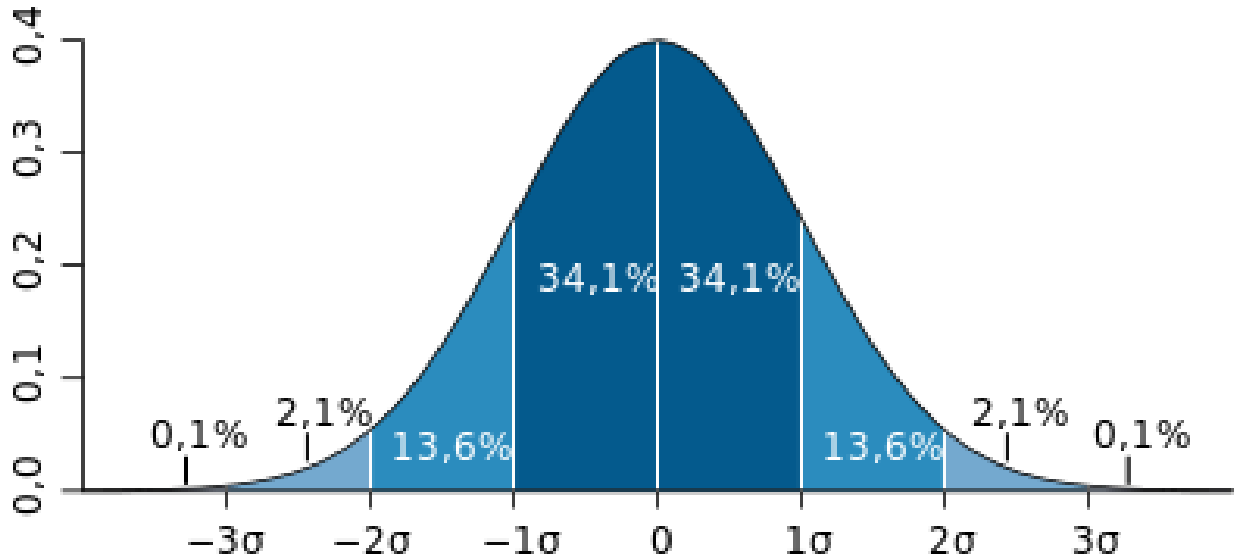


Рисунок 1.1 — График плотности вероятности нормального распределения и процент попадания случайной величины на отрезки, равные среднему квадратическому отклонению

1. Выбирается сфера из множества сгенерированных сфер.
2. Для выбранной сферы определяется номер ячейки в которой находится центр данной сферы. Номер ячейки можно получить из формулы:

$$number = \left(\frac{N \cdot z_i}{L} - 1\right) + N \left(\frac{N \cdot x_i}{L} - 1\right) + N \cdot N \left(\frac{N \cdot y_i}{L} - 1\right) \quad (4)$$

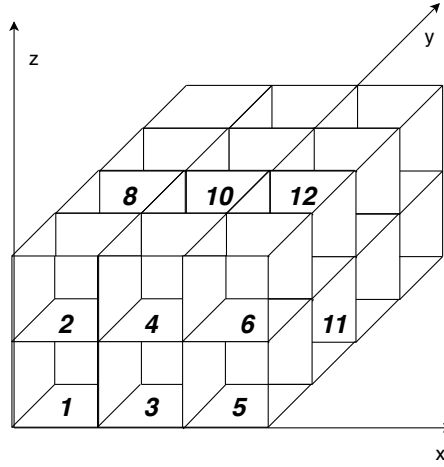


Рисунок 1.2 — Пример нумерации ячеек

3. Для номера полученной ячейки определяются номера ячеек соседей.
4. Создается массив, в который записываются индексы сфер находящихся в определенных в пункте 3 ячейках.
5. Выбранная сфера проверяется на пересечение со сферами из сформированного массива.
6. Если сферы пересекаются, то выбранной сфере присваивается минимальная кластерная метка сферы, с которой она пересеклась.

$$k = \sqrt{(x_i - x_j)^2 + (y_i - y_j)^2 + (z_i - z_j)^2} \leq r_i + r_j \quad (5)$$

7. В конце проверяется возникает ли конфликт кластеров, то есть наличие у сферы нескольких кластерных меток.
8. Если конфликт кластеров существует, то элементам кластера с наибольшей кластерной меткой присваиваются метки кластера, с которым возник конфликт.

## 1.4 Определение пористости системы

Пористость системы вычисляется на основе метода Монте - Карло. В процессе случайным образом генерируется  $n$  точек. Далее определяется количество точек попавших в сферы. Пористость в данном случае определяется как отношение точек попавших внутрь сфер к общему количеству сгенерированных точек.

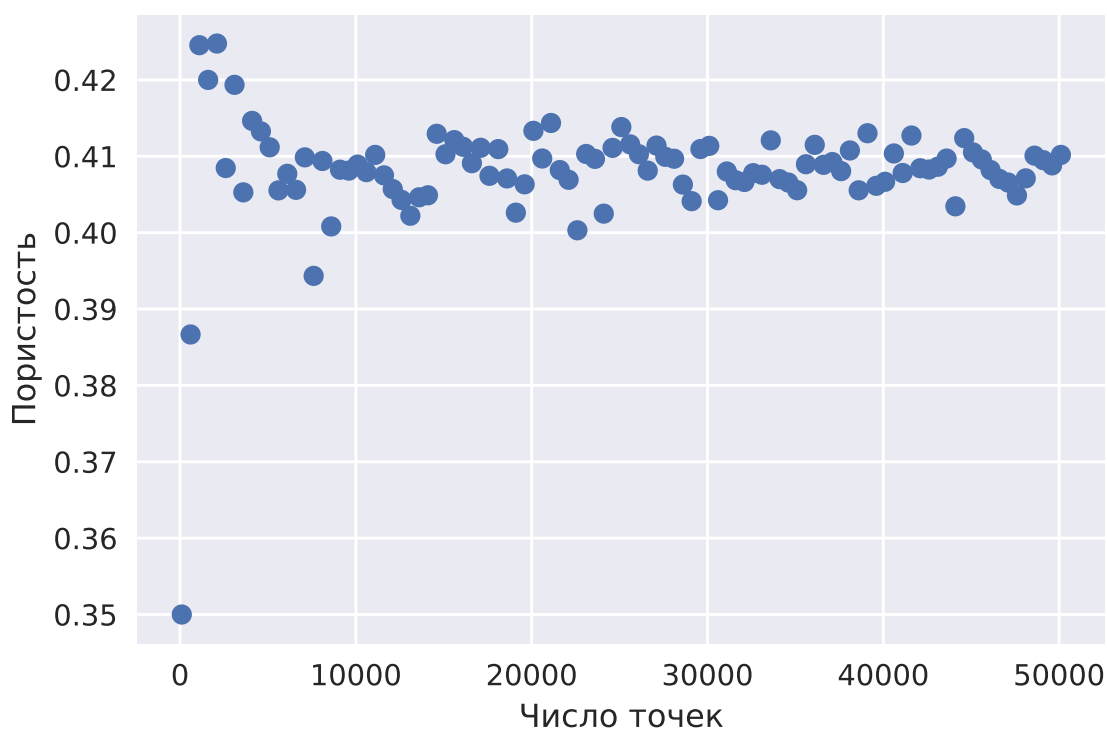


Рисунок 1.3 — Зависимость пористости системы от количество генерируемых точек

Как видно из рисунка 1.3 начиная с некоторого количества точек пористость системы перестает существенно меняться и колеблется вокруг некоторого среднего значения, в данном случае  $0.411 \pm 0.006$ . Пористость системы перестает значительно меняться при количестве сгенерированных точек равном 10000, но далее для достоверности будет использоваться сгенерированное количество точек равное 25000.

## 2 Перколяционные свойства пористой среды

Важным инструментом для количественной оценки взаимосвязанности порового пространства и течения жидкостей или газов в пористых структурах является теория перколяции. Кроме того, понятия теории перколяции имеют важное значение для правильной интерпретации экспериментальных данных, полученных традиционными методами, характеризующих пористые материалы, такие как, ртутная порометрия.

Теория перколяции была впервые неявно использована в работах Флори [11] и Стокмайером [12], [25] для описания явления полимеризации, в котором мономеры и малые ветвящиеся молекулы реагируют и образуют макромолекулы. Флори и Стокмайер не использовали слово перколяция для описания их теории, но эффект подключения мономеров в небольшие «коллекции» и влияние их на макроскопические свойства полимерного геля было главным в их новой теории, что также является основным понятием в теории перколяции. Кроме того, чтобы получить аналитические формулы для различных свойств геля, Флори и Стокмайер игнорировали образование закрытой петли непрореагировавших мономеров и только рассматривали ветвящиеся структуры. Сегодня, чтобы описать процесс перколяции на особом виде сети, а именно решетке Бете, используются бесконечно-разветвленные структуры без каких-либо замкнутых петель. Теория «современной» перколяции была введена Бродбентом и Хаммерсли [13]. Они имели дело с распространением «жидкости» в неупорядоченной среде. Здесь термин «жидкость» использовалась в широком смысле: жидкость или газ, или любое явление, которое распространяется по всей системе, содержащей степень хаотичности или стохастичности. Примеры включают в себя распространение огня в лесу, перескоки электронов между сайтами в композиционных материалах, распространение болезней в обществе и т.п. Вообще, распространение жидкости через среду может включать в себя некоторую стохастичность. Однако, следует понимать, что лежащий в основе стохастичности механизм может быть двух различных типов:

- Стохастичность зависит от свойств жидкости, т.е. это жидкость «решает» по какому пути распространится по системе. Это классический



пример диффузии известной 200 лет.

- Стохастичность пути флюида накладывается средой через ее морфологию. Это новое явление и изучали Бродбент и Хаммерсли. Они назвали это явление процессом перколяции, потому что думали, что распространение жидкости через случайную среду напоминает приготовление кофе в перколяторе (англ. percolation - просачивание, протекание).

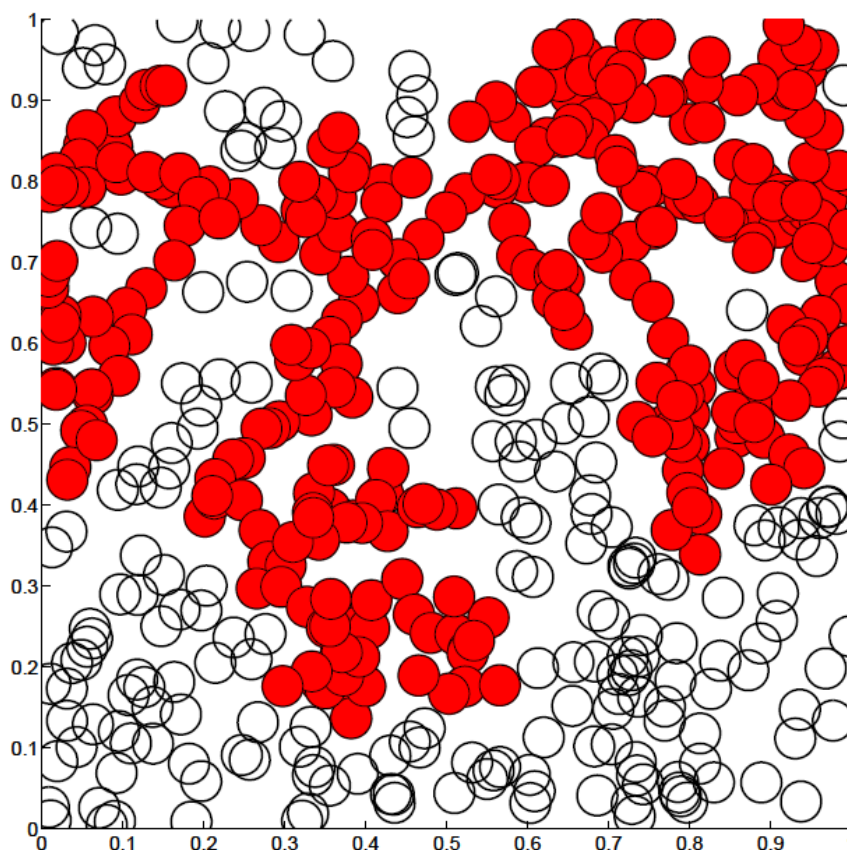


Рисунок 2.4 — Континуальная перколяция случайно распределенных окружностей

Для изучения пористых сред используют континуальную перколяционную модель неупорядоченной двухфазной среды состоящей из частиц, распределенных в однородной матрице. Пайк и Сигер [14], а также Хаан и Цванциг [15] были первыми, которые получили точные оценки порога перколяции для распределенных случайным образом перекрывающихся дисков и сфер. Наиболее точная оценка порога перколяции для 2D систем (диск) приводится Кинтанилья и др. [16] и составляет 0,67637, а для 3D систем (сферические частицы) порог перколяции составляет 0,2895 [17]. Со-

ответствующие значения порогов перколяции для перекрывающихся квадратов и кубов являются 0,67 и 0,28 соответственно. В этих моделях частицы были моноразмерными.

В общем случае, если частицы являются полидисперсными, то порог перколяции, как показывает численное моделирование, должен зависеть от распределения частиц по размерам. Мейстер и др. [18] высказал предположение, что распределение монодисперсных частиц минимизирует значение порога перколяции.

Многие природные пористые среды имеют очень низкие пороги перколяции. То есть, их проницаемость, коэффициент диффузии и электропроводность отличны от нуля даже при очень низком значении пористости. Можно также изготовить пористые материалы, которые бы имели чрезвычайно малые пороги перколяции. Это может достигаться тогда, когда распределение частиц по размерам очень широко и каждая частица обладает отталкивающим потенциалом, диапазон которого больше, чем размер частиц. В отличие от монодисперсных частиц отталкивающее взаимодействие полидисперсных частиц, заполняющих пространство, предотвращает образование кластера. Примером такого типа материала являются коллоидные дисперсии. Перколяционный порог такого материала, то есть пористость, при которой жидкость может протекать через них, является чрезвычайно низким [19].

Несмотря на то, что Бродбент и Хаммерсли выразили надежду на то, что их теория будет когда-нибудь использоваться для решения некоторых практических проблем, связанных с пористой средой, использование понятий теории перколяции для описания явления потока в пористых средах приобрела популярность только в 1980-х годах. Торелли и Шайдеггер [20] были первыми, кто признал актуальность теории перколяции для моделирования потока жидкости и переноса в пористых средах. Они интересовались гидродинамической дисперсией в пористых средах и указали, что теория перколяции, примененная соответствующим образом, может обеспечить полезной информацией о ее свойствах. Однако, о результатах использования теории перколяции в своих работах не сообщают. Дэвис и др. в своих работах также упоминает теорию перколяции, но о каких ли-

бо результатах не сообщает. Ларсон, Скривен и Дэвис [21] также предположили, что теория перколяции может быть полезной для описания для описания захватывания одной жидкой фазы с помощью другой в пористой среде. Чтобы продемонстрировать полезность их идеи, они рассчитали размер перколяционного кластера в решетке Бете для различных координационных чисел и сделали качественное сравнение полученных результатов с соответствующими экспериментальными данными. Почти одновременно Шатц и Дулин рассчитали некоторые перколяционные свойства различных 2D и 3D сетей и указали, каким образом они могут быть использованы для моделирования двухфазного потока в пористой среде. Они сравнивали свои прогнозы с измеренными кривыми капиллярного давления. Вскоре де Жен и Гийон [22] предположили, что проблемы двухфазного потока в пористых средах могут принадлежать к разряду перколяционных процессов. Они использовали визуализацию ртутной порометрии в качестве примера и предложили идеи использования концепции перколяции для моделирования этого и других процессов в пористой среде.

И, наконец, две работы в 1980 году окончательно установили применимость теории перколяции для моделирования двухфазного потока в пористой среде. Ленорман и Бори предложили модель перколяции для моделирования процесса дренажа, то есть процесса в котором несмачивающая жидкость вытесняет смачивающую жидкость из пористой среды. Голден обсуждает применение теории перколяции для изучения проблемы двухфазного течения и связанных с этим явлений гистерезиса, которые обычно наблюдаются в пористых средах. После публикации этих оригинальных работ произошел взрыв новых идей и методов моделирования явлений в пористых средах с использованием теории перколяции.

Теория перколяции, или другими словами процесс протекания, рассматривает взаимодействие между элементами (образование кластеров), причем связи между элементом и его соседями формируется случайным образом. Кластер называется перколяционным если он пронизывает всю среду

Существуют два основных типа задач теории перколяции:

- Решетчатые задачи

- Континуальные задачи

Среди решетчатых задач можно выделить задачу узлов и задачу связей. В задаче узлов рассматривается квадратная проводящая решетка, узлы в которой могут быть открыты с вероятностью  $p$  и закрыты с вероятностью  $1 - p$ . Главный вопрос задачи состоит в том, при каком предельном значении  $p$  решетка окажется проводящей. Отличительной особенностью задачи связей является тот факт, что на решетке закрыты только отдельные связи, причем они могут быть заблокированы как случайным образом, так и по определенному закону.

Так как большинство сред не имеют решетчатой структуры, а являются неупорядоченными необходим другой подход к описанию процесса перколяции. В одной из моделей континуальной перколяции рассматривается задача о пересекающихся сферах, помещенных случайным образом во внутрь проводящей среды. При некоторой критической концентрации сфер проводящая среда станет изолятором. Такая модель называется моделью пустот или моделью швейцарского сыра. Так же существует обратная модель швейцарского сыра или проблема сфер. Ее суть заключается в том, что теперь рассматриваются проводящие сферы в непроводящей среде. При критической концентрации сфер образуется перколяционный кластер. Модели такого типа используются для описания прыжковой проводимости в полупроводниках. Моделирование фазовых переходов в рамках перколяционного подхода рассматривали многие исследователи: Дж. Хаммерсли [13], С. Бродбент, А.Л. Эфрос [45], Б. Шкловский [23], Дж. Займан [44], М. Сайкс, Дж. Эссам, Ю. Тарасевич [24], Е. Манжосова, М. Меньшиков, Б. Аронзон, Е. Федер, Б. Мандельброт и др.

Приближенными методами (в частности, методами компьютерного моделирования, ввиду отсутствия точных решений) получены значения порога протекания как в задаче узлов, так и в задаче связей, для многих решеток размерности  $d > 2$ . Вместе с тем, использование методов компьютерного моделирования в рамках трехмерной теории континуальной перколяции позволит решить ряд задач, связанных с разработкой новых математических методов и алгоритмов моделирования фазовых переходов в случайных средах. Все сказанное свидетельствует о важности разработки

алгоритмов и методов решения задачи связей одномерной теории перколяции.

## 2.1 Определение перколяционного порога

Для нахождения вероятности возникновения перколяции в системе необходимо проверить на каждом испытании существует ли кластер, пронизывающий всю систему — перколяционный кластер. Перколяционный кластер ищется по направлению пронизывающему противоположные грани системы. Порог перколяции определяется как доля заполнения куба сферами, при которой вероятность возникновения перколяционного кластера равна 0.5.

Таблица 1 — Значение перколяционного порога для разных значений радиуса непроницаемого ядра

Толщина непроницаемого ядра $\frac{r_{core}}{r_i}$	перколяционный порог
0.1	$0.295 \pm 0.002$
0.2	$0.301 \pm 0.002$
0.3	$0.307 \pm 0.002$
0.4	$0.319 \pm 0.002$
0.5	$0.333 \pm 0.002$
0.6	$0.355 \pm 0.002$
0.7	$0.379 \pm 0.002$

В работе [47] посвященной исследованиям порога перколяции для перекрывающихся сфер одного размера с непроницаемым ядром, толщина которого равна  $0.5r$  было получено значение порога перколяции равное  $0.3203 \pm 0.0003$ . Значение порога для толщины непроницаемого ядра, приведенное в таблице 1, согласуется со значением порога, приведенным выше. Небольшие расхождения могут быть обусловлены тем, что мы используем систему разноразмерных сфер.

Таблица 2 — Значение перколяционного порога для разных распределений пор по размерам

дисперсия распределения	перколяционный порог
моно-сферы	$0.287 \pm 0.002$
0.2	$0.318 \pm 0.002$
0.5	$0.331 \pm 0.002$
0.8	$0.335 \pm 0.002$

Из данных таблиц 1 и 2 видно, что перколяционный порог растет с ростом толщины непроницаемого ядра и с увеличением ширины распределения пор по размерам.

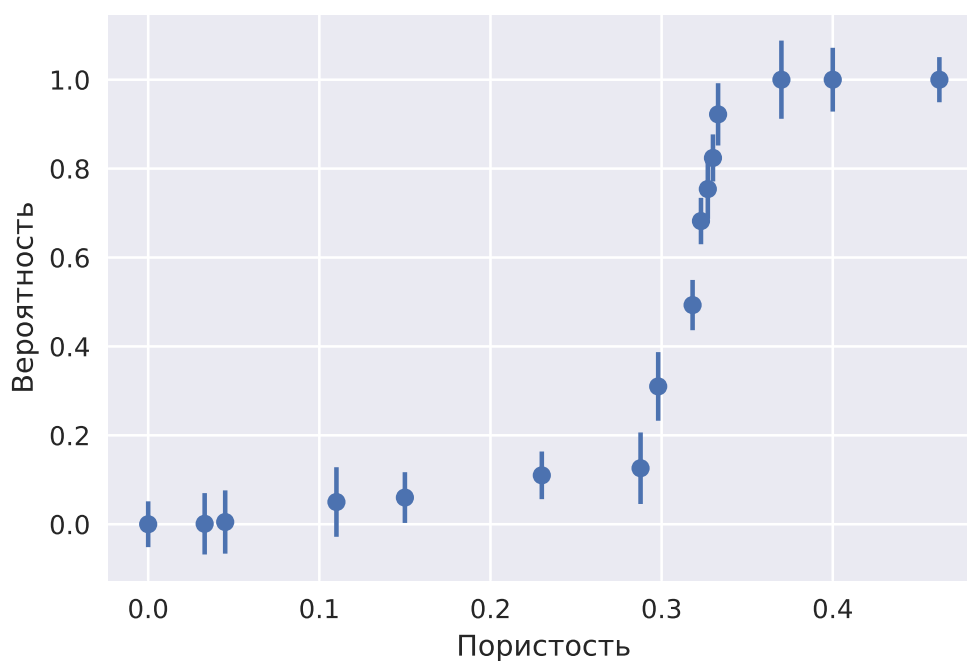


Рисунок 2.5 — Вероятность возникновения перколяционного кластера

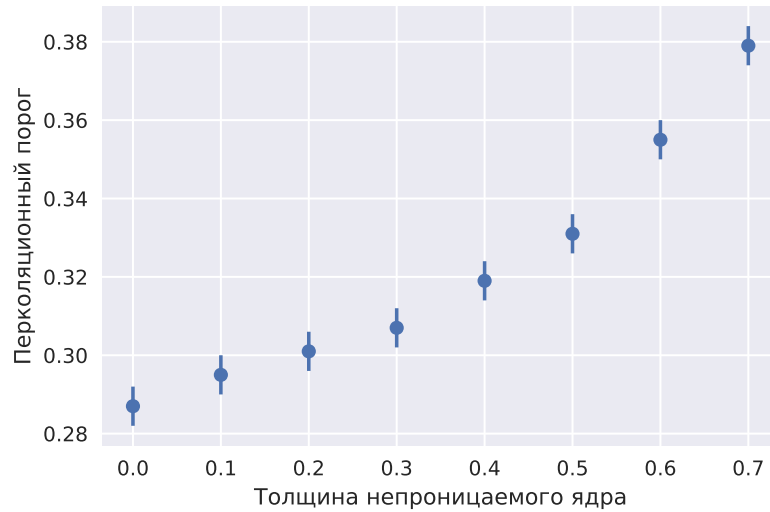


Рисунок 2.6 — Зависимость перколяционного порога от толщины непроницаемого ядра

Из графика 2.6 видно, что с ростом толщины непроницаемого ядра наблюдается увеличение значения порога перколяции.

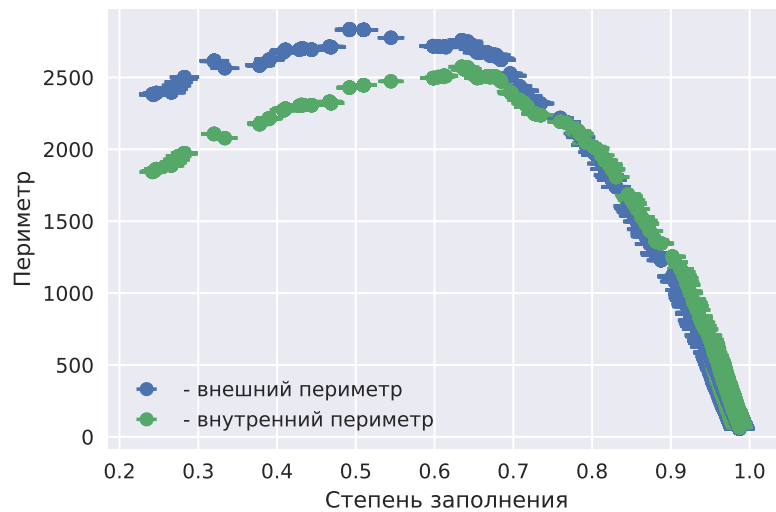


Рисунок 2.7 — Периметр перколяционного кластера

По рисунку 2.7 видно, что внешний и внутренний периметры перколяционного кластера имеют максимум [48]. Данный факт может быть использован в ряде прикладных задач [49].

## 2.2 Фрактальная размерность перколяционного кластера

В настоящей работе определяется значение фрактальной размерности перколяционного кластера по стандартной методике [24].

1. Находим центр масс перколяционного кластера. В трехмерном случае координаты центра масс  $x_c = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i$ ,  $y_c = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n y_i$ ,  $z_c = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n z_i$ , где  $n$  — число элементов, принадлежащих перколяционному кластеру,  $x_i, y_i, z_i$  — координаты  $i$ -ого элемента.
2. Находим число элементов  $m(L)$ , находящихся внутри куба с линейным размером  $L$  и с центром в центре масс  $(x_c, y_c, z_c)$ .
3. Увеличиваем линейный размер куба  $L$ .
4. Повторяем выполнение пунктов 2 и 3, пока  $L$  не станет равным заданному изначально размеру куба.
5. Строим зависимость  $m(L)$  от  $L$  в логарифмическом масштабе и аппроксимируем прямой линией, наклон которой принимается за значение фрактальной размерности перколяционного кластера.

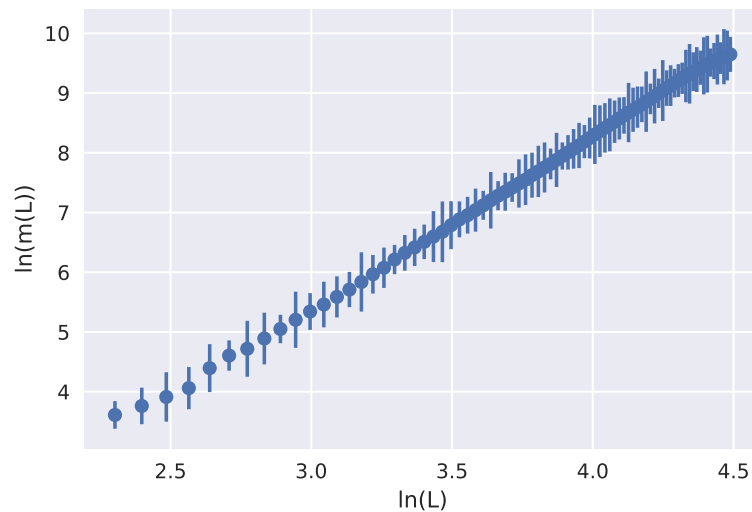


Рисунок 2.8 — Система полностью перекрывающихся сфер



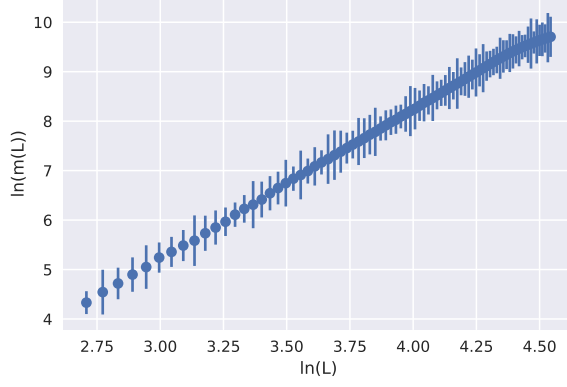


Рисунок 2.9 — Система с толщиной радиусом непроницаемого ядра  $0.5r$

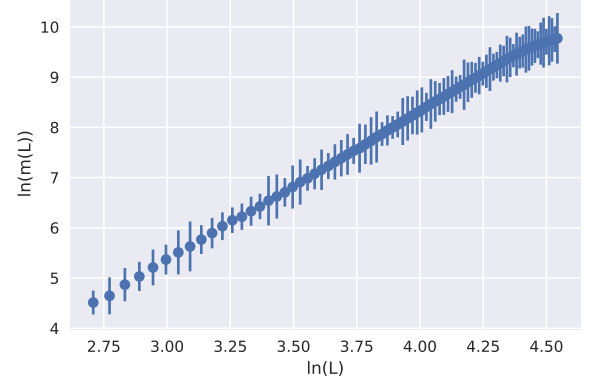


Рисунок 2.10 — Система с толщиной радиусом непроницаемого ядра  $0.8r$

- $D_f = 2.71 \pm 0.08$  - система полностью проницаемых сфер
- $D_f = 2.66 \pm 0.03$  - система с радиусом непроницаемого ядра  $0.5 \cdot r$
- $D_f = 2.63 \pm 0.05$  - система с радиусом непроницаемого ядра  $0.8 \cdot r$

Как видно из графиков, представленных ниже, фрактальная размерность перколяционного кластера растет с уменьшением радиуса непроницаемого ядра и для случая полностью проницаемых сфер достигает значения  $D_f = 2.71$ . В работе [47] фрактальная размерность для одинаковых перекрывающихся сфер с непроницаемым ядром были получены следующие результаты:  $D_f = 2.73$  для толщины ядра равной  $0.4$  и  $D_f = 2.76$  для толщины ядра -  $0.1$ . Эти значения подтверждают предположение о незначительном росте фрактальной размерности с уменьшением толщины непроницаемого ядра.

### 3 Корреляционные свойства пористой среды

В настоящее время системы «нанопористое среда – несмачивающая жидкость» вызывают повышенный интерес с практической точки зрения, поскольку из-за большого нелинейного отклика такие системы могут быть использованы в температурочувствительных сенсорах или датчиках, системах пассивной защиты, например в системах пожаротушения, в системах доставки лекарств [26], в системах с управляемой проницаемостью по жидкостям или газам.

Недавние исследования показывают, что такой отклик может быть связан с многочастичными корреляциями пор в неупорядоченной пористой среде, коллективными явлениями и корреляциями во взаимном расположении кластеров жидкости в случайной пористой среде [27].

Одним из важных параметров в описании локальной конфигурации пор является число ближайших соседей (координационное число). Он широко используется при оценке структурных свойств и связей между порами, в том числе прочностных [28], [29] характеристик, тепломассопереноса [30] и фазообразования [31]. Для исследования и определения числа ближайших соседей широко используются две методики: эксперимент [32], [33] и компьютерное моделирование [34], [35]. В работах [40-43] посвященных моделированию движения жидкостей/газов сквозь пористую среду отмечается важность понимания конфигурации пор, зависимости координационных чисел от распределения пор по размерам. В нашей работе мы сосредоточим свое внимание на теоретическом методе исследования.

Исследование числа ближайших соседей, как правило, сосредоточено на двух аспектах:

- выявление зависимости между числом ближайших соседей и пористостью
- определение зависимости между числом ближайших соседей и распределением пор по размерам [36].

Настоящее понимание взаимосвязи между числом ближайших соседей и распределением пор по размерам очень ограничено. Одной из наиболее

важных характеристик пористых сред является функция распределения пор по размерам (ФРПР). В области нанопор экспериментальные методы получения ФРПР основаны на информации о петле гистерезиса. В этом случае ФРПР рассчитывают по ее адсорбционной и десорбционной ветвям.

Расчет ФРПР для мезопористых тел основан на формализме теории капиллярной конденсации. Как правило, при этом рассматриваемая петля гистерезиса, характерна для пористых тел с корпускулярной структурой. Стохастическая геометрия корпускулярных пористых тел очень сложна. По этой причине при анализе экспериментальных данных, в качестве первого приближения принимают модель эффективных сферических либо цилиндрических пор [37].

В 1945 г. Уиллер, взяв за основу модель открытого цилиндрического капилляра, предложил метод расчета ФРПР. В последствии его подход был развит в работах Баррета Джойнера-Халенда, Крестона-Инкли и Долимера-Хилла. На основе подхода Уиллера, было предложено обобщенное уравнение, которое позволяет получить ФРПР для пор сферической, цилиндрической и щелевидной форм.

В данной главе предложена модель неупорядоченной пористой среды состоящей из хаотически расположенных пересекающихся сфер различных размеров. Пространство пор представляет собой пустоты внутри сфер, остальное пространство представляет твердую фазу. Такая модель позволяет учесть многочастичные корреляции пор и в рамках модели становится возможным аналитически вычислить число ближайших соседей у каждой поры с учетом распределения пор по размерам [38]. Кроме того, вычисление числа ближайших соседей такой системы позволит восстановить функцию распределения пор по размерам с учетом их корреляций. Данный факт даст возможность описать термодинамические состояния жидкости в нанопористой неупорядоченной среде как ансамбля квазичастиц состоящих из кластеров жидкости в соседних порах.

### 3.1 Аналитический расчет числа ближайших соседей

Модель хаотично расположенных сфер (ХРС) была предложена Вайсбергом для описания дисперсных и пористых сред. Модель представляет собой систему хаотично расположенных пересекающихся частиц сферической формы не коррелирующих между собой. Вероятность нахождения произвольно выбранного центра частицы в некоторой точке пространства не зависит от расположения остальных центров. Данная модель универсальна, т.к. позволяет описывать как и структуру скелета тела, так и структуру пространства пор. Наиболее простой случай данной модели рассматривает систему сфер одинакового радиуса [39]. Рассмотрим систему хаотически расположенных пересекающихся полостей сферической формы с концентрацией  $n$ . В данной модели под пористостью понимается отношение объема вне сфер к общему объему среды. То есть пористость равна вероятности того, что произвольная точка пространства находится в пространстве пор; другими словами, это вероятность того, что ни один центр не находится в сфере радиуса  $R$ .

Найдем вероятность того, что объем  $V_0$  ( $V_0 \ll V$ ) не содержит ни одного центра, т.е. все центры расположены в объеме  $V - V_0$ .

$V$ - суммарный объем среды

Тогда вероятность того, что произвольно выбранный центр находится вне объема  $V_0$  равна:

$$P(V_0) = \left( \frac{V - V_0}{V} \right)^{nV} \quad (6)$$

В данном случае общее число частиц  $nV$  велико, а произведение  $nV_0$  конечное, можно воспользоваться определением числа  $e$  как предела выражения  $(1 - \alpha)^{-1/\alpha}$  при  $\alpha \rightarrow 0$ .

Тогда вероятность примет вид:

$$P(V_0) = e^{-nV_0} \quad (7)$$

где  $V_0 = \frac{4}{3}\pi R^3$  – объем одной сферы.

Из выражения для вероятности получим значение пористости:

$$\varphi = e^{-\alpha} \quad (8)$$

где  $\alpha = \frac{4}{3}\pi R^3 n$  – безразмерный параметр.

Структура пор представляет собой случайную решетку, узлы которой соответствуют пустотам, а связи – горлам. Под числом ближайших соседей (или координационным числом) понимают число точек контакта одной поры, другими словами число звеньев, исходящих из узла. Слишком большие и слишком маленькие числа ближайших соседей маловероятны.

Вероятность  $P_z$  того, что произвольно выбранная полость имеет  $Z$  горл, равна вероятности того, что из  $(n - 1)$  центров полостей, расположенных в содержащем выбранную полость единичном объеме, ровно  $Z$  лежат внутри сферы радиуса  $2R$  с центром в центре выбранной полости:

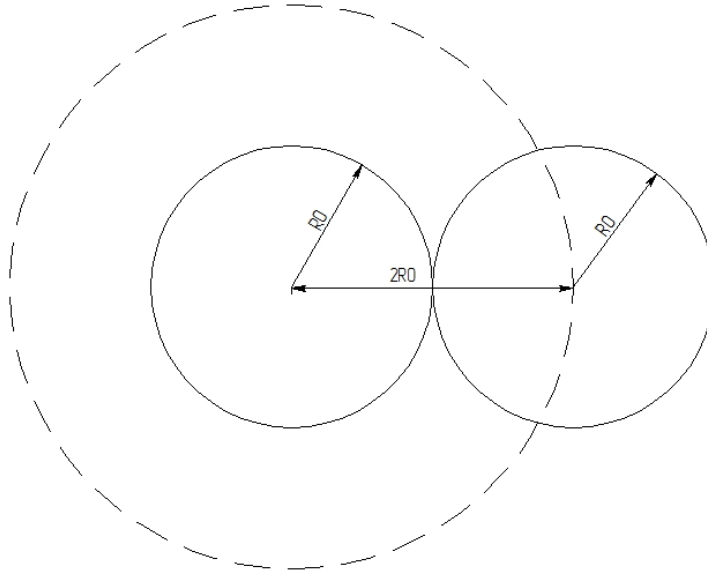


Рисунок 3.1 — Сфера радиуса  $2R$  с центром в центре выбранной полости

$$P_z = C_{n-1}^z \left( \frac{4}{3}\pi(2R)^3 \right)^z \left( 1 - \frac{4}{3}\pi(2R)^3 \right)^{n-1-Z} = \frac{(8\alpha)^Z e^{-8\alpha}}{Z!} \quad (9)$$

Среднее число ближайших соседей равно:

$$\bar{Z} = \sum Z P_Z = 8\alpha \quad (10)$$

Рассмотрим более общий случай, когда объемная доля «маленьких» пор

произвольная, а их радиус отличается в  $B$  раз от радиуса «больших» пор.

$$\left\{ \begin{array}{l} n_2 = bn_1 \\ \alpha = n_1 V_1 + n_2 V_2 \\ V_1 = \frac{4}{3}\pi R^3 \\ V_2 = \frac{4}{3}\pi (RB)^3 \end{array} \right. \quad (11)$$

Тогда

$$\alpha = \frac{4}{3}\pi R^3 n_1 + \frac{4}{3}\pi (RB)^3 bn_1 = \frac{4}{3}\pi R^3 (1 + bB^3) n_1 \quad (12)$$

1.2.) «Большая» пора – «большая» пора.

$$P_z = C_{n_1-1}^z \left( \frac{4}{3}\pi (2R)^3 \right)^z \left( 1 - \frac{4}{3}\pi (2R)^3 \right)^{n_1-Z} = \frac{\left( \frac{8\alpha}{1+bB^3} \right)^Z e^{-\frac{8\alpha}{1+bB^3}}}{Z!} \quad (13)$$

$$\bar{Z} = \sum Z P_Z = \frac{8\alpha}{1+bB^3} \quad (14)$$

2.2.) «Маленькая» пора – «маленькая» пора.

$$\begin{aligned} P_z &= C_{n_2-1}^z \left( \frac{4}{3}\pi (2RB)^3 \right)^z \left( 1 - \frac{4}{3}\pi (2RB)^3 \right)^{n_2-1-Z} = \\ &= \frac{\left( \frac{8bB^3}{1+bB^3} \alpha \right)^Z e^{-\frac{8bB^3}{1+bB^3} \alpha}}{Z!} \end{aligned} \quad (15)$$

$$\bar{Z} = \sum Z P_Z = \frac{8bB^3}{1+bB^3} \alpha \quad (16)$$

3.2.) «Большая» пора – «маленькая» пора.

$$\begin{aligned} P_z &= C_{n_2}^z \left( \frac{4}{3}\pi R^3 (1+B)^3 \right)^z \left( 1 - \frac{4}{3}\pi R^3 (1+B)^3 \right)^{n_2-Z} = \\ &= \frac{\left( \frac{(1+B)^3}{1+bB^3} \alpha \right)^Z e^{-\frac{(1+B)^3}{1+bB^3} \alpha}}{Z!} \end{aligned} \quad (17)$$

$$\bar{Z} = \sum Z P_Z = \frac{(1+B)^3}{1+bB^3} \alpha \quad (18)$$

4.2.) «Маленькая» пора – «большая» пора.

$$\begin{aligned} P_z &= C_{n_1}^z \left( \frac{4}{3}\pi R^3 (1+B)^3 \right)^z \left( 1 - \frac{4}{3}\pi R^3 (1+B)^3 \right)^{n_1-Z} = \\ &= \frac{\left( \frac{(1+B)^3 b}{1+bB^3} \alpha \right)^Z e^{-\frac{(1+B)^3 b}{1+bB^3} \alpha}}{Z!} \end{aligned} \quad (19)$$

$$\bar{Z} = \sum Z P_Z = \frac{(1+B)^3 b}{1+bB^3} \alpha \quad (20)$$

Рассмотрим систему из  $N$  сортов сфер.

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{1-сорт} - a_1 R, b_1 n_1, \text{ где } a_1 = 1, b_1 = 1 \\ \text{2-сорт} - r_2 = a_2 R, n_2 = b_2 n_1 \\ \text{3-сорт} - r_3 = a_3 R, n_3 = b_3 n_1 \\ \dots \\ \text{N-сорт} - r_N = a_N R, n_N = b_N n_1 \end{array} \right. \quad (21)$$

Тогда безразмерный параметр  $\alpha$  примет вид:

$$\alpha_j = \frac{4}{3} \pi R^3 \frac{n_j}{b_j} \sum_{i=1}^N a_i^3 b_i \quad (22)$$

Среднее число ближайших соседей:

$$\bar{Z}_k = \sum_{k=1}^N \frac{(a_j + a_k)^3 b_j \alpha_j}{\sum_{i=1}^N a_i^3 b_i} = \frac{4}{3} \pi n_j \sum_{k=1}^N (r_j + r_k) \quad (23)$$

### 3.2 Число ближайших соседей полученное в рамках компьютерного моделирования

В ходе данного исследования был проведён численный эксперимент, методика которого заключается в следующем. Исходная моделируемая область представляет собой куб с линейным размером  $L = 32$ . Куб заполняется сферами различного размера, которые могут перекрываться. Генерация сферы происходит заданием её координат центра и радиуса. В свою очередь под центром подразумевается произвольно заданная точка внутри куба, а радиусы сфер подчиняются распределению Гаусса. В результате пространство вне сфер будет представлять собой каркас пористого тела, а пустоты внутри - пространство пор.

Для верификации численного эксперимента вначале был применён подход монодисперсных сфер, формула (10).

Для случая полидисперсных сфер была изучена зависимость числа ближайших соседей для трех вариантов распределения пор по размерам:

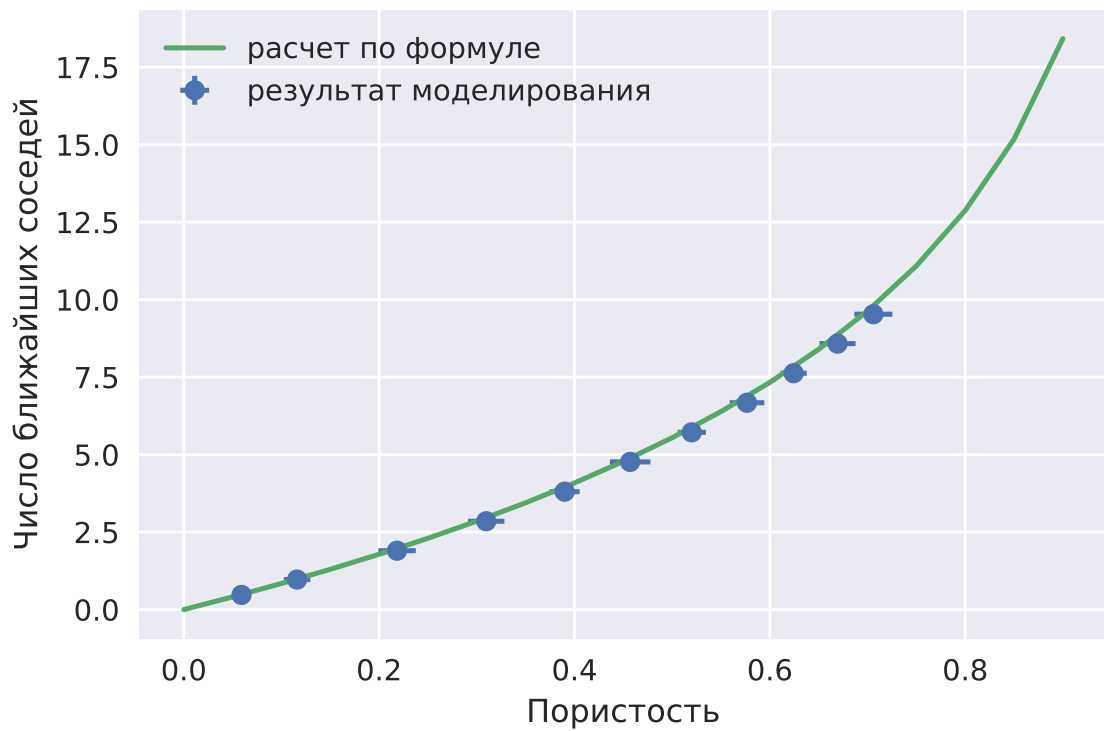
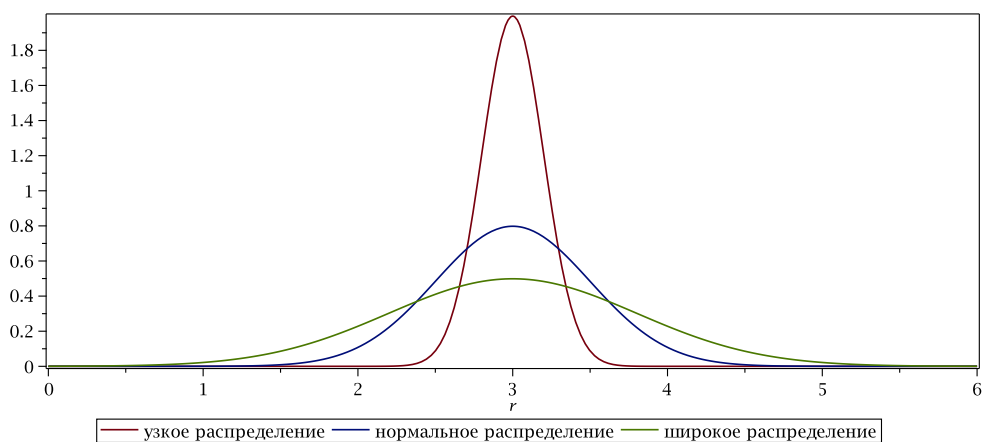


Рисунок 3.2 — Зависимость среднего числа ближайших соседей от пористости для монодисперсной системы

- Узкое распределение с параметрами:  $\mu = 3, \sigma = 0,2$
- Широкое распределение с параметрами:  $\mu = 3, \sigma = 0,5$
- Нормальное распределение с параметрами:  $\mu = 3, \sigma = 0,8$





### 3.3 Узкое распределение пор по размерам

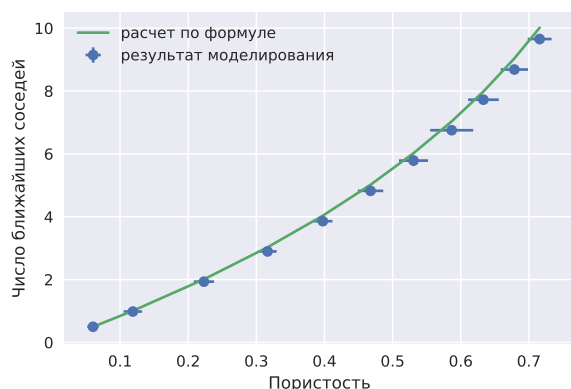


Рисунок 3.3 — Среднее число ближайших соседей в зависимости от пористости системы

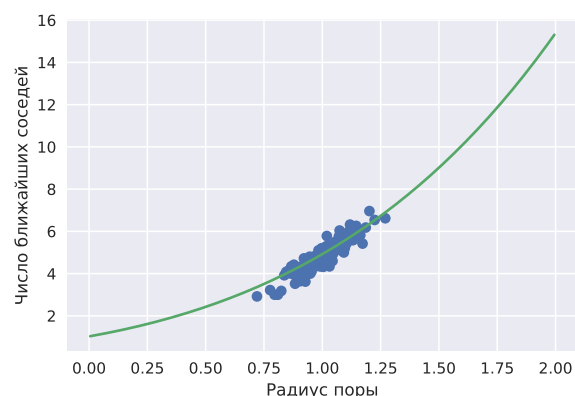


Рисунок 3.4 — Среднее число ближайших соседей приходящееся на пору радиуса  $r$

### 3.4 Нормальное распределение пор по размерам

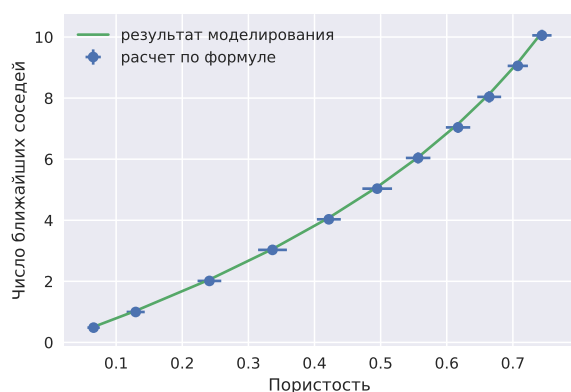


Рисунок 3.5 — Среднее число ближайших соседей в зависимости от пористости системы

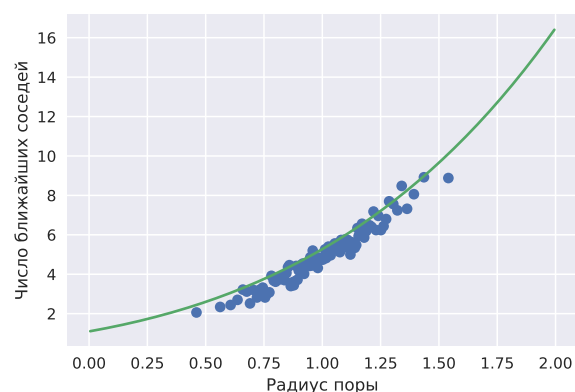


Рисунок 3.6 — среднее число ближайших соседей приходящееся на пору радиуса  $r$

### 3.5 Широкое распределение пор по размерам

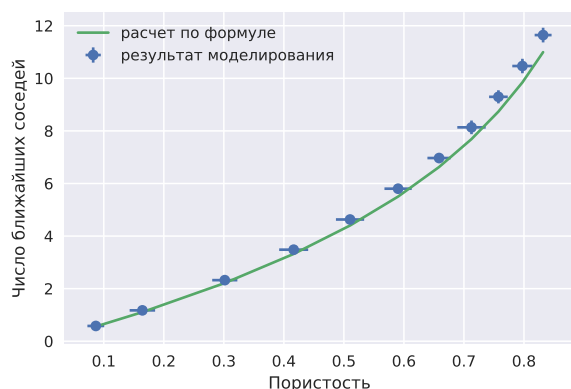


Рисунок 3.7 — Среднее число ближайших соседей в зависимости от пористости системы

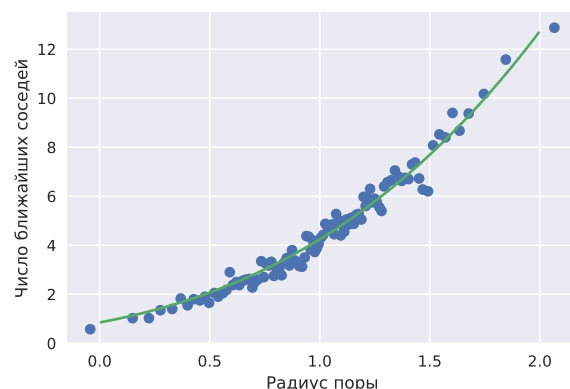


Рисунок 3.8 — Среднее число ближайших соседей приходящееся на пору радиуса  $r$

В ходе работы была рассмотрена модель хаотически расположенных перекрывающихся сфер различных размеров. В рамках данной модели была получена формула, описывающая зависимость числа ближайших соседей от радиуса сфер. Были построены распределения чисел ближайших соседей в зависимости от радиуса пор для разных значений пористости и зависимость числа ближайших соседей приходящихся на пору радиуса  $r$ . Численный эксперимент был верифицирован для случая монодисперсных сфер. Было показано что результаты полученные из формулы согласуются с данными полученными в ходе численного эксперимента.

## 4 Применение модели для описание процессов заполнения и вытекания несмачивающей жидкости из пористой среды

Одним из наиболее интересных явлений, возникающих при исследовании пористых структур, является гидравлический гистерезис. Явление гистерезиса вообще появляется в динамических системах, состояние которых определяется совокупностью воздействий не только в текущий, но и в предшествующие моменты времени. Наиболее ярко это свойство проявляется в системах, обладающих двумя предельными состояниями с переходной областью между ними. Причиной появления гистерезиса обычно является асимптотический характер реакции системы на внешнее воздействие. В результате при переменном внешнем воздействии на такую систему её текущее состояние начинает «отставать» от вызывающих его воздействий, что приводит к зависимости состояния от совокупности предшествующих воздействий и порождает неоднозначность параметров, характеризующих динамическую систему.<sup>1</sup>

### 4.1 Алгоритм заполнения системы несмачивающей жидкостью

Пора в пористом теле в зависимости от величины ее радиуса может находиться в одном из двух возможных состояний - быть либо способной, либо неспособной заполниться жидкостью при данном давлении  $p$ . Вероятность нахождения поры в этих состояниях можно записать в виде:

$$\omega = \left[1 + \exp\left(\frac{\delta A}{T}\right)\right]^{-1} \quad (24)$$

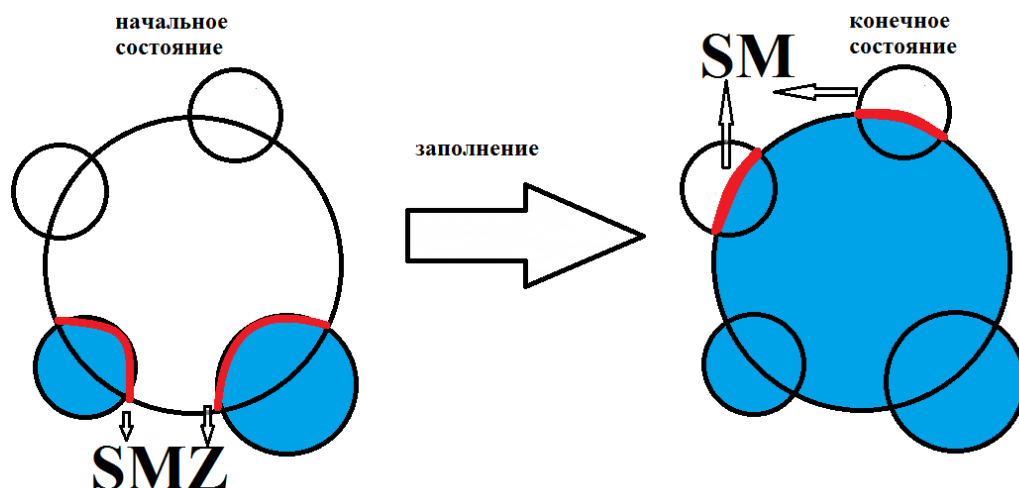
Здесь  $\delta A$  - работа, которую необходимо совершить для заполнения поры радиуса  $R$  жидкостью, находящейся при давлении  $p$  и температуре  $T$ .

Если в зависимости от давления и степени заполнения среды  $\delta A < 0$ , то вероятность  $\omega \approx 1$  и пора может заполниться жидкостью, а если  $\delta A > 0$ ,  $\omega = 0$ , то пора не может быть заполненной.

Для вычисления  $\delta A$  предположим что каждая пора в пористой среде имеет  $z$  ближайших соседей, а контакты пор друг с другом осуществляются посредством горл. Если незаполненная пора имеет контакт с заполненной, то в горле образуется мениск. Пора в пористой среде заполняется лишь в том случае, когда жидкость может до нее дотечь. Условие дотекания может быть обеспечено путем формирования бесконечного кластера заполненных пор [50].

1. Изначально присваиваем всем сферам нулевые метки. Под нулевой меткой будем понимать пустую пору.
2. Изначально заполняются поры граничащие с поверхностью пористой среды. Выбираем поры находящиеся на поверхности и проверяем следующие условия:
  - пора должна быть пустой
  - поре должно быть энергетически выгодно заполниться
3. Поры удовлетворяющие данным условиям заполняются и им присваивается единичная метка. Под единичной маркой будем понимать заполненную пору.
4. В следствие заполнения поры локальные конфигурации пор соседей меняются, поэтому необходим пересчет энергий соседних пор. После пересчета энергий данный поры проверяются на возможность заполнения и в случае положительного исхода заполняются.
5. Данный цикл продолжает работу до тех пор пока не заполнит все возможные поры при приложенном давлении, после этого алгоритм переходит на новую итерацию по давлению.

## 4.2 Работа заполнения



$$\delta A = -pV + (S - SM - SMZ)d\sigma + \sigma(SM - SMZ)$$

$SM$  - сумма менисков рассматриваемой поры в заполненном состоянии

$SMZ$  - сумма менисков рассматриваемой поры в пустом состоянии

$p$  - давление, прикладываемое к системе

$V$  - объем рассматриваемой поры

$\sigma$  - поверхностная энергия

$d\sigma$  - энергия границы раздела сред

$S$  - площадь поверхности поры

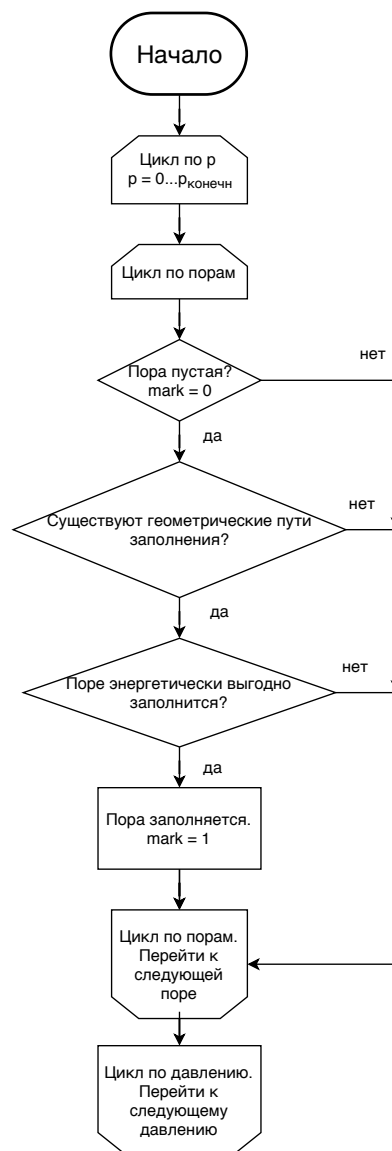
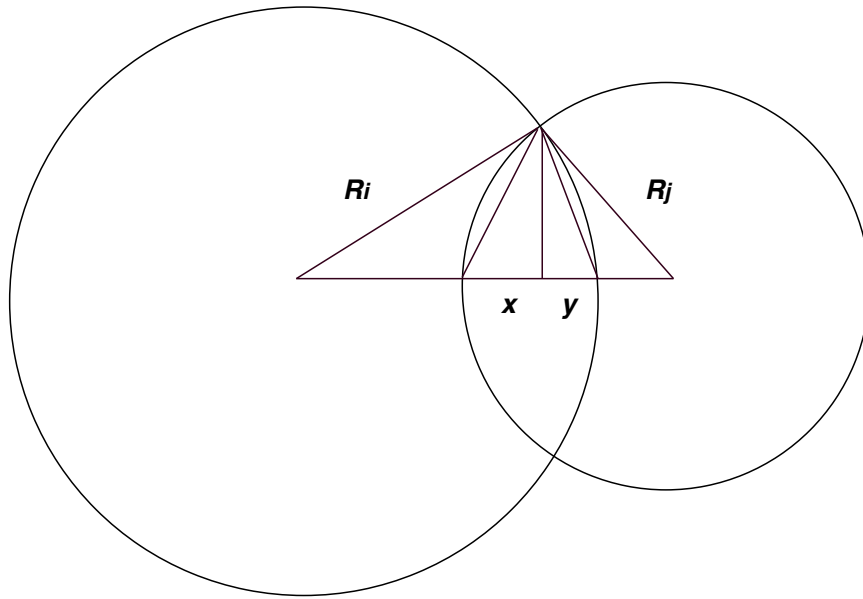


Рисунок 4.1 — Блок схема по алгоритму заполнения пористой среды несма-  
чивающей жидкостью

### 4.3 Площадь поверхности мениска

Под площадью мениска в модели пересечения двух сфер, когда заполнена пор радиусом  $R$  будем понимать площадь сферического сегмента, образованного пересечением двух пор.



$$S_i = \pi R \frac{R_j^2 - (k - R_i)^2}{k}$$

$$S_j = \pi R_j \frac{R_i^2 - (k - R_j)^2}{k}$$

$k$  - расстояние между центрами сфер

На рисунке 4.2 представлены результаты моделирования процесса заполнения пористой среды несмачивающей жидкостью. Результат представлен в виде зависимости относительного заполненного объема системы от приложенного давления.

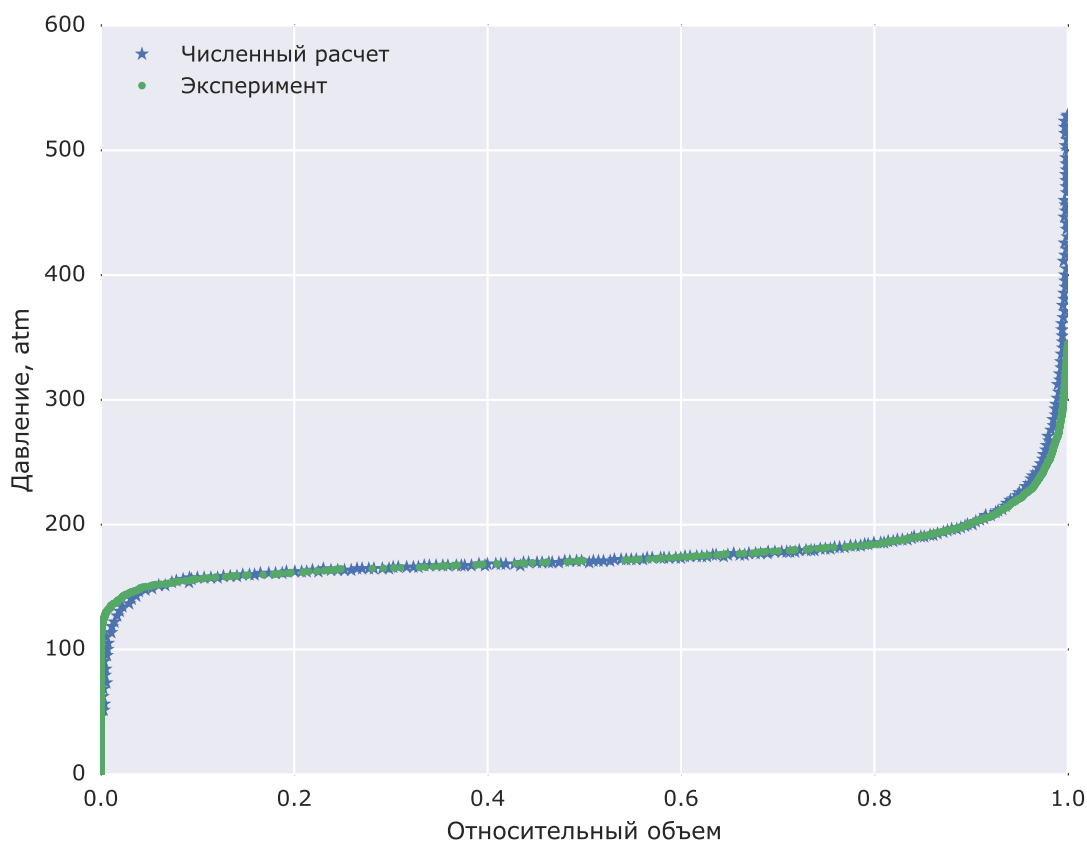


Рисунок 4.2 — Численная и экспериментальная кривые заполнения системы

Программа по заполнению системы несмачивающей жидкостью была верифицирована с помощью эксперимента проведенного на пористом теле - Либерсорб 23 с параметрами:  $R_{mean} = 4.9$  и пористостью системы - 0,66. Как видно из графика, приведенного выше, численная и экспериментальная кривые совпадают.



## 4.4 Гистограммы заполненных радиусов

Ниже приведены результаты компьютерного моделирования визуализирующие гистограммы радиусов заполненных пор для различных значений прикладываемого давления.

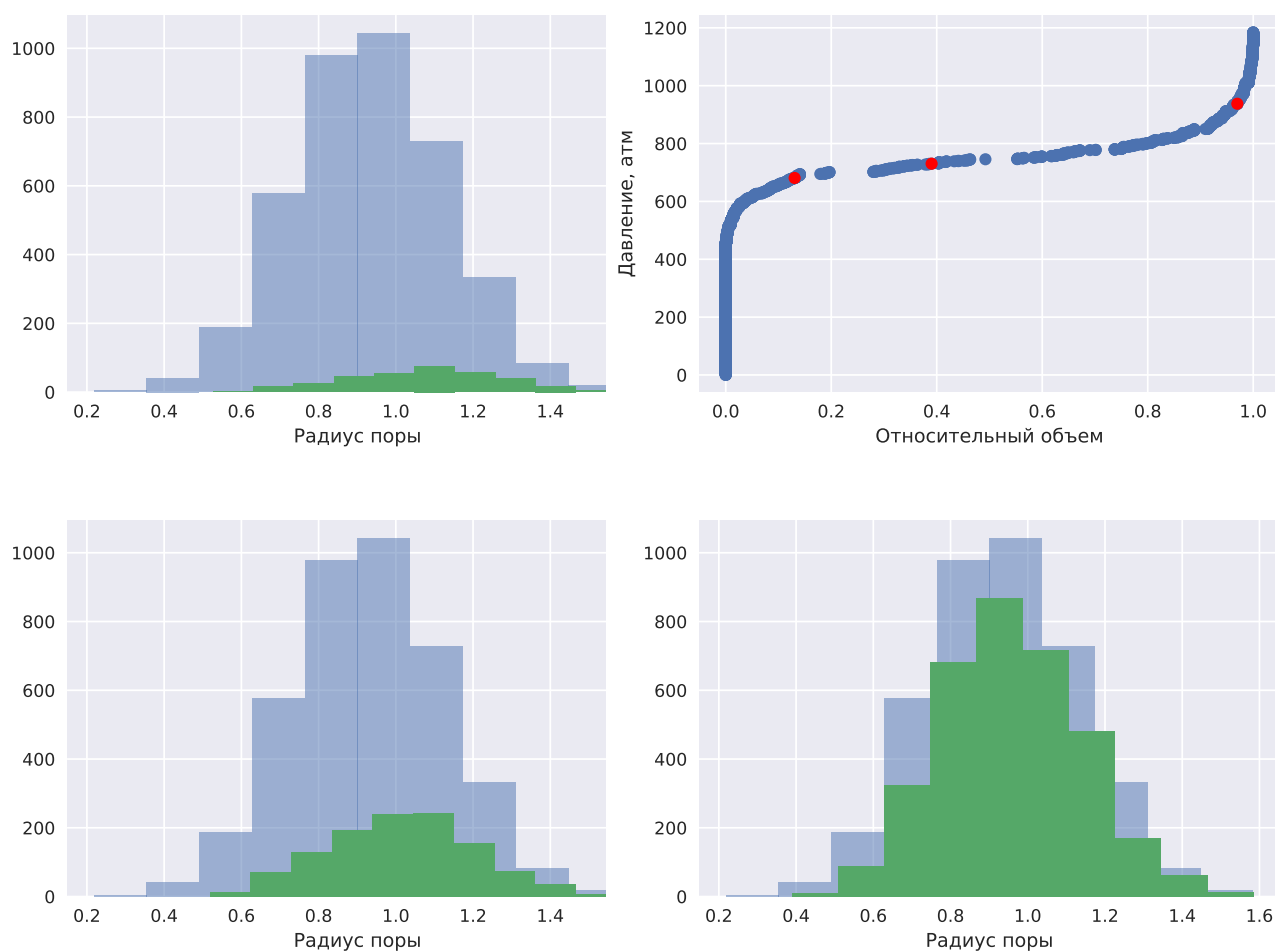


Рисунок 4.3 — Гистограммы заполненных радиусов

В процессе заполнения пористой среды несмачивающей жидкостью заполнится может энергетически доступная пора с радиусом находящимся в полном диапазоне гауссова распределения, это можно объяснить тем что поры взаимодействуют друг с другом.

## 4.5 Вытекания несмачивающей жидкости из системы

Рассмотрим условия необходимые для вытекания жидкости из поры:

1. Освобождение поры должно быть энергетически выгодным. Работа которую необходимо затратить при вытекании жидкости из поры, вследствие изменения энергии границы раздела пористая среда - жидкость и образования менисков в горлах соседних пор, должна быть отрицательной.
2. Поскольку жидкость может вытекать лишь по связной системе заполненных пор, должны существовать геометрические пути ее вытекания из заданной поры.

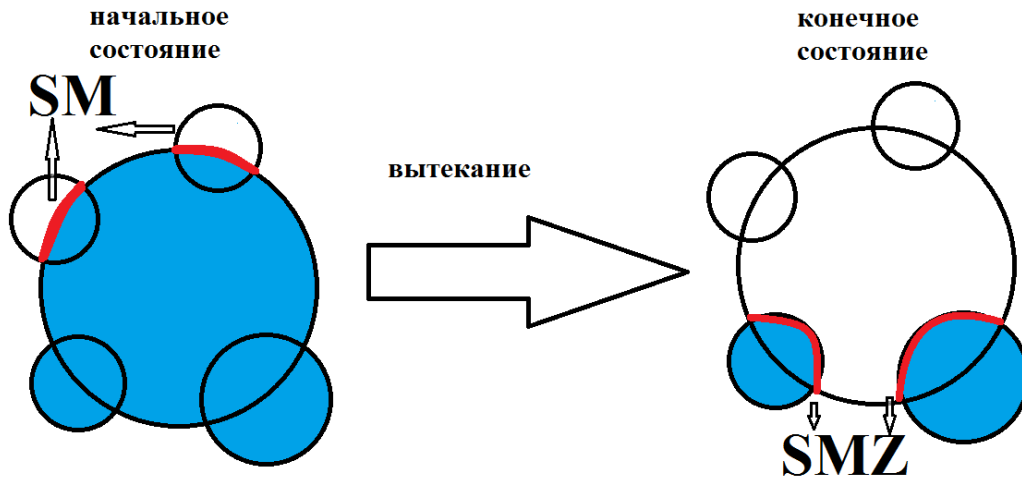
Вытекание жидкости из поры в такой среде при уменьшении избыточного давления можно рассматривать как результат опустошения поры, принадлежащей перколяционному кластеру пор разного размера, заполненных жидкостью.

Величина работы, затрачиваемой на вытекание жидкости из поры, складывается из работы, совершаемой системой для увеличения ее объема на величину объема поры при заданном давлении и изменения поверхностной энергии  $\Delta E$  жидкости в поре. В начальном состоянии поверхностная энергия жидкости в поре  $\Delta E_i$  состояла из энергии границы твердое тело - жидкость  $E_{isl}$  и поверхностной энергии границы жидкость - газ  $E_{ilg}$ , просуммированной по всем устьям, соединяющим рассматриваемую пору с окружающими пустыми. В конечном состоянии поверхностная энергия  $E_f$  состоит из энергии границы твердое тело - газ  $E_{fsg}$  и энергии границы жидкость - газ  $E_{flg}$ , появившейся в устьях горл, соединяющих рассматриваемую теперь уже пустую пору с окружающими ее заполненными порами. Запишем работу, затраченную на увеличение объема системы и изменение энергии поверхности, в виде разности энергий границы раздела в поре у поверхности каркаса и разности суммарной поверхностной энергии менисков в устьях всех горл, соединяющих пору с соседними порами в конечном и начальном состояниях после и до вытекания [51].

$$\delta A = pV + \Delta E \quad (25)$$

$$\Delta E = \Delta E_s + \Delta E_l \quad (26)$$

$$\Delta E_s = E_{fsg} - E_{isl}, \quad \Delta E_l = E_{flg} - E_{ill} \quad (27)$$



$$\delta A = pV - (S - SM - SMZ)d\sigma - \sigma(SM - SMZ)$$

$SM$  - сумма менисков рассматриваемой поры в заполненном состоянии

$SMZ$  - сумма менисков рассматриваемой поры в пустом состоянии

$p$  - давление, прикладываемое к системе

$V$  - объем рассматриваемой поры

$\sigma$  - поверхностная энергия

$d\sigma$  - энергия границы раздела сред

$S$  - площадь поверхности поры

Рассмотрим несколько возможных вариантов механизма по вытеканию жидкости из пористой среды и постараемся подобрать наиболее оптимальный вариант.

## 4.6 Алгоритм вытекания поры из центра системы

1. В ходе алгоритма рассматриваются только сферы с ненулевыми марками, то есть заполненные.
2. Среди сфер с ненулевыми марками выделяются сферы удовлетворяющие следующим условиям:
  - поре должно быть энергетически выгодно вытечь, то есть  $\exp(-\frac{A}{T}) < 0$ , где  $A$  - работа по заполнению поры жидкостью,  $T$  - температура окружающей среды.
  - кластер, которому принадлежит пора, должен иметь геометрические пути вытекания, то есть иметь элементы находящиеся на поверхности системы.
3. Поры, удовлетворяющие данным условиям, записываются в массив *outflow*.
4. Для каждой поры из массива *outflow* ищется расстояние до центра системы  $(\frac{L}{2}, \frac{L}{2}, \frac{L}{2})$ .
5. Пора с наименьшим расстоянием до центра вытекает. Вытекшей поре присваивается марка ноль.
6. Далее происходит переформирование кластеров и пересчет энергий пор соседей.
7. Алгоритм выполняется до тех пор пока длина массива *outflow* не становится равной нулю. После алгоритм переходит на следующую итерацию по давлению.

В случае механизма вытекания жидкости из случайной поры алгоритм работает так же, отличие состоит лишь в том, что вытекающая пора выбирается случайным образом из массива *outflow*.

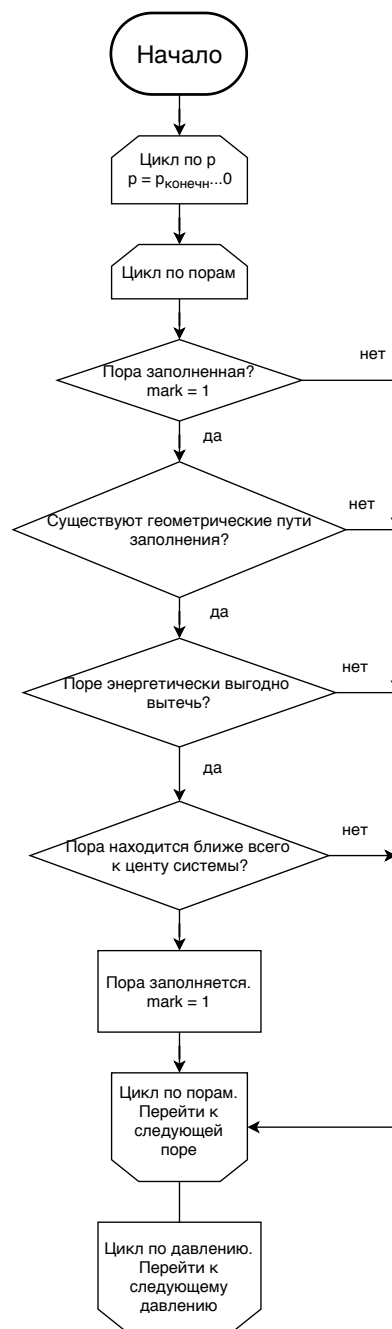


Рисунок 4.4 — Блок схема по алгоритму вытекания несмачивающей жидкости из пористой среды

## 4.7 Результаты моделирования

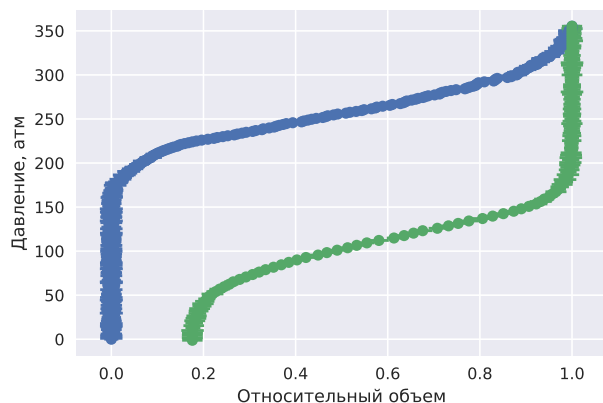


Рисунок 4.5 — Пористость - 0.32  
Доля невытекшей жидкости - 0.17

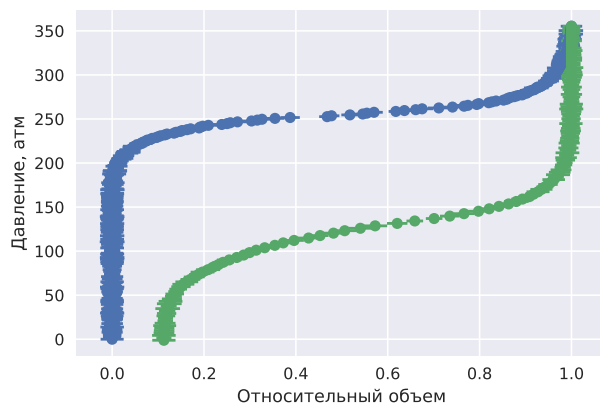


Рисунок 4.6 — Пористость - 0.44  
Доля невытекшей жидкости - 0.11

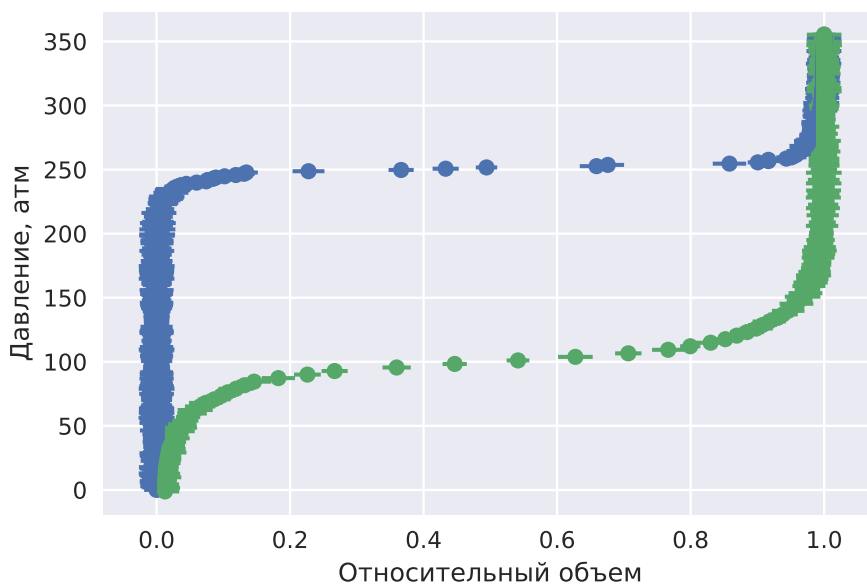


Рисунок 4.7 — Пористость - 0.62  
Доля невытекшей жидкости - 0.015

В случае использования механизма вытекания жидкости из центра системы возможно добиться практически полного вытекания. Доля невытекшей жидкости уменьшается по мере увеличения пористости системы. Это связано с ростом числа геометрических путей вытекания.

На рисунке 4.8 представлены результаты моделирования для различных механизмов вытекания жидкости из пористой среды. Синяя кривая вытекания отвечает за механизм случайного вытекания жидкости из поры, а зеленая - вытеканию из центра системы. Доля невытекшей жидкости в случае вытекания из центра системы составляет - 0.11, при случайном вытекании доля невытекшей жидкости равна - 0.21.

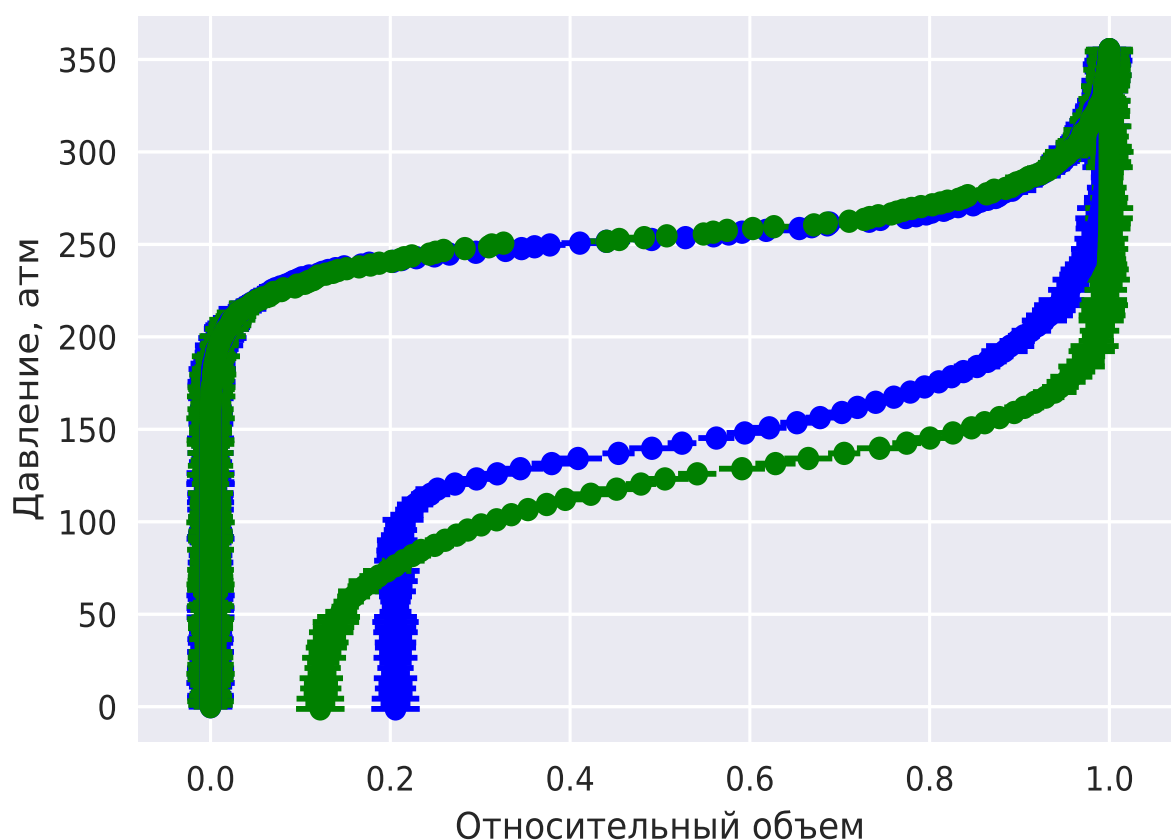
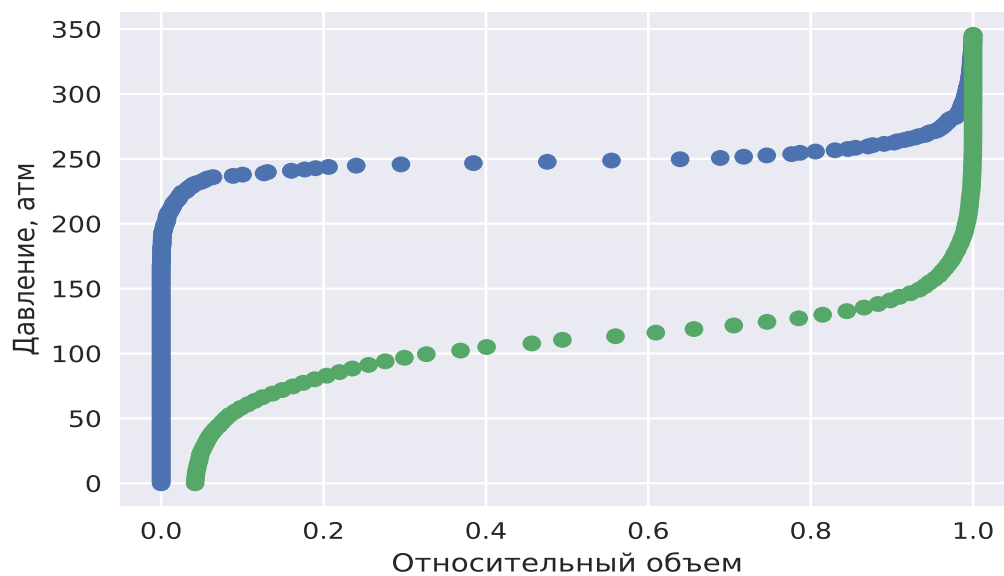


Рисунок 4.8 — Кривые заполнения и вытекания для различных механизмов вытекания жидкости из поры. Пористость - 0.44.

В случае вытекания жидкости из поры из центра системы доля невытекшей жидкости меньше чем в случае вытекания жидкости из случайной поры. Это связано с тем что при случайном вытекании жидкости из поры разрушение перколяционного кластера происходит значительно быстрее чем в случае вытекания из центра системы.



пористость - 0.54

Рисунок 4.9 — Кривые заполнения и вытекания для пористости - 0.54 системы

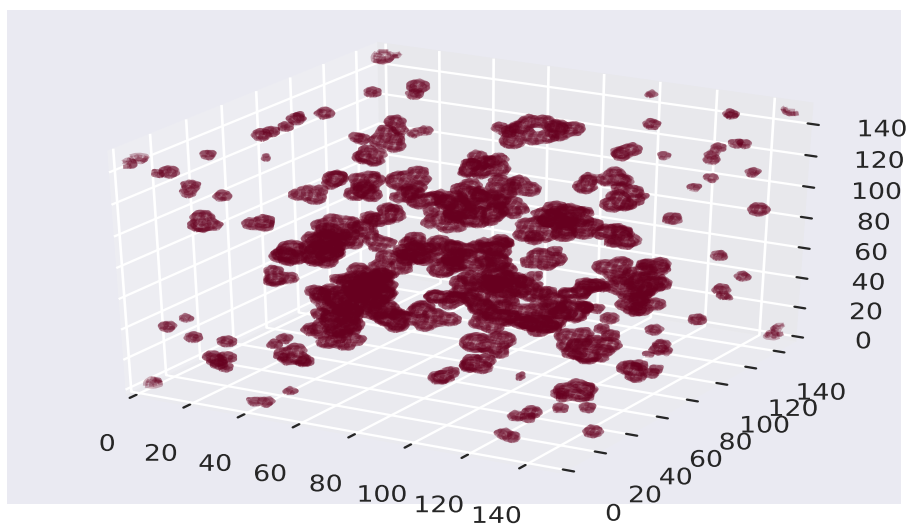


Рисунок 4.10 — Доля невытекшей жидкости - 0.041

На рисунке 4.10 продемонстрированы невытекшие поры. Можно заметить, что в основном невытекшие поры сосредоточены ближе к центру системы. Это может быть связано с тем, что данные поры были заблокированы вследствие разрушения перколяционного кластера.



## 5 Заключение

Предложен метод аналитического описания модели перекрывающихся сфер различных размеров для неупорядоченной пористой среды. В рамках данной модели были получены зависимости числа ближайших соседей от пористости системы и числа ближайших соседей приходящихся на пору.

Также в работе была рассмотрена математическая модель континуальной перколяции полидисперсных сфер. Разработана компьютерная программа, моделирующая монодисперсные и полидисперсные сферы, упакованные в трехмерном пространстве случайным образом. Было установлено, что увеличение ширины распределения и радиуса непроницаемого ядра максимизирует значение перколяционного порога.

В работе было проанализировано применение модели хаотично расположенных перекрывающихся сфер различных размеров для задачи заполнения - вытекания несмачивающей жидкости из пористой среды. Математическая модель заполнения системы жидкостью была верифицирована на экспериментальные данные. В ходе численного эксперимента по заполнению системы жидкостью было установлено, заполнение может осуществиться для энергетически доступной поры с радиусом находящимся в полном диапазоне гауссова распределения, что свидетельствует о том что заполнение системы происходит не по закону Лапласа. Так же в работе были рассмотрены различные механизмы вытекания жидкости из пористой среды. Наиболее оптимальным является механизм вытекания из центра системы. В случае использования механизмов вытекания по кратчайшему пути и вытекания случайной поры невозможно достичь полного вытекания жидкости из системы. Это может быть обусловлено разрушением перколяционного кластера и следствием отсутствия геометрических путей вытекания.

## Список литературы

- [1] Озерин, А. Н. Полимерные нанокомпозиты. Инженерная конструкция или структурированная коллоидная система? / А. Н. Озерин // Наука и техника: Нанотехнологии [Электронный журнал]. — 2011.
- [2] Алдошин, С. М. Полимерные нанокомпозиты — новое поколение полимерных материалов с повышенными эксплуатационными характеристиками / С. М. Алдошин, Э. Р. Бадамшина, Е. Н. Каблов // Сб. трудов. Междунар. форума по нанотехнологиям «Rusnanotech 08». М. : РОСНАНО. — 2008. — Т. 1. — С. 385-386.
- [3] Чвалвун, С. Н. Полимерные нанокомпозиты / С. Н. Чвалвун // Природа. [Электронный журнал]. — 2000. — Т. 7.
- [4] Сенюшкин, Н. С. Применение композиционных материалов в конструкции БПЛА / Н. С. Сенюшкин, Р. Р. Ямалиев, Л. Р. Ялчибаев // Молодой ученый. — 2011. — Т. 1, No 4. — С. 59-61.
- [5] Браутман, Л. Н. Применение композиционных материалов в технике Том 3 / Л. Н. Браутман. — М.: Машиностроение, 1978. — 511 с.
- [6] Шевченко, В. Г. Основы физики полимерных композиционных материалов / В. Г. Шевченко. — М.: МГУ, 2010. — 98 с.
- [7] Сираев Р.Р. Фильтрация жидкости в неоднородной пористой среде / Фундаментальные исследования. — 2013. — № 11-3. — С. 451-455.
- [8] In Dae Choi, Hyunmin Lee, Yoon-Bo Shin, and Donggeun Lee. A One-Step Continuous Synthesis of Carbon-Supported Pt Catalysts Using a Flame for the Preparation of the Fuel Electrode //Langmuir 2010, 26(13), 11212-11216
- [9] Scheuch G, Siekmeier R. Novel approaches to enhance pulmonary delivery of proteins and peptides. J Physiol Pharmacol 2007; 58 (Suppl 5): 615-625.
- [10] Williams H., Trask R., Bond I. A probabilistic approach for design and certification of self-healing advanced composite structures // Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers Part O: J. Risk and Reliability. 2011. Vol. 225. P. 435-449.

- [11] Flory, P.J.,Molecular size distribution in three dimensional polymers.//J. Am. Chem. Soc.- 1941.-63.- 3083.
- [12] Stockmayer, W.H.,Theory of molecular size distribution and gel formation in branched-chain polymers.//J. Chem. Phys.- 1943.- 11.- 45.
- [13] Broadbent, S.R.,Percolation processes. I. Crystals and mazes. / S.R.Broadbent and J.M.Hammersley // Proc. Camb. Philos. Soc.- 1957.- 53.-629.
- [14] Haan, S.W.,Series expansion in a continuum percolation problem. / S.W. Haan and R. Zwanzig // J. Phys. A.- 1977.- 10.- 1547.
- [15] Pike, G.E.,Percolation and conductivity: A computer study. / G.E. Pike and C.H. Seager // Phys. Rev.- 1974.- 10.- 1547.
- [16] Quintanilla, J.,Efficient measurement of the percolation threshold for fully penetrable disks. / J. Quintanilla, S. Torquato, and R.M. Ziff // J. Phys. A.- 2000.- 33.-399.
- [17] Rintoul, M.D.,Precise determination of the critical threshold and exponents in a three-dimensional continuum percolation model. / M.D. Rintoul and S. Torquato // J. Phys. A.- 1997.- 30.- 585.
- [18] Meester, R.,Nonuniversality and continuity of the critical covered volume fraction in continuum percolation. / R. Meester, R. Roy and A. Sarkar // J. Stat. Phys.- 1994.- 75.- 123.
- [19] Sahimi M.,Flow and Transport in Porous Media and Fractured Rock 2nd edition. // Wiley.- 2011.- 709.
- [20] Torelli, L.,hreedimensional branching-type models of flow through porous media. /L. Torelli and A.E. Scheidegger // J. Hydrol.- 1972.- 15.- 23 .
- [21] Larson, R.G.,Percolation theory of residual phases in porous media. / R.G. Larson, L.E. Scriven and H.T. Davis // Nature.- 1977.- 268.- 409.
- [22] de Gennes, P.G. Lois generales pour l'injections d'un fluide dans un milieu poreux aleatoire. / P.G. de Gennes and E. Guyon // J. Mech.- 1978.- 17.- 403,

- [23] Шкловский Б.И., Электронные свойства легированных полупроводников/Б.И. Шкловский, А.Л. Эфрос//Москва: Наука/- 1979.
- [24] Тарасевич Ю.Ю.  
*Перколяция: теория, приложения, алгоритмы.*  
М.: Едиториал УРСС, 2002.
- [25] Stockmayer, W. H. Theory of molecular size distribution and gel formation in branched polymers. II. General cross-linking / W. H. Stockmayer // J.Chem.Phys. — 1944. — Vol. 12. — P. 125-131.
- [26] Ксенофонтова О.И., Пористый кремний и его применение в биологии и медицине/О.И. Ксенофонтова, А.В. Васин, В.В. Егоров, А.В. Бобыль, Ф.Ю. Солдатенков, Е.И. Теруков, В.П. Улин, Н.В. Улин, О.И. Киселев //Журнал технической физики.-2014.-том 84.-вып. 1.
- [27] Borman V.D, Kinetics of the dispersion transition and nonergodicity of a system consisting of a disordered porous medium and a nonwetting liquid/ A.A. Belogorlov, V.A. Byrkin, V.N. Tronin//Physical Review E 88. - 2013
- [28] Johnson K.L., Surface Energy and the Contact of Elastic Solids/K. L. Johnson, K. Kendall, A. D. Roberts// Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical. - 1971.- Vol. 324, No. 1558, pp. 301-313.
- [29] Cundall P.A., A discrete numerical model for granular assemblies/P. A. Cundall, O. D. L. Strack//Geotechnique.-1979.-29.-47.
- [30] Wakao N., Heat and Mass Transfer in Packed Beds/N. Wakao, S. Kaguei//Gordon and Breach Sci. Pub., New York.-1982.
- [31] German R. M., Particle Packing Characteristics// Metal Powder Industries Federations: Princeton, NJ, New Jersey.-1989.
- [32] Zou R.P., Coordination Number of Ternary Mixtures of Spheres/R. P. Zou, X. Bian, D. Pinson, R. Y. Yang, A. B. Yu, P. Zulli//Part. Part. Syst. Charact. 20.-2003.-335-341
- [33] Bernal J.D., Packing of Spheres: Coordination of Randomly Packed Spheres/J. D. Bernal, J. Mason// Nature.-1960.-188.-910.

- [34] Suzuki M., Coordination number of a multi-component randomly packed bed of spheres with size distribution/M. Suzuki, T. Oshima//Powder Technol.- 1985.-44.-213.
- [35] Oger L., Properties of disordered sphere packings II. Electrical properties of mixtures of conducting and insulating spheres of different sizes/L. Oger, J. P. Troadec, D. Bideau, J. A. Dodds, M. J. Powell//Powder Technol.- 1986.- 46.- 121.
- [36] Школьников Е.И., Аналитическое уравнение для расчета распределения пор по размерам из адсорбционных данных/ Е.И.Школьников, Е.В. Сидорова//Доклады РАН. – 2007. – Т. 412, № 3. – С. 357–360.
- [37] Карнаухов А.П., Адсорбция. Текстура дисперсных и пористых материалов// Новосибирск: Наука.-1999. – 469 с.
- [38] Byrkin V.A., The Parameters of the Disordered Nanoporous Medium//Physics Procedia.-2015.-72.
- [39] Хейфец Л.И., Многофазные процессы в пористых средах/Л.И. Хейфец, А.В. Неймарк// Москва: Химия.- 1982.
- [40] Li M., Percolation connectivity, pore size, and gas apparent permeability: Network simulations and comparison to experimental data/ Li M., Tang Y.B., Bernabé Y., Zhao J.Z., Li X.F., Li T.// Journal of Geophysical Research: Solid Earth. - Volume 122, Issue 7, July 2017, Pages 4918-4930
- [41] Veyskarami M., A new insight into onset of inertial flow in porous media using network modeling with converging/diverging pores/ M Veyskarami, A. Hossein, H. H. Ghazanfari// Computational Geosciences.- February 2018, Volume 22, Issue 1, pp 329–346
- [42] Mahabadi, N., Jang, J., Fluid displacement patterns in porous media-3D pore-network modeling/ ICSMGE 2017 - 19th International Conference on Soil Mechanics and Geotechnical Engineering, 2017-September, c. 1201-1204
- [43] Ding, B., Li, C., Zhang, M., Ji, F., Dong, X., Effects of pore size distribution and coordination number on the prediction of filtration coefficients for

straining from percolation theory/ Chemical Engineering Science, 2015, 127, с. 40-51

- [44] Займан, Д. Модели беспорядка. Теоретическая физика однородно неупорядоченных систем / Д. Займан. — М.: Мир, 1982. — 591 с.
- [45] Эфрос, А. Л. Физика и геометрия беспорядка / Библиотека «Квант» , выпуск 19. / А. Л. Эфрос. — М.: Наука, 1982. — 265 с.
- [46] Johner, N. Transport exponent in a three-dimensional continuum tunneling-percolation model / N. Johner, C. Grimaldi, I. Balberg, P. Ryser // Physical Review B. — 2008. — Vol. 77, No 17. — P. 174204(11).
- [47] Бузмакова, М.М., Компьютерное моделирование континуальной перколяции сфер и эллипсоидов с проницаемыми оболочками//Изв. Саратов. ун-та. Нов. сер. Сер. Математика. Механика. Информатика.-2013.-Т. 12.-№ 2.-С. 48-56.
- [48] Гринчук, П. С. Экстремум поверхности перколяционного кластера / П. С. Гринчук, О. С. Рабинович // Журнал технической и экспериментальной физики. — 2003. — Vol. 123, No 2. — P. 341-350.
- [49] Москалев, П. В. Анализ структуры перколяционного кластера / П. В. Москалев // Журнал технической физики. — 2009. — Т. 79, No 6. — С. 1-7.
- [50] Борман В.Д. Корреляционные эффекты при заполнении жидкостью гидрофобных пористых сред / В.Д. Борман, А.А. Белогорлов, В.А. Быркин, Г.В. Лисичкин, В.Н. Тронин, В.И. Троян// ЖЭТФ.- 2011.- том 139.- вып. 3.- С. 446 - 463
- [51] Борман В.Д. Переход диспергирования и неэргодичность системы неупорядоченная нанопористая среда - несмачивающая жидкость / В.Д. Борман, А.А. Белогорлов, В.А. Быркин, В.Н. Тронин, В.И. Троян// ЖЭТФ.- 2013.- том 144.- вып. 6.- С. 1290 - 1318