

УДК 621.35.035

А.М. Чернюк, П. Ф. Буданов, Ю.С. Олійник, А.Г. Сіліна

Українська інженерно-педагогічна академія, Харків

МЕТОДИ МОДЕЛЮВАННЯ ПОРИСТИХ СЕРЕДОВИЩ, ЩО ПРОВОДЯТЬ

У статті проведений аналіз властивостей пористих середовищ, що проводять електричний струм. Висвітлені методи моделювання структурно-геометричних форм стохастичних пористих середовищ. Визначені основні геометричні параметри стохастичних структур, що проводять, які впливають на їх провідність. Запропонований до використання метод моделювання пористого середовища, заснований на теорії фрактальної геометрії.

Ключові слова: провідність, пористе середовище, фрактальна геометрія, електрофізичні параметри провідної стохастичної структури.

Вступ

На всіх етапах розвитку науки і техніки наукові досягнення ставали можливими здебільшого завдяки особливим властивостям тих чи інших матеріалів. Починаючи від армування глиняної цегли соломою і закінчуючи відкриттям особливих властивостей композитних конструкційних, провідникових і напівпровідникових матеріалів. У багатьох випадках властивості матеріалів, з одного боку, є визначальними для розробки новітніх технологій (графен, пористий кремній тощо), а з іншого – необхідність розвитку науково-технічного прогресу визначає розробку матеріалів з особливими властивостями або надання відомим матеріалами особливих властивостей [1].

Широке застосування в електротехніці та електроніці отримали провідні пористі матеріали починаючи від провідності пористого ґрунту як середовища розтікання струму в землі, рідинних пористих електродів паливних елементів, акумуляторних батарей і прилади електролізу та закінчуючи наноструктурованим пористим кремнієм напівпровідникових елементів [2 – 5].

Особливі властивості пористих провідникових матеріалів визначаються низкою факторів.

По-перше, дані матеріали мають багатофазну структуру. В обсязі пористої структури наявні як мінімум дві характерних фази (фаза основи і фаза пор). Залежно від ступеня заповнення порового простору і складу засобу, який заповнює речовини, кількість фаз може збільшуватися. Так, наприклад, у піску, просоченому природним електролітом, можна виділити як мінімум три характерні фази. Фазу основи (непровідні піщинки), фазу порожніх незаповнених пір (таку, що не проводить електричний струм) і фазу порового простору, заповнену електролітом, що має властивості іонної провідності. Провідні властивості багатофазної структури пористого матеріалу будуть залежати від властивостей

окремих фаз, їх питомого складу в загальній структурі матеріалу, геометричних характеристик побудови багатофазного пористого середовища, особливостей процесу перенесення електричного заряду і поляризації пористої структури тощо, що свідчить про складність опису процесів провідності в даному середовищі.

По-друге, пористий провідний матеріал на відміну від монолітного матеріалу має розвинену внутрішню поверхню, що значно збільшує площу контакту різних фаз, а значить збільшує інтенсивність процесу провідності в даних фазах. Так, найважливішою характеристикою швидкості електрохімічного процесу на пористому електроді є щільність струму і - величини електричного струму, що проходить через даний електрод, віднесена до одиниці поверхні електрода (тобто до одиниці поверхні контакту металу з розчином електроліту). Щільність струму, що проходить через пористий електрод, віднесена до одиниці габаритної поверхні електрода (тобто зовнішньої поверхні без урахування пористості або шорсткості), називається габаритною щільністю струму I . Найчастіше ступень збільшення реальної площі контакту провідних фаз за рахунок розвиненої внутрішньої поверхні пористого матеріалу характеризують так званим фактором шорсткості

$$\gamma = S / S_{\text{габ}}, \quad (1)$$

де S – справжня поверхня пористого електрода (загальна поверхня контакту фаз, на якій може проходити електрохімічна реакція, значно перевищує габаритні розміри електрода); $S_{\text{габ}}$ – габаритна поверхня електрода без урахування внутрішньої розвиненої структури.

По-третє, у провідних пористих багатофазних структурах процес протікання електричного струму часто супроводжується електрохімічними процесами взаємодії речовин окремих контактуючих фаз, процесами поляризації, що залежать від інтенсивності протікання електричного струму в них та інши-

ми супутніми процесами. Ці та інші особливості провідних пористих матеріалів та середовищ визначають складність теоретичного опису процесів провідності в них та супутніх електрохімічних процесів, процесів поляризації тощо.

Таким чином, стоїть актуальне науково-технічне завдання моделювання структури провідних пористих систем та процесів провідності в них.

Метою статті є проведення огляду можливих методів моделювання структури пористих середовищ, що проводять електричний струм та визначення особливих властивостей подібного роду структур.

Основний матеріал

Пористі структури мають найширшу різноманітність, яка визначається їх елементним, хімічним складом, будовою твердих структур основи, походженням пористості. Відповідно до різних видів класифікацій пористих структур в загальному вигляді можна виділити їх дві характерні групи: системи складання (корпускулярні структури) та системи віднімання (губчасті структури). Їх відмінність полягає в тому, що утворення перших відбувається складанням (спіканням, пресуванням тощо) великої кількості окремих як монолітних, так і тих, що мають первинну пористість, елементів, а розвиток структур віднімання може бути результатом топомічних перетворень твердих речовин, піролітичного їх розкладання, вилугування і розчинення компонентів вихідної системи, високотемпературних реакцій твердого тіла з газом, поверхневої та об'ємної ерозії. Також слід відзначити можливість формування пористих структур поєднанням методів віднімання та додавання спільно включаючи формування пористої структури в процесі росту і хімічних або біологічних перетворень.

У результаті формується загальний характер структури пористого тіла, що визначається в першу чергу його розмірно-геометричними факторами. За цією ознакою виділяють регулярні пористі структури з елементами, які правильно чергуються в об'ємі тіла, у вигляді окремих пір, що мають певні геометричні параметри (рис. 1. д,е,ж,з), або порожнин і каналів, що їх з'єднують і цілих характерних кластерів і стохастичні, утворені випадковим чином, що визначає неправильну форму пір і каналів (рис. 2. а,б,в,г). Останні переважають в реальних об'єктах. Для нерегулярних даних стохастичних систем характерний набір різних форм, розмірів, локалізацій пір і порових каналів.

Настільки складна випадкова конфігурація внутрішньої поверхні пористого тіла не може бути достовірно описана прямими геометричними методами, тому гостро стоїть питання про приведення неправильної структури пористого тіла до деякої структури з внутрішнім порядком, що має властиво-

сті подібності, що дозволить визначити основні параметри пористого тіла, значимі для рішення практичних завдань. З цього складаються моделі формування структурно-геометричних форм стохастичних провідних пористих середовищ. Метою опису структури пористих тіл є розробка способів синтезу пористих систем і способів управління процесами в них. При цьому моделювання структури пористих систем відбувається в умовах накладання певних обмежень, а вибір тієї чи іншої моделі для опису однієї і тієї ж пористої системи залежить не тільки від самої системи, але і від досліджуваного процесу.

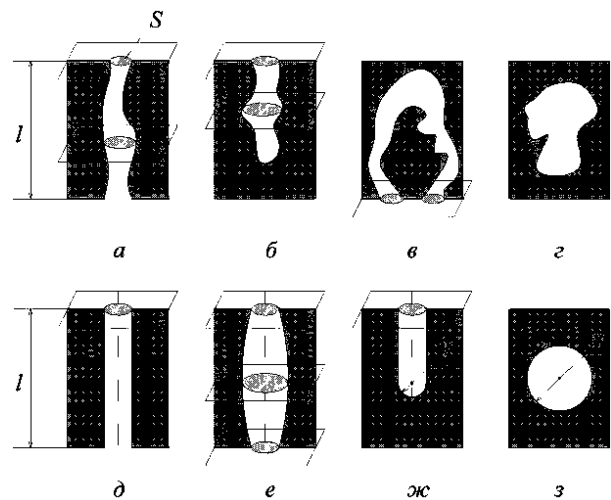


Рис. 1. Деякі характерні тип пір: а – відкрита наскрізна двостороння, б – відкрита тупикова, в – відкрита наскрізна одностороння, г – закрита, д – відкрита наскрізна циліндрична, е – відкрита наскрізна «бочкоподібна», ж – відкрита тупикова циліндрична, з – закрита куляста

Для регулярних пористих структур з геометричними формами внутрішнього простору близькими до правильних можна використовувати деякі представлені на рис. 2 моделі пористих систем.

Наприклад, модель напівзаповнених циліндрів з успіхом можна використовувати для визначення геометричних характеристик пористого кремнію, внутрішня структура (рис. 3 а) і основні геометричні параметри (рис. 3 б) якого представлені на рис. 3, структуру шаруватих однорідних і композитних матеріалів можливо змоделювати за допомогою моделі паралельних пластин, а корпускулярні пористі системи з допомогою моделі напівзаповнених сфер.

Такі способи моделювання відносяться до геометричного (фізичного) способу моделювання, при якому геометрична відповідність елементів структури і моделі є визначальною.

Виділяють 7 характерних моделей фізичного моделювання пористих систем [6], що відображають як корпускулярну будову пористих систем, так і губчасту, і ті, що поділяються на глобулярні і капілярні.

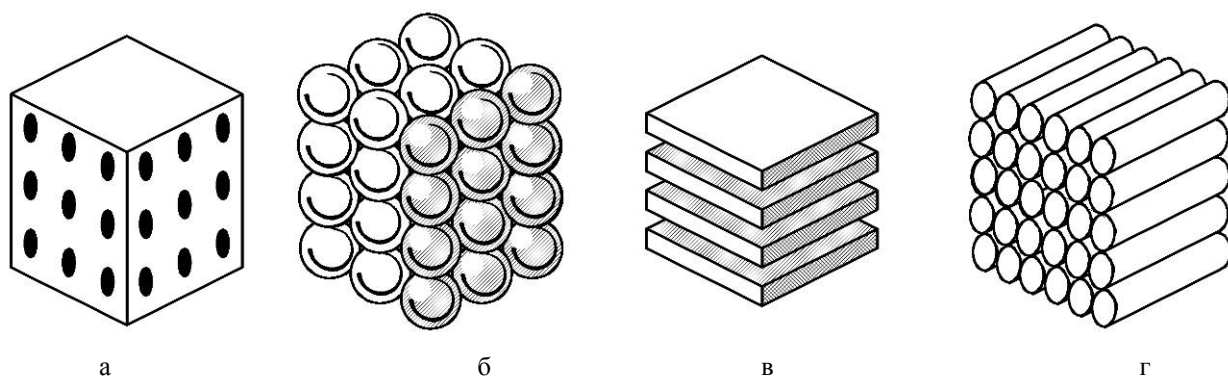


Рис. 2. Деякі моделі пористих систем

а – циліндричні капіляри, б – напівзапаковані сфери, в – паралельні пластини, г – напівзапаковані циліндри

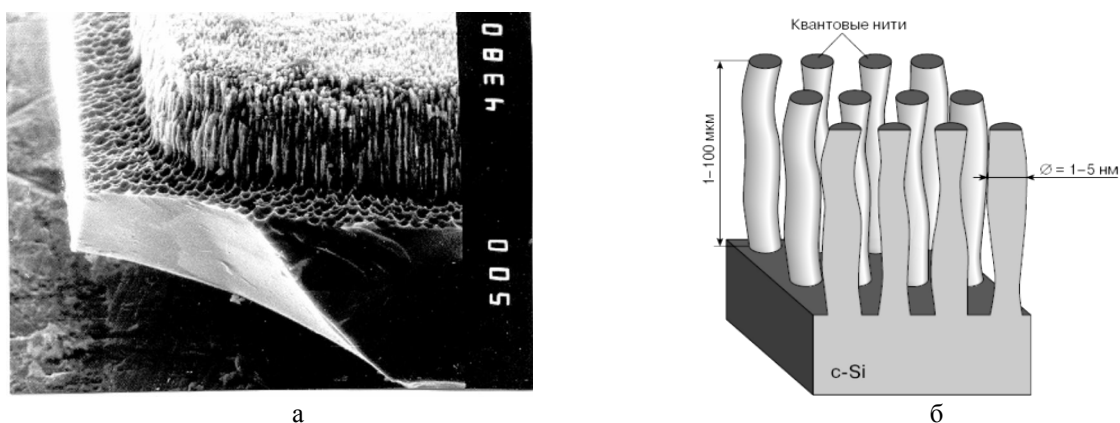


Рис. 3. Геометричні параметри і структура пористого кремнію

а - структура пористого кремнію, б - геометричні параметри структури пористого кремнію

У глобулярних моделях (рис. 2 б, в, г) основою скелета є поодинокі елементи геометричної форми, укладені певним чином, пори такої структури відображені в глобулярних моделях як порожнечі між елементами (глобулами), а щільність укладання глобул відображається коефіцієнтом їх упаковки, що залежить від форми глобул і способу їх пакування.

У капілярних моделях вільний об'єм представляється як сукупність капілярів різного перетину, протяжності та орієнтації в просторі. Найпростішою капілярною моделлю є губчаста модель циліндричними прямими капілярами, що не перетинаються (рис. 2 а). Така модель, однак, не враховує природних для реальних структур непрямолінійності та неоднаковості перерізу пір (гофрування), тому для уточнення моделі та обліку зазначених властивостей капілярів моделі останніх ускладнюються і можуть приймати різний вигляд (рис. 4) [7].

Ускладнена форма капілярів дещо уточнює модель, але не враховує поперечних зв'язків між капілярами, тому найбільш адекватними капілярними моделями пористих систем при фізичному моделюванні в даний час є решітчасті моделі з регулярною та випадковою топологією і розгалужені моделі. Слід зазначити, що у даних моделях в якості ребер решітки можуть прийматися як порові капіляри, так і ребра твердої основи пористої структури, що характерно,

наприклад, для структури рідинних пористих електродів, де тверда провідна фаза скелета займає значно менший обсяг, ніж фаза рідини або газу (рис. 5).

Основою чисельною характеристикою решітчастих моделей є координаційне число n , що характеризує число зв'язків у вузлі решітки. При цьому число n приймає значення від 2 для серійної моделі капіляра з пересіченими каналами до $n \rightarrow \infty$ для решітки з ідеальним зв'язком.

Фізичне моделювання пористих структур на основі максимально наближеного опису їх геометричних параметрів можливо лише для матеріалів, сформованих штучно, промисловими методами, коли заздалегідь відомі основні розміри часточок пористого середовища, еквівалентний радіус пір, відома технологія виготовлення матеріалу, а сам він складається з однотипних елементів однакової форми з геометричними розмірами одного порядку.

Фізичне моделювання пористих структур на основі максимально наближеного опису їх геометричних параметрів можливо лише для матеріалів, сформованих штучно, промисловими методами, коли заздалегідь відомі основні розміри часточок пористого середовища, еквівалентний радіус пір, відома технологія виготовлення матеріалу, а сам він складається з однотипних елементів однакової форми з геометричними розмірами одного порядку.

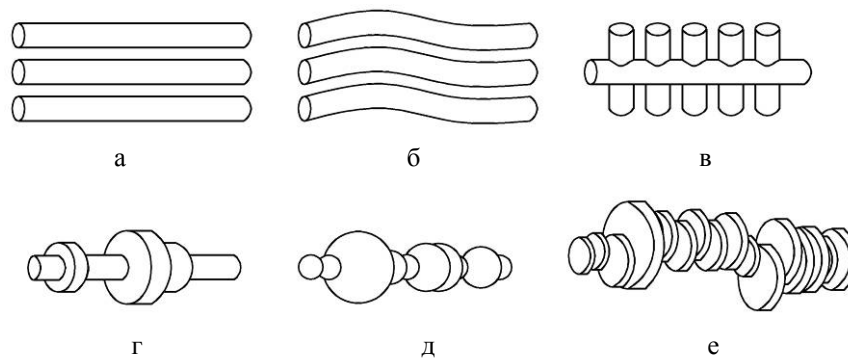


Рис. 4. Одномірні капілярні моделі пір: а – прямі циліндричні капіляри, б – звивисті капіляри, в – капіляр з тупиковими порами, г – серійна модель з прямих циліндричних порожнин, д – серійна модель зі сферичних порожнин, е – пора з дифузійним гофруванням

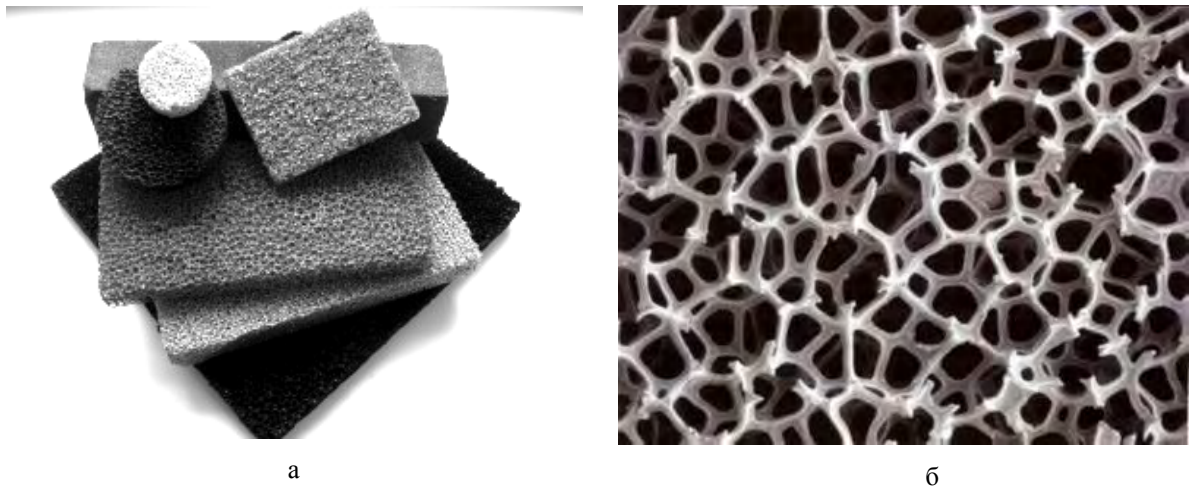


Рис. 5. Зовнішній вигляд (а) і внутрішня структура (б) пористого електрода

В інших випадках вплив випадкових факторів настільки ускладнює побудову достовірної фізичної моделі, що при вирішенні практичних завдань подібну пористу систему представляють деяким псевдо-гомогенним середовищем, що має певні властивості. Визначення даних властивостей можливо або експериментальним (апаратним) шляхом, або на підставі виявлення та аналізу усереднених показників, що відображають параметри внутрішньої структури матеріалу.

Математичне моделювання пористих структур на основі розглянутих вище моделей та їх різновидів проводиться з використанням математичного апарату теорії ймовірності, інтегральних та диференціальних функцій, на підставі теорії поля, з використанням основ теорії перколяції тощо.

В даний час при теоретичному описі неупорядкованих систем активно використовуються основи фрактальної теорії, що дозволяє отримати статистичні показники хаотичних природних і штучно неупорядкованих систем [8,9].

Важливою властивістю фрактальних систем є їх самоподібність. Це означає, що структура фрактала в одному масштабі подібна до його структури в

іншому, більшому масштабі, тобто, збільшивши в декілька разів будь-який елемент фрактальної структури, ми отримаємо елемент структури того ж фрактала. На цій підставі пористу структуру можна представити фрактальною структурою, схожою на «губку» Серпинського (рис. 6) чи на інші фрактальні структури різного числа ітерацій.

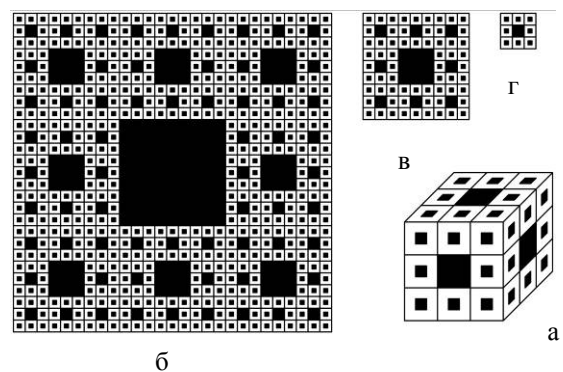


Рис. 6. Фрактальна пориста структура «губка» Серпинського: а – загальний вигляд фрактала «губки» Серпинського першої ітерації, б, в, г –фрактали третьої, другої і першої ітерації відповідно

Складніше йдуть справи з подібною параметризацією природних фракталів. Тут, як правило, відсутня точна самоподібність, замість точно геометричної самоподібності елементів фрактала спостерігається лише їх топологічна або статистична самоподібність, тобто самоафінність [10], тому параметр, що кількісно характеризує міру заповнення фрактальною більшістю простору вкладення (його фрактальна розмірність) обчислюється з урахуванням вище викладених особливостей. Крім того, глибина ієрархії масштабів завжди скінченна.

У результаті фрактального аналізу неупорядкованої структури можливо отримати її усереднені показники, що характеризують ступінь заповнення пористого простору, питомий вміст у ньому окремих фаз і величину площі взаємного контакту їх поверхонь. Отримані значення дозволяють виробляти практичні розрахунки електричних реакцій, процесів розтікання струму в пористому середовищі і розподілу потенціалу, електрохімічних реакцій і реакцій переносу речовини.

Висновки

1. Пористі провідні структури володіють особливими властивостями, що визначають їх перспективне застосування у всіх галузях електротехніки та електроніки. При цьому актуальним науково-технічним завданням є теоретичне визначення структурно-фазових характеристик пористих систем, що впливають на їх властивості провідності, поляризації, процеси перенесення речовини в електрохімічній реакції та інші електрофізичні властивості.

2. Ряд пористих структур можна змоделювати методами фізичного (геометричного) моделювання на основі відомих моделей, однак при придбанні системою стохастичного (випадкового) порядку методи фізичного моделювання стають непридатні через надзвичайно складну геометрію внутрішнього простору пористої структури.

3. Стохастичні системи мають пористі фрактальні властивості і опис даних структур можливий на основі апарату фрактальної геометрії і з застосуванням статистичних методів аналізу і теорії ймовірностей.

Список літератури

1. Удовицкий В.И. Пористые композитные покрытия / В.И. Удовицкий. – М.: Машиностроение, 1991. – 144 с.
2. Москвичев А.А. Закономерности массопереноса в пористом кадмиевом электроде никель - кадмиевых аккумуляторов: дис. канд. техн. наук: 02.00.04 / Александр Александрович Москвичев. – Н.Новгород, 2008. – 168 с.
3. Зимин С.П. Классификация электрических свойств пористого кремния / С.П. Зимин // Физика и техника полупроводников. – 2000. – Т. 34, вып. 3. – С. 359-363.
4. Электрохимические процессы в системах с пористыми матрицами / О.С. Ксенжек, Е.М. Шембель, Е.А. Калиновский, В.А. Шустов. – К.; Вища школа, 1983. – 219 с.
5. Багоцкий В.С. Топливные элементы. Современное состояние и основные научно-технические проблемы / В.С. Багоцкий, Н.В. Осетрова, А.М. Скундин // Электрохимия. – 2003. – Т. 39, № 9. – С. 102-1045.
6. Хейфиц Л.И. Многофазные процессы в пористых телах / Л.И. Хейфиц, А.В. Неймарк. – М.: Химия, 1982. – 320 с.
7. Плаченцов Т.Г. Порометрия / Т.Г. Плаченцов, С.Д. Колосенцев. – Ленинград: Химия, 1988. – 176 с.
8. Paterson L. Diffusion-limited aggregation and two-fluid displacements in porous media / L. Paterson // Phys. Rev. Lett. – 1984. – V. 52. – P. 1621-1624.
9. Иванова В.С. Синергетика и фракталы в материаловедении / В.С. Иванова. – М.: Наука, 1994. – 382 с.
10. Мандельброт Б. Фрактальная геометрия природы / Б. Мандельброт. – М.: ИКИ, 2002. – 656 с.

Надійшла до редколегії 19.03.2015

Рецензент: д-р техн. наук, проф. Г.І. Канюк, Українська інженерно-педагогічна академія, Харків.

МЕТОДЫ МОДЕЛИРОВАНИЯ ПРОВОДЯЩИХ ПОРИСТЫХ СРЕД

А.М. Чернюк, П.Ф. Буданов, Ю.С. Олейник, А.Г. Силина

В статье проведен анализ свойств проводящих пористых сред. Освещены методы моделирования структурно-геометрических форм стохастических пористых сред. Определены основные геометрические параметры стохастических проводящих структур, влияющие на их проводимость. Предложен к использованию метод моделирования проводящей пористой среды, основанный на теории фрактальной геометрии.

Ключевые слова: проводимость, пористая среда, фрактальная геометрия, электрофизические параметры проводящей стохастической структуры.

METHODS OF DESIGN OF CONDUCTING POROUS ENVIRONMENTS

A.M. Cherniyck, P.F. Budanov, Yu.S. Olijnyk, A.G. Silina

The analysis of properties of conducting porous environments is conducted in the article. The methods of design of structurally-geometrical forms of stochastic porous environments are lighted up. The basic geometrical parameters of stochastic conducting structures, influencing on their conductivity, are certain. The method of design of conducting porous environment, based on the theory of fractal geometry, is offered to the use.

Keywords: conductivity, porous environment, fractal geometry, electric parameters of conducting stochastic structure.