

ИССЛЕДОВАНИЕ ДИНАМИКИ ПЕРКОЛЯЦИОННОГО ПЕРЕХОДА ПРИ БЫСТРОМ СЖАТИИ СИСТЕМЫ НАНОПОРИСТОЕ ТЕЛО – НЕСМАЧИВАЮЩАЯ ЖИДКОСТЬ

В. Д. Борман^{a*}, А. А. Белогорлов^a, Г. В. Лисичкин^b, В. Н. Тронин^a, В. И. Троян^a

Московский инженерно-физический институт
115409, Москва, Россия

^bМосковский государственный университет им. М. В. Ломоносова
119992, Москва, Россия

Поступила в редакцию 20 июля 2007 г.,
после переработки 1 октября 2008 г.

Динамика заполнения нанопористого тела несмачивающей жидкостью при быстром сжатии исследована экспериментально и теоретически. Опыты проводились с системами «гидрофобное нанопористое тело Либерсорб 23 – вода, водный раствор CaCl_2 » при скорости сжатия $\dot{p} \geq 1 \cdot 10^4$ атм/с. Обнаружено, что процесс заполнения начинается и протекает при новом постоянном давлении, не зависящем от энергии сжатия и вязкости жидкости. Время заполнения и величина заполненного объема растут с увеличением энергии сжатия. Построена модель заполнения нанопористого тела несмачивающей жидкостью, в рамках которой с помощью функций распределения кластеров из доступных для заполнения и заполненных пор заполнение описывается как пространственно-неоднородный процесс. На основе предложенной системы кинетических уравнений для этих функций распределения показано, что при быстром сжатии процесс заполнения должен протекать при постоянном давлении p_c , которое определяется новым порогом заполнения $\theta_c = 0.28$ по доле доступных пор, величина которого выше перколяционного порога $\theta_{c0} = 0.18$. Величина θ_c является универсальной характеристикой пористых тел. В области значений $\theta_{c0} < \theta < \theta_c$ заполнение пористого тела не должно наблюдаться. Показано, что решение системы кинетических уравнений приводит к нелинейному отклику среды на внешнее воздействие (быстрое сжатие), состоящему в компенсации этого воздействия путем перетекания жидкости из кластеров заполненных пор конечного размера в бесконечный кластер доступных, но незаполненных пор. В результате такой компенсации процесс заполнения не зависит от вязкости жидкости. Оказалось, что все полученные экспериментальные данные количественно описываются в рамках предложенной модели.

PACS: 05.40.-a, 47.53.+n

1. ВВЕДЕНИЕ

При сжатии системы нанопористое тело – несмачивающая жидкость и достигении порогового давления p_{c0} жидкость заполняет поры пористого тела. Согласно современным представлениям, переход жидкости из объема в диспергированное состояние с нанометровым размером пор описывается как переход перколяционного типа [1]. Перколяционный тип пространственного распределения кластеров из заполненных жидкостью пор подтверждается эффектом «чертовой лестницы», состоящем в изменении сопротивления пористого тела (пористого стек-

ла) при заполнении его ртутью в окрестности порогового давления заполнения [2]. Перколяционный характер заполнения пористых тел подтверждается также эффектом «вязких пальцев» при вытеснении смачивающей жидкости из пор другой жидкостью [3]. При этом формируется неоднородный фронт заполнения пористого тела. Такой процесс типичен при заполнении макроскопических пористых тел смачивающими жидкостями. Пороговый характер заполнения был установлен для несмачивающих жидкостей и гранулированных пористых тел — цеолитов с размером пор $R = 0.3\text{--}1.4$ нм и силохромов ($R = 4\text{--}120$ нм) — при их заполнении несмачивающими жидкими металлами, для гидрофобизированных

*E-mail: vdborman@mephi.ru

гранулированных пористых тел с каркасом из оксида кремния ($R = 3\text{--}50$ нм) при заполнении водой, раствором этиленгликоля и растворами солей [4–20]. Размер гранул, исследованных в работах [4–20] составлял 1–100 мкм.

Для заполнения пор нанометрового размера несмачивающей жидкостью с поверхностной энергией $0.05\text{--}0.5$ Дж/м² требуется пороговое давление $p_{c0} = 10^2\text{--}10^3$ атм. При переходе жидкости из объема в диспергированное состояние в нанопористом теле с удельным объемом 1 см³/г поглощаемая и возвращаемая (аккумулированная) при вытекании жидкости энергия составляет 10–100 кДж/кг, что на порядок больше, чем для таких используемых в настоящее время материалов, как полимерные композиты, сплавы с эффектом памяти формы [21]. Это является основой для разработки устройств для поглощения и аккумуляции механической энергии. Впервые на такую возможность аккумуляции механической энергии обратил внимание Богомолов [22]. Отметим, что одного килограмма пористого тела достаточно для поглощения энергии тела массой 1 т, движущегося со скоростью 50 км/ч.

В более ранних работах заполнение пор пористого тела описывалось в приближении среднего поля как перколяционный переход в бесконечном пористом теле [1]. Заполненный при давлении p объем пор вычислялся как доля объема бесконечного кластера, состоящая из пор, радиус которых, в соответствии с давлением Лапласа, больше минимального радиуса пор, доступных для несмачивающей жидкости при данном давлении. Приближение среднего поля с использованием решетки Бете позволяет качественно описать зависимости заполненного объема от давления в окрестности порога p_{c0} лишь в предположении специального несимметричного распределения пор по размерам [1].

В отличие от фазового перехода второго рода, к которому относят перколяционный переход [2], для обсуждаемых систем наблюдается гистерезис заполнения–вытекания, а также явление невытекания (полного или частичного) несмачивающей жидкости из пористого тела при уменьшении до нуля избыточного давления [4, 5, 8, 20]. Отметим, что явление невытекания ограничивает применение системы для поглощения и аккумуляции энергии, а гистерезис определяет величины поглощенной и аккумуляированной (возвращаемой при вытекании жидкости) энергии [23].

В работах [8, 20] показано, что при медленном заполнении исследованных систем зависимость изме-

нения объема жидкости в пористом теле от давления, $\Delta V(p)$, в цикле заполнения–вытекания (гистерезис) и величина объема жидкости, оставшейся в порах, могут быть описаны в рамках теории перколяции, если учесть энергетический барьер $\delta A(R, p)$ флуктуационного заполнения–вытекания жидкости из поры радиуса R . Условие $\delta A(R, p) = 0$ для пористых тел с распределением пор по размерам позволяет установить давление, которое определяет доступность заполнения поры радиуса R в системе сообщающихся пор. Для пористых тел это условие обобщает соотношение Лапласа. При повышении давления растет число доступных для заполнения пор, а поры, окружающие данную, также могут стать доступными. Таким образом, в пористом теле образуется кластер доступных пор, который заполняется жидкостью.

Для исследованных в работах [8, 20] систем при медленном изменении давления заполнение пористого тела наблюдается в окрестности порога перколяции при такой доле $\theta(p)$ объема доступных пор, для которой выполняется неравенство $[\theta_{c0} - \theta(p)]/\theta_{c0} \ll \ll 10^{-4}\text{--}10^{-2}$, где θ_{c0} — порог перколяционного перехода ($\theta_{c0} = 0.18$ для трехмерных систем [24, 25]). Это означает, что при размере гранул пористого тела $L \sim (10^2\text{--}10^4)\bar{R}$, где \bar{R} — средний радиус пор в грануле ($\bar{R} \sim 1\text{--}10$ нм), корреляционная длина $\xi \approx \bar{R}/|\theta - \theta_{c0}|^\nu$, $\nu = 0.8$ [24, 25] становится сравнимой с размером гранулы L или превышает его ($\xi \geq L$). Это позволяет рассматривать заполнение гранулы пористого тела как однородный в пространстве гранулы процесс образования кластеров заполненных пор.

Если характерное время τ_p изменения давления много больше характерного гидродинамического времени τ_z безбарьерного ($\delta A(R, p) = 0$) заполнения кластеров доступных пор, то величина объема жидкости в пористом теле при данном давлении может быть вычислена, если известна функция распределения кластеров доступных пор по числу пор в них [20]. Заполнение сначала происходит с поверхности гранул, а затем в результате протекания жидкости через кластеры из заполненных пор в кластеры из доступных пор. Отметим, что во всех проведенных опытах [4–20] чувствительность измерения заполненного объема составляла $\delta\Delta V/\Delta V = 5\text{--}10\%$ и начальная стадия заполнения приповерхностного слоя гранулы не регистрировалась. Таким образом, заполнение гранул пористого тела несмачивающей жидкостью при $\tau_p \gg \tau_z$ можно описывать как процесс заполнения кластеров доступных пор. При этом, в силу малого объема гранул, простран-

ственную неоднородность формирования кластеров доступных пор можно не учитывать.

При быстром сжатии со скоростью роста давления $\dot{p} = 10^4\text{--}10^5$ атм/с, как показано в работах [26, 27], для систем «гранулированное пористое тело силехром СХ 1.5–сплав Вуда» и «гидрофобизированное гранулированное пористое тело Fluka 100–вода» было обнаружено, что заполнение происходит за перколяционным порогом при давлении, значительно превышающем пороговое давление p_{c0} . Так, для первой системы величина порогового давления составила $p_0 = 1.6p_{c0}$ [27], а для второй — $p_0 = 2p_{c0}$ [26]. При заполнении наблюдаются также нерегулярные осцилляции давления [27]. Из этого следует, что при уменьшении характерного времени сжатия системы изменяется механизм заполнения пористого тела. Однако на сегодня механизм заполнения пористого тела при быстром сжатии остается невыясненным.

Выявление закономерностей заполнения нанопористого тела несмачивающей жидкостью при быстром сжатии представляет фундаментальный интерес для понимания динамики перколяционного перехода и практический интерес в целях разработки устройств для поглощения ударных воздействий.

В настоящей работе (разд. 2) на примере систем, состоящих из гидрофобного гранулированного нанопористого тела Либерсорб 23 (L23) и воды или водного раствора CaCl_2 , экспериментально исследован процесс заполнения–вытекания при скорости сжатия $\dot{p} \geq 1 \cdot 10^4$ атм/с, когда характерное время τ_p роста давления меньше, чем характерное время τ_z безбарьерного гидродинамического заполнения кластеров доступных пор. Установлены новые закономерности порогового заполнения при быстром сжатии, существенно отличающие процесс заполнения в этом случае от процесса заполнения нанопористого тела при медленном изменении давления.

Можно ожидать, что при увеличении скорости сжатия и уменьшении времени τ_p по сравнению с временем τ_z растет доля доступных пор и система «забрасывается» за порог перколяции. При этом в каждой грануле формируется «бесконечный» кластер из доступных пор и доля этих пор растет, так что среда пор в грануле становится практически однородной. Поэтому при уменьшении отношения τ_p/τ_z заполнение должно происходить в соответствии с законом Дарси [28] при возрастающем давлении, а время заполнения пористого тела должно уменьшаться. Однако для исследованных систем было обнаружено, что давление заполнения p_0 не зависит в

пределах погрешности измерений от энергии сжатия и, следовательно, от времени роста давления. В течение времени заполнения пористого тела новое значение порогового давления p_0 остается постоянным, а заполненный объем определяется не долей доступных пор, а величиной энергии сжатия. При $p < p_0$ пористое тело не заполняется. Таким образом, для исследованных систем установлено, что при импульсном сжатии возникает пороговое давление заполнения p_0 , которое больше давления перколяционного перехода p_{c0} , наблюдаемого при $\tau_p \gg \tau_z$. Установлено также, что для исследованных систем площадь петли гистерезиса заполнения–вытекания при быстром сжатии больше, чем при $\tau_p \gg \tau_z$. Это свидетельствует о возникновении дополнительного механизма диссипации. Естественно было связывать эту дополнительную диссипацию с течением вязкой жидкости в пористом теле. Однако обнаружено, что для исследованных систем экспериментальные зависимости давления и объема от времени не изменяются в пределах погрешности измерений при изменении коэффициента вязкости жидкости более чем в пять раз. Таким образом, установлено, что для исследованных систем скорость заполнения гранул гидрофобного нанопористого тела не зависит от вязкости жидкости.

В разд. 3 построена модель, описывающая динамику заполнения гранулированного пористого тела. При этом считается, что заполнение гранул происходит независимо друг от друга и в каждой из них формируется зависящее от давления распределение кластеров доступных пор. При быстром сжатии заполнение происходит при давлении $p_0 > p_{c0}$. Для исследованных систем $p_0 \approx 1.2p_{c0}$, и доступными для заполнения становятся более 70 % всех пор.

Оценки показывают, что в случае быстрого сжатия процесс заполнения гранулы пористого тела происходит при доле доступных пор $\theta_0 = 0.28$, превышающей перколяционный порог $\theta_{c0} = 0.18$. В этом случае пористое тело находится за перколяционным порогом по доступным порам, в каждой его грануле возникает бесконечный кластер доступных пор (размер кластера — одна гранула) и окружающие его кластеры доступных пор меньшего размера. При этом в кластерах конечного размера содержится около 20 % всех пор в пористом теле, а в бесконечном кластере — около 80 % всех доступных пор. Поэтому процесс заполнения гранулы пористого тела при быстром сжатии ниже описан как происходящий одновременно во всем пространстве пор гранулы быстрый процесс заполнения жидкостью кластеров доступных пор конечного размера

и последующего медленного перетекания жидкости из них в разрастающийся бесконечный кластер доступных пор. Очевидно, что в этом случае фронт заполнения на временах перетекания жидкости в бесконечный кластер не возникает.

Заполнение гранулы пористого тела при соотношении времен $\tau_p > \tau_z$ и $\tau_p < \tau_z$ описано как процесс перетекания жидкости из кластера заполненных пор в кластер доступных пор, а при $\tau_p < \tau_z$ — как перетекание жидкости из кластера заполненных пор конечного размера в бесконечный кластер доступных пор. Построенная система кинетических уравнений для не зависящих от координат функций распределения кластеров доступных и заполненных пор, описывающая эти процессы, решена для случаев медленного и быстрого заполнения.

В случае медленного заполнения новым результатом является расходимость характерного времени τ_V заполнения пор гранулы на пороге перколяции θ_{c0} по доступным порам (критическое замедление). В случае быстрого заполнения из решения системы кинетических уравнений следует, что процесс заполнения должен протекать при постоянном давлении p_0 . При $p < p_0$ заполнение не должно наблюдаться. Величина давления p_0 и характерное время τ_V определяются характерным временем роста давления в окрестности нового значения порога заполнения θ_c , величина которого выше известного перколяционного порога. Величина θ_c является универсальной характеристикой для пористых тел, а соответствующее этой величине давление $p_c < p_0$ определяется распределением пор по размерам и поверхностными энергиями жидкости и границы раздела между жидкостью и пористым телом.

Решение системы кинетических уравнений приводит к другому новому результату — нелинейному отклику среды на внешнее воздействие, состоящему в компенсации этого воздействия за счет перетекания жидкости из кластеров заполненных пор конечного размера в бесконечный кластер доступных, но незаполненных пор. В результате такой компенсации процесс заполнения не должен зависеть от вязкости жидкости. При этом заполнение должно сопровождаться осцилляциями давления и меньшими по относительной величине осцилляциями объема.

Полученные зависимости давления и объема при быстром сжатии от времени, а также зависимости p_0 , максимального заполненного объема и полного времени заполнения от энергии сжатия описывают полученные экспериментальные данные для исследованных систем L23 + H₂O и L23 + CaCl₂ (разд. 4). В этом же разделе обсуждаются пределы примени-

мости предложенной модели динамики заполнения нанопористых тел.

2. МЕТОДИКА И РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

В опытах исследовалась динамика заполнения гранулированного нанопористого тела Либерсорб 23 (L23) со средним радиусом пор $\bar{R} \approx 6.5$ нм водой и водными растворами CaCl₂. Это пористое тело представляет собой силикагель КСК-Г с материалом каркаса SiO₂, поверхность которого подвергалась химическому модифицированию по методике, изложенной в книге [29], для придания поверхности гидрофобных свойств. Удельная поверхность L23 составляет примерно 200 м²/г, удельный объем — 0.56 см³/г и средний размер гранул порошка пористого тела — 10 мкм. Образец пористого тела массой 2–10 г помещался в прозрачном (проницаемом) для жидкости контейнере в камеру высокого давления объемом ~ 60 см³. Камера заполнялась жидкостью — водой или водным раствором CaCl₂ (25 % по массе). Через уплотнение в крышке камеры вставлялся подвижный шток длиной 180 мм и диаметром 10 мм.

В опытах по заполнению нанопористых тел при быстром сжатии системы «жидкость–пористое тело» использовался экспериментальный стенд, схема которого приведена на рис. 1. Нижняя плита 1 стойками 2 скреплена с верхней плитой 3. По стальным тросам 4 свободно скользит груз 5 массой 10 кг. К плите 1 крепится тензометрический датчик силы 6, на который установлена камера высокого давления 7, заполненная жидкостью и пористым телом. Датчик позволял измерять силу от 10 до 10⁴ Н с погрешностью менее 5 % при значении силы более 100 Н. С помощью стальной пластины 9 шток камеры 8 жестко связан со штоком датчика перемещений 10. При ударе груза 5 шток 8 входит в камеру 7, что приводит к увеличению давления в системе. Датчик 10 регистрирует перемещение штока 8 при ударе до 14.0 см и при площади штока $S \approx 0.8$ см² изменение объема системы (ΔV) до 11 см³ с погрешностью не более 5 %. При этом датчик 6 измеряет силу F , с которой груз действует на шток и, следовательно, давление в камере ($p = F/S$). Частотный диапазон измерений датчиков силы и перемещения с постоянной чувствительностью ограничен частотой 5 кГц. Сигналы с датчиков через АЦП регистрируются и обрабатываются с помощью компьютера. Скорость увеличения давления в опытах составля-

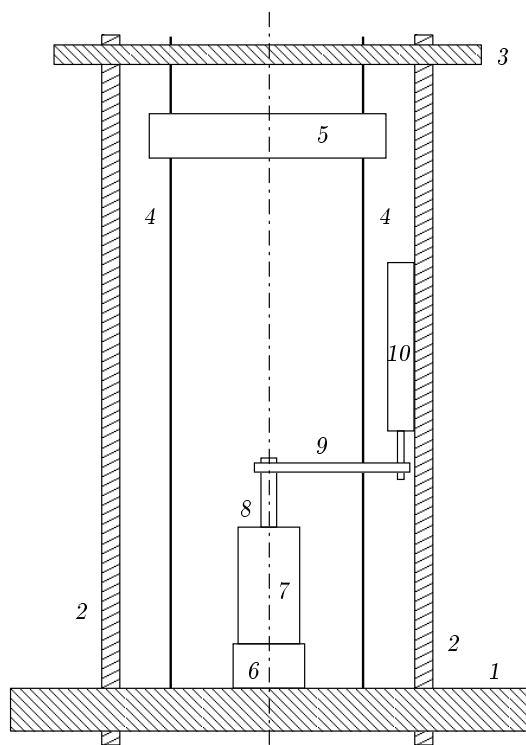


Рис. 1. Схема стэнда для исследования динамики заполнения нанопористых тел несмачивающей жидкостью

ла $\dot{p} = (1-8) \cdot 10^4$ атм/с. Величина энергии E удара изменялась от 20 до 100 Дж.

Для сравнения исследовался также процесс заполнения пористого тела L23 водой (L23 + H₂O) и 25-процентным водным раствором CaCl₂ (L23 + CaCl₂) при малой скорости роста давления, $\dot{p} \leq 1$ атм/с. Для этого использовался стэнд, описанный в работе [20] и позволявший медленно увеличивать давление и измерять изменение объема системы, т.е. объем жидкости, заполняющей пористое тело при фиксированном давлении. В дополнительных опытах при заполнении камеры жидкостью без пористого тела определялись суммарные сжимаемости камеры и жидкости, равные $\chi = (4.5 \pm 0.4) \cdot 10^{-3}$ см³/атм для воды и $\chi = (3.1 \pm 0.3) \cdot 10^{-3}$ см³/атм для раствора соли CaCl₂, а также сжимаемость незаполненного пористого тела, равная $\chi = (1.8 \pm 0.2) \cdot 10^{-3}$ см³/атм. Повторяемость процесса заполнения-вытекания из пористого тела раствора CaCl₂ свидетельствовала об отсутствии сегрегации соли в порах L23.

На рис. 2 приведены зависимости от времени давления в камере, заполненной лишь жидкостью — водным раствором CaCl₂ (объем жидко-

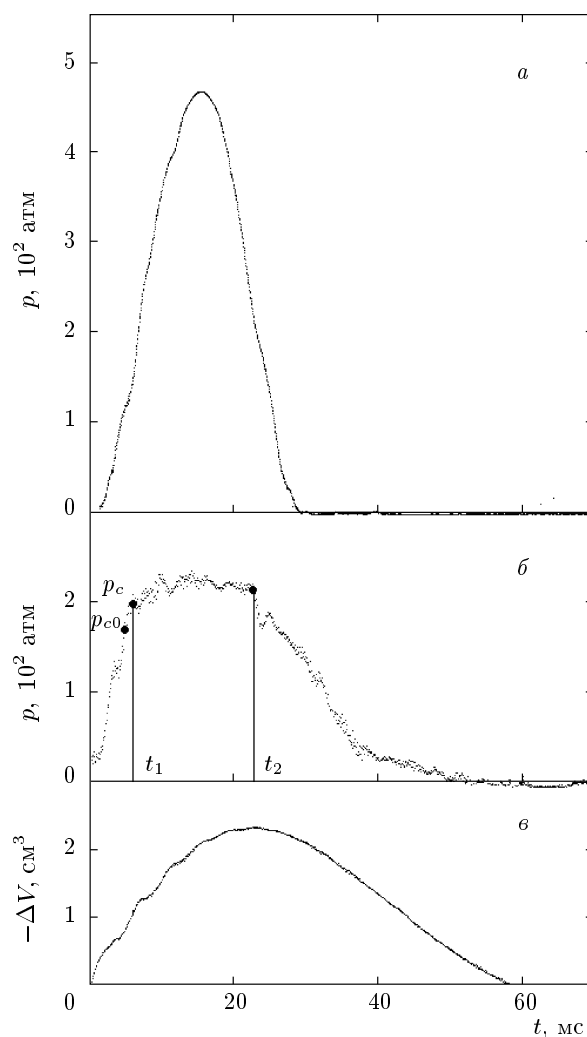


Рис. 2. Временные зависимости давления в камере, заполненной раствором CaCl₂ (25 %) без пористого тела (а), с пористым телом (б), и величины уменьшения объема системы L23 + CaCl₂ (в)

сти 60 см³), а также давления и объема при заполнении камеры водным раствором CaCl₂ (объем жидкости 55 см³) и пористым телом L23 массой $m = 4$ г. Эти зависимости получены при энергии удара $E = 40 \pm 2$ Дж. Для исследованных в настоящей работе систем L23 + H₂O и L23 + CaCl₂ при скорости роста давления $\dot{p} > 1 \cdot 10^4$ атм/с наблюдаются нерегулярные осцилляции давления, которые были обнаружены в системе «жидкий сплав Вуда-силохром CX-1.5» [27]. Отметим, что амплитуда предсказанных в работе [27] нерегулярных осцилляций объема в исследованных в настоящей работе системах существенно меньше, чем осцилляции давления. Из рис. 2а и 2б следует, что по сравнению

с упругим сжатием камеры с жидкостью в системе «пористое тело–жидкость» рост давления ограничен средним по нерегулярным осцилляциям значением давления $p_0 = 205 \pm 10$ атм. Для сравнения на рис. 2б приведено значение давления $p_{c0} = 180$ атм порога заполнения пор L23 раствором CaCl_2 при малой скорости роста давления $\dot{p} \leq 1$ атм/с. Для системы L23 + H_2O пороговые значения давлений равны $p_{c0} = 150 \pm 8$ атм, $p_0 = 180 \pm 9$ атм. Величина p_{c0} определена как давление, при котором сжимаемость системы «жидкость–пористое тело» при заполнении пор максимальна. Характерное время возрастания давления от p_{c0} до p_0 составляет $t_1 = 2$ мс, что соответствует скорости роста давления $\dot{p} \approx 4 \cdot 10^4$ атм/с. Видно, что при $\dot{p} > 1 \cdot 10^4$ атм/с уменьшение объема системы происходит при давлении p_0 , большем давления p_{c0} перколяционного перехода [8, 20] при медленном заполнении. Длительность процесса сжатия системы определяется временем t_2 достижения максимального уменьшения объема и равным 23 мс. В интервале времени от нуля до t_1 уменьшение объема системы составляет $-\Delta V = 1.10 \pm 0.05$ см³ и в пределах погрешности измерений равно уменьшению объема $-\Delta V = 1.00 \pm 0.05$ см³, обусловленного сжимаемостью камеры, жидкости и пористого тела. В интервале времени t_1-t_2 величина p_0 среднего по осцилляциям давления постоянна, и поэтому наблюдаемое изменение объема (рис. 2в) связано не со сжимаемостью камеры и системы, а с заполнением пор пористого тела. Таким образом, заполнение пор начинается при давлении p_0 , большем давления перколяционного перехода, величина максимального заполнения (изменения объема системы) достигается в момент времени t_2 , и все заполнение протекает при постоянном среднем по осцилляциям давлении p_0 . Величина максимального заполнения при $t = t_2$ равна $\Delta V_m = 1.20 \pm 0.05$ см³, что меньше, чем объем $V_{por} = 2.3$ см³ пор образца, т.е. при энергии удара $E = 40$ Дж не происходит заполнения всех доступных для жидкости пор образца массой $m = 4$ г. Оценки показывают, что работа сжатия ($E_{el} = 42 \pm 2$ Дж) в интервале времени от нуля до t_2 совпадает с энергией удара $E = 40 \pm 2$ Дж в пределах погрешности измерений. На временах $t > t_2$ увеличение объема системы и камеры связано со снятием упругих напряжений и вытеканием жидкости из пор пористого тела. Зависимости, аналогичные приведенным на рис. 2, наблюдаются также и для системы L23 + H_2O .

Проведенные измерения позволяют определить зависимости давления p_0 заполнения пор, максимального заполненного объема пор $\Delta V_m = \Delta V(t_2) -$

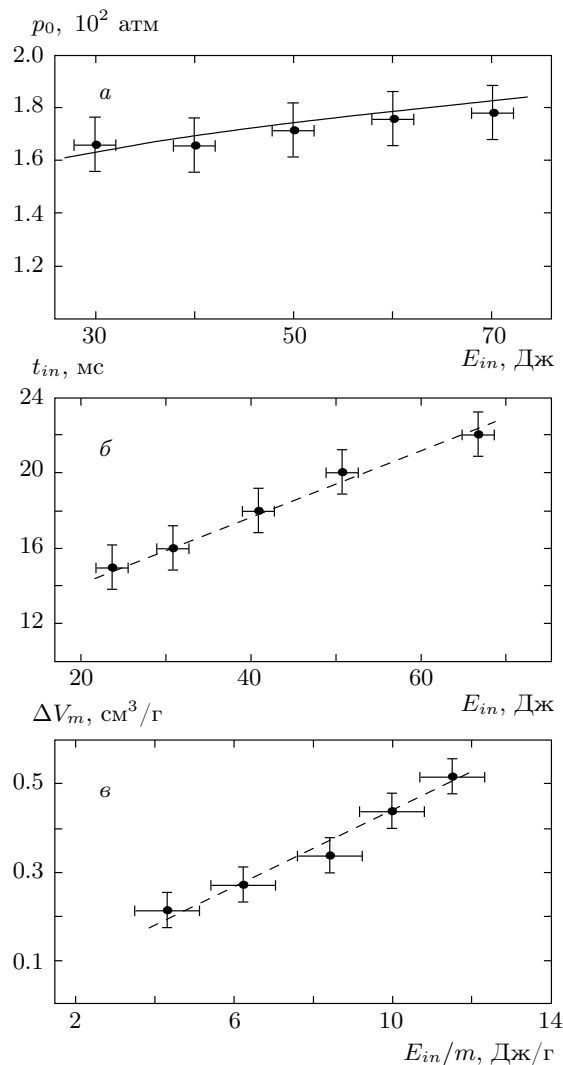


Рис. 3. Зависимости давления (а) и времени (б), заполнения пор от энергии заполнения, а также максимального удельного заполненного объема пор от удельной энергии заполнения для системы L23 + H_2O . Сплошная линия соответствует зависимости (61), штриховые — (55), (56), см. ниже

$-\Delta V(t_1)$ и времени заполнения $t_{in} = t_2 - t_1$ при быстром сжатии системы от энергии заполнения $E_{in} = E - E_{el}$, где E_{el} — часть энергии удара, которая затрачивается на упругое сжатие системы «жидкость–пористое тело» и увеличение объема камеры, $E_{el} = (\chi_1 + \chi_2 + \chi_3)p_0^2/2$. Поскольку величина p_0 не зависит от энергии удара (рис. 3а), величина E_{el} в пределах погрешности измерений постоянна. Из рис. 3а следует, что для системы L23 + H_2O — давление заполнения p_0 в пределах погрешности измерений не зависит от энергии в диапа-

зоне $E_{in} = 30\text{--}80$ Дж. Однако при увеличении энергии имеет место тенденция роста p_0 . Зависимости времени заполнения пористого тела и величины максимального заполненного объема пор ΔV_m от удельной энергии заполнения в пределах погрешности измерений близки к линейным (рис. 3б,в). Зависимость $\Delta V_m(E_{in})$ построена от удельной энергии заполнения, равной E_{in}/m . Величина возможного максимального заполненного объема ограничена удельным объемом пор и пропорциональна массе пористого тела. Возможная максимальная поглощенная энергия при заполнении также пропорциональна массе пористого тела. Для L23 удельный объем пор равен $0.56 \text{ см}^3/\text{г}$. Зависимость $\Delta V_m(E_{in}/m)$ ограничена этим объемом, который соответствует максимальной удельной энергии заполнения $12 \text{ Дж}/\text{г}$. Аналогичные зависимости наблюдаются и для системы L23 + CaCl₂.

Из полученных зависимостей $\Delta V_m(E_{in})$ и $t_{in}(E_{in})$ следует, что средний по времени заполнения полный поток (расход) J жидкости, заполняющей поры, не зависит от энергии. Действительно, максимальный объем заполнения при энергии заполнения E_{in} может быть определен как

$$\Delta V_m = \int_0^{t_{in}} J(t) dt = \bar{J} t_{in}.$$

При $\Delta V_m \propto E_{in}$ и $t_{in} \propto E_{in}$ величина $\bar{J}(E) = \text{const}$. Этот же результат следует из соотношения для энергии заполнения

$$E_{in} = \int_0^{t_{in}} p(t) J(t) dt.$$

При $p(t) = \text{const} = p_0$ величина $E_{in} = p_0 \bar{J} t_{in}$ и средний поток \bar{J} в пределах погрешности измерений либо слабо, либо вообще не зависит от энергии. Как следует из рис. 2в, зависимость объема $\Delta V(t)$ в пределах погрешности измерений отклоняется от линейной лишь в окрестности времени максимального заполнения t_2 . Поэтому за исключением этой окрестности величина потока не зависит от времени, $J(t) = \text{const}$. Таким образом, для исследованных систем давление, при котором происходит заполнение нанопор неупорядоченного пористого тела, и средний поток жидкости в порах при быстром сжатии системы, когда $\dot{p} > 1 \cdot 10^4 \text{ атм}/\text{с}$, слабо либо вообще не зависят от энергии удара и, по-видимому, определяются лишь свойствами системы.

На рис. 4 приведены зависимости давления от изменения объема для системы L23 + H₂O при различ-

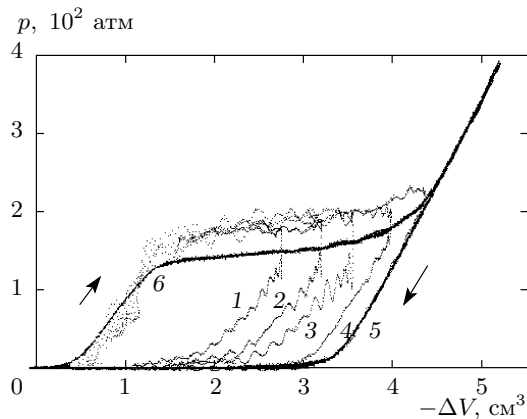


Рис. 4. Гистерезис заполнения–вытекания для системы L23 + H₂O при различных энергиях ударного воздействия: 1 — $E = 30$ Дж; 2 — $E = 50$ Дж; 3 — $E = 60$ Дж; 4 — $E = 70$ Дж; 5 — $E = 80$ Дж; кривая 6 — гистерезис в случае квазистатического заполнения–вытекания

ных энергиях удара. Эти зависимости построены в результате компьютерной обработки измеренных зависимостей $p(t)$ и $\Delta V(t)$. Они позволяют проанализировать особенности преобразования механической энергии удара при заполнении–вытекании несмачивающей жидкости из пор пористого тела. Для сравнения на рис. 4 приведена зависимость $p(\Delta V)$ для этой же системы, полученная при $\dot{p} < 1 \text{ атм}/\text{с}$ (кривая 6). В этих условиях начальный рост давления при упругом сжатии системы и малом изменении объема в окрестности давления $p_{c0} = 150 \pm 10 \text{ атм}$ сменяется уменьшением объема при заполнении жидкостью пор при малом ($\Delta p/p_{c0} \approx 5\%$) изменении давления.

Дальнейший рост давления связан с упругой деформацией камеры, жидкости и пористого тела заполненного жидкостью. При выходе штока из камеры объем системы увеличивается, а давление уменьшается за счет вытекания несмачивающей жидкости из пор и снятия упругих напряжений. Зависимости $p(\Delta V)$ на рис. 4 образуют петли гистерезиса, площадь которых определяет величину поглощенной энергии удара. Видно, что увеличение энергии удара приводит к увеличению объема жидкости вошедшей в поры пористого тела. Из рис. 4 следует, что при различных энергиях удара заполнение происходит при давлении $p_0 = 180 \pm 10 \text{ атм}$. Давление заполнения при медленном сжатии, $\dot{p} \leq 1 \text{ атм}/\text{с}$, растет при увеличении заполняемого объема пор. Это связано с распределением пор пористого тела по размерам, поскольку при увеличении давления становятся доступными для несмачивающей жидкости и

заполняются поры меньшего размера [8, 20]. Некоторое увеличение давления заполнения при быстром сжатии (кривые 1–5 на рис. 4) с увеличением энергии удара также, по-видимому, связано с распределением пор по размерам. Аналогичные зависимости наблюдаются и для системы L23 + CaCl₂.

В соответствии с результатами работ [20, 23], величина поглощенной энергии равна удвоенной энергии образования и последующего исчезновения менисков жидкости в процессах заполнения и вытекания. Эти мениски образуются в устьях заполненных (пустых) пор, соседних с пустыми (заполненными) порами. Энергия, равная работе по образованию поверхности раздела жидкость–пористое тело, затрачиваемая при заполнении, возвращается при вытекании жидкости. Из сравнения зависимостей $p(\Delta V)$ при быстром (кривые 1–5 на рис. 4) и медленном (кривая 6) сжатии системы видно, что давление заполнения $p_0 > p_{c0}$. Из этого следует, что при быстром сжатии площадь петли гистерезиса увеличивается и имеет место, по-видимому, дополнительный механизм диссипации. Движение жидкости в порах происходит при существенном превышении давления p_0 над давлением p_{c0} перколяционного перехода, $(p_0 - p_{c0})/p_{c0} \approx 0.2$, когда более 70 % пор доступны для заполнения несмачивающей жидкостью. В этом случае естественно полагать, что дополнительная диссипация энергии связана с потерями энергии при течении вязкой жидкости в порах нанометрового размера.

Чтобы проверить это предположение, были поставлены опыты, в которых исследовались зависимости $p(V)$, $p(t)$ и $V(t)$ при быстром и медленном сжатии системы L23 + CaCl₂ при температурах от 258 до 323 К. Коэффициент вязкости $\tilde{\eta}$ раствора CaCl₂ изменяется в этом температурном интервале в пять раз [30]. Однако при изменении температуры изменяются поверхностная энергия σ раствора [31] и поверхностная энергия $\Delta\sigma$ границы между пористым телом и жидкостью. От этих величин зависит давление, $p_{c0}(\sigma, \Delta\sigma)$, которое определяет перколяционный порог заполнения пористого тела. Для трехмерных систем перколяционный порог определяется долей доступных для заполнения пор, равной $\theta(p_{c0}) = \theta_{c0} \approx 0.18$ [3, 8, 20, 25]. Здесь

$$\theta(p_{c0}) = \int_{R(p_{c0})}^{\infty} \frac{4}{3} \pi R^3 f(R) dR,$$

$$R(p_{c0}) = \frac{\sigma}{p_{c0}} \left[1 + (1 - \eta) \frac{\Delta\sigma}{\sigma} \right],$$

$f(R)$ — распределение пор по размерам, η — отношение площадей менисков и поры. Это соотношение получено для бесконечного пористого тела. Для реального пористого тела со средним радиусом пор \bar{R} и с размером гранул L величина p_{c0} изменится примерно на $\bar{R}/L = 10^{-3} - 10^{-2}$, что меньше предела погрешности измерений.

Оказалось, что в интервале температур 258–323 К величина p_{c0} и, следовательно, величины σ и $\Delta\sigma$ не изменяются в пределах погрешности измерений. В интервале времени от нуля до t_{in} совпадают в пределах погрешности измерений также зависимости как $p(t)$, так и $\Delta V(t)$, полученные при различных температурах и энергии удара $E = 40 \pm 2$ Дж (рис. 5). Из этого следует, что для исследованной системы L23 + CaCl₂ в интервале температур 258–323 К динамика заполнения и течение жидкости в порах нанометрового размера не зависят от вязкости жидкости.

Таким образом, для исследованных систем при скорости увеличения давления $\dot{p} > 1 \cdot 10^4$ атм/с процесс заполнения нанопор пористого тела происходит при постоянном давлении p_0 , большем давления перколяционного перехода p_{c0} . Давление p_0 слабо зависит от энергии удара, имея тенденцию роста в пределах погрешности измерений (см. рис. 3а). Зависимости заполненного объема пор и времени заполнения от энергии близки к линейным в пределах погрешности измерений (см. рис. 3а, б), а средний поток жидкости в порах не зависит от энергии удара. При заполнении имеет место дополнительная по сравнению с медленным заполнением диссипация энергии, однако зависимости $p(t)$ и $\Delta V(t)$ не меняются с температурой и при изменении коэффициента вязкости жидкости в пять раз (см. рис. 5). Установлено также, что относительная амплитуда осцилляций объема при заполнении существенно меньше, чем относительная амплитуда осцилляций давления.

3. МОДЕЛЬ ДИНАМИКИ ЗАПОЛНЕНИЯ ПОРИСТОГО ТЕЛА

3.1. Постановка задачи

Рассмотрим задачу о динамике заполнения гранул неупорядоченного нанопористого тела, содержащего поры разного размера, погруженного в несмачивающую жидкость. Будем считать, что заполнение гранул происходит независимо друг от друга. В начальный момент времени поры в каждой из гранул пусты, а давление жидкости равно нулю. При увеличении давления и достижения им критическо-

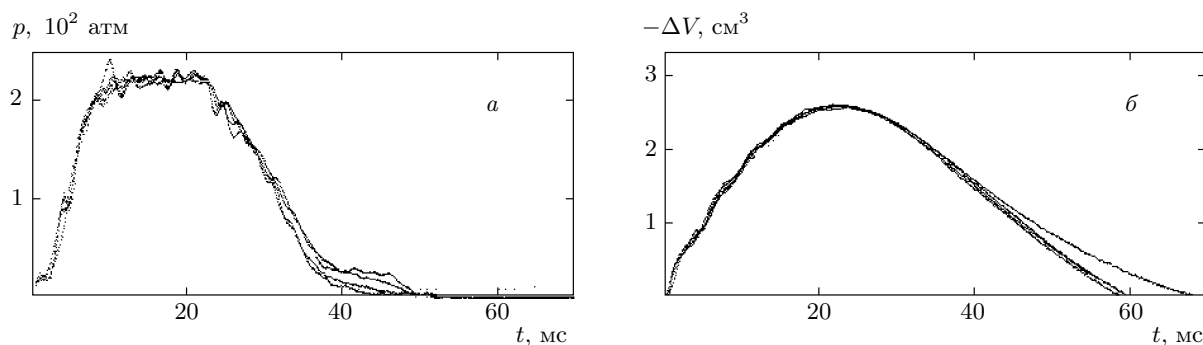


Рис. 5. Зависимости давления (а) и изменения объема (б) от времени для системы L23 + CaCl₂ со значениями вязкости от $1.27 \cdot 10^{-3}$ до $\bar{\eta} = 7.13 \cdot 10^{-3}$ Па·с. Зависимости в интервале температур от 260 до 323 К совпадают в пределах погрешности опытов

го значения начинается процесс заполнения гранул пористого тела. Задача состоит в вычислении зависимости заполненного объема от времени, $V(t)$, при заданном давлении $p(t)$ с характерным временем увеличения давления τ_p и при различных соотношениях этого времени и характерного гидродинамического времени заполнения пористого тела. Везде ниже, говоря о заполнении пористого тела, будем иметь ввиду заполнение одной его гранулы, если другое не оговорено особо. Очевидно, что заполнение гранулы может происходить только в том случае, когда поры в грануле образуют связную систему. При этом пористость φ , равная отношению объема пор в грануле к объему гранулы пористого тела, должна быть такой, чтобы доля связанных пор значительно превышала долю пор, не принадлежащих связной системе. Если размер L гранул пористого тела много больше максимального размера пор, то с точностью до $\bar{R}/L \sim 10^{-4} - 10^{-2}$ характеристики гранулы пористого тела не отличимы от характеристик бесконечного тела. В этом случае заполнение всех пор гранулы может происходить лишь тогда, когда пористость φ превысит порог перколяции φ_c , который является характеристикой бесконечного пористого тела. Для трехмерных систем перколяционный порог равен $\varphi_c = 0.18$ [25], при этом связность пор друг с другом есть результат возникновения при $\varphi = \varphi_c$ бесконечного кластера пор. Этот кластер для пористых тел с пористостью φ вблизи перколяционного порога φ_c сильно разрежен и содержит около 1% от общего числа пор в пористом теле [25, 32]. Для пористых тел с пористостью $\varphi > \varphi_c$ количество пор в бесконечном кластере увеличивается с ростом φ , достигая 100% при $\varphi \approx 1$.

На рис. 6 представлена вероятность того, что пора принадлежит бесконечному кластеру, в зависи-

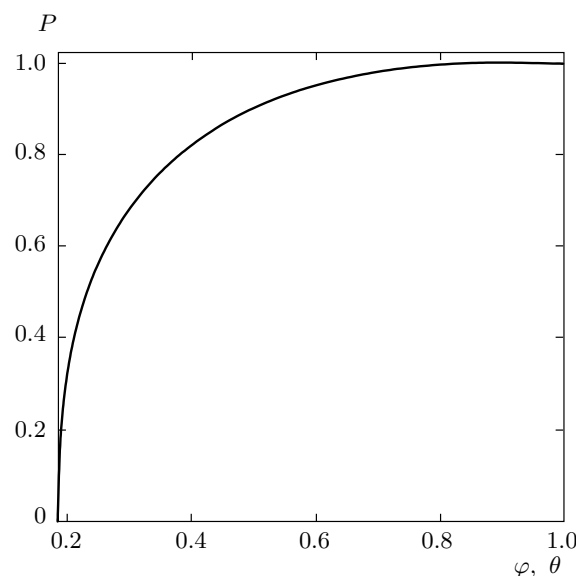


Рис. 6. Вероятность P того, что пора принадлежит бесконечному кластеру, в зависимости от пористости φ (доли доступных пор θ)

мости от пористости φ . Видно, что при возрастании пористости и при $\varphi \gg \varphi_c$ величина $P(\varphi) \rightarrow 1$ и, следовательно, пространство пор в грануле становится практически однородным из-за разрастания бесконечного кластера пор. Ниже будем полагать, что $\varphi \gg \varphi_c$.

Для заполнения пористого тела несмачивающей жидкостью, находящейся при давлении p , необходимо совершить работу. Для этого необходимо преодолеть некоторое критическое давление, которое для изолированной поры (для простоты считаем ее сферической) есть давление Лапласа $p_c(R) \sim \delta\sigma/R$, где R — радиус поры, $\delta\sigma = \sigma^{sl} - \sigma^{sg}$, σ^{sl} и σ^{sg} — поверх-

ностные энергии границ раздела между твердым телом и соответственно жидкостью и газом. Пустая 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 [20]

$$w(p, R) = \left[1 + \exp \left(\frac{\delta A(p, R)}{T} \right) \right]^{-1}, \quad (1)$$

где

$$\delta A(p, R) = -p + \frac{3\delta\sigma}{R} \left[1 + \eta \left(\frac{\sigma}{\delta\sigma} - 1 \right) \right],$$

$\delta A(p, R)$ — работа, которую необходимо совершить для заполнения поры радиуса R жидкостью, находящейся при давлении p , T — температура, σ — поверхностная энергия жидкости.

Из выражения (1) видно, что если $\delta A(p, R) < 0$, то вероятность $w \sim 1$ и пора может заполниться жидкостью, а если $\delta A(p, R) > 0$, то $w = 0$ и пора не может быть заполненной. Поэтому однородное пространство пор разных размеров при заполнении его жидкостью разделено при данном давлении на поры, которые могут заполниться, $\delta A(p, R) < 0$ (доступные поры), и поры, которые не могут заполниться, $\delta A(p, R) > 0$ (недоступные поры). Таким образом, можно считать, что среда для заполнения является неоднородной средой, состоящей из доступных и недоступных пор, играющих роль соответственно белых и черных шаров в теории перколяции [25]. В такой среде возможен перколяционный переход, происходящий через образование кластеров доступных пор с их последующим заполнением несмачивающей жидкостью. Перколяционный порог по доступным порам, θ_{c0} , в общем случае не совпадает с φ_c . Однако при $\varphi \gg \varphi_c$, в силу однородности пространства пор, можно ввести в рассмотрение поры вместе с окружающим их материалом каркаса («толстостенные поры») и рассматривать перколяцию по ним. Очевидно, что в этом случае перколяционные пороги по доступным порам и по пористости φ_c совпадают: $\theta_{c0} = \varphi_c$. В пористом теле поры контактируют друг с другом. Поэтому величина $p_{c0}(R)$, определяемая из условия $\delta A(p, R) = 0$, зависит от контактов данной поры со своими соседями и, следовательно, от доли менисков η . Следовательно, можно определить доступные при данном давлении p поры как поры, радиус которых удовлетворяет условию $p_{c0}(R) < p$. При изменении давления часть ранее

недоступных пор становится доступной и заполняется жидкостью, если она может до них дотечь. Дотекание жидкости до данной поры регулируется теорией перколяции и происходит через образование кластеров доступных пор как конечного, так и бесконечного размеров [8, 20].

Таким образом, динамика заполнения гранулы пористого тела может быть представлена как формирование среды для заполнения, т. е. как формирование системы кластеров доступных пор с последующим заполнением части этих кластеров. Поскольку регистрируемое в опытах заполнение гранулы пористого тела происходит, когда корреляционная длина $\xi \approx \bar{R}/|\theta - \theta_{c0}|^\nu$, $\nu = 0.8$ становится сравнимой с размером L гранулы или превышает его ($\xi \geq L$), процесс заполнения гранулы можно рассматривать как однородный и одновременно протекающий во всем пространстве пор гранулы процесс образования кластеров заполненных пор.

Поэтому задачу описания заполнения пористого тела можно сформулировать как задачу о вычислении не зависящих от координат функций распределения кластеров доступных и заполненных пор по числу пор с последующим вычислением объема жидкости $V(t)$ в пористом теле при давлении $p(t)$. Как и ранее [8], будем полагать, что распределение пор по размерам достаточно узкое, $\Delta R/R < 1$, так что перколяционный переход не зависит от $\Delta R/R$.

3.2. Основные уравнения

Времена образования доступных и заполненных пор существенно различны. Действительно, в соответствии с выражением (1) формирование доступных пор определяется временем изменения давления в системе, тогда как время заполнения представляет собой гидродинамическое время заполнения кластеров доступных пор жидкостью. Эти времена могут различаться на порядки величин, поэтому доступные поры в момент времени t можно разделить на доступные и заполненные и доступные, но незаполненные. Поэтому для описания динамики заполнения необходимо отдельно следить за процессами формирования кластеров доступных пор и кластеров заполненных пор. При получении кинетических уравнений для функций распределения доступных $f(n, t)$ и заполненных $F(n, t)$ пор будем считать, что образование заполненной поры из доступной, приводит лишь к исчезновению доступной поры, т. е. заполняемая среда не меняется в процессе заполнения. Отметим, что ниже, при вычислении за-

полненного объема, изменение заполняемой среды будет нами учтено в приближении среднего поля.

Формирование кластеров в задаче шаров (белые и черные шары) было описано в работе [33], где введена функция распределения кластеров белых шаров по числу шаров в них. Изменение функции распределения в этой модели происходит вследствие слияния кластеров белых шаров. Следуя работе [33], динамику заполнения гранулы пористого тела несмачивающей жидкостью будем описывать, считая, что среда для заполнения — это неоднородная среда, состоящая из доступных и недоступных пор. В этом случае роль белых шаров играют доступные поры, а их доля определяется соотношением

$$\theta(p) = \int_0^\infty w(R, p) f_r(R) R^3 dR, \quad (2)$$

где $f_r(R)$ — функция распределения пор по размерам, а величина $w(R, p)$ определяется соотношением (1).

При описании динамики заполнения пористого тела несмачивающей жидкостью давление есть функция времени, поэтому θ тоже зависит от времени. Учитывая это, запишем систему кинетических уравнений, определяющих временную эволюцию функций распределения кластеров доступных и заполненных пор по числу пор в них в виде

$$\begin{aligned} \frac{\partial F(n, t)}{\partial t} = & \sum_{m=1}^{n-1} F(m, t) \frac{f(n-m, t)}{\tau(m, n-m)} - \\ & - \sum_{m=1}^\infty F(n, t) \frac{f(m, t)}{\tau(n, m)} - F(n, t) \frac{S(\varepsilon(t))}{\tau_{pc}(n)}, \quad (3) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial f(n, t)}{\partial t} = & \frac{1}{\tau_d} \left[\frac{1}{2} \sum_{m=1}^{n-1} m^q (n-m)^q f(m, t) \times \right. \\ & \times f(n-m, t) - n^q f(n, t) \sum_{m=1}^\infty m^q f(m, t) - \\ & \left. - 2n^q f(n, t) S(\varepsilon) \right] - \sum_{m=1}^{n-1} F(m, t) \frac{f(n-m, t)}{\tau(m, n-m)} + \\ & + \sum_{m=1}^\infty F(n, t) \frac{f(m, t)}{\tau(n, m)} + F(n, t) \frac{S(\varepsilon(t))}{\tau_{pc}(n)}, \quad (4) \end{aligned}$$

где

$$\begin{aligned} S(\varepsilon) = & \varepsilon^\delta \Theta(\theta - \theta_c), \quad \varepsilon(t) = |\theta(t) - \theta_{c0}|, \\ \tau_d = & \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial t} \right)^{-1} = \varepsilon^{1+\gamma} \tau_p, \quad \tau_p = \left(\frac{dp}{p dt} \right)^{-1}, \quad (5) \end{aligned}$$

τ_p — характерное время изменения давления, τ_{pc} — характерное время заполнения бесконечного кластера доступных пор из заполненных кластеров, τ_d имеет смысл характерного времени формирования доступных пор при изменении давления во времени, q, δ, γ — критические индексы ($q = 0.8, \delta = 0.2$ [33], $\gamma = 0.6$ для трехмерных систем [8]), $S(\varepsilon(t))$ — эффективная часть бесконечного кластера доступных пор, т. е. доля пор, принадлежащих бесконечному кластеру, через которые возможно его заполнение, $\Theta(x)$ — функция Хевисайда.

Уравнение (3) определяет функцию распределения кластеров заполненных пор в произвольный момент времени. Первое слагаемое описывает процесс образования кластера из n пор в результате заполнения кластеров из $n-m$ доступных пор через кластеры из m заполненных пор за характерное время $\tau(m, n-m)$. Второе слагаемое соответствует присоединению при заполнении к кластеру из n заполненных пор любого кластера из доступных пор за характерное время $\tau(n, m)$. Третье слагаемое описывает заполнение бесконечного кластера доступных пор из заполненных кластеров за характерное время $\tau_{pc}(n)$. Уравнение (3) не учитывает изменения функции распределения $F(n, t)$ за счет слияния кластеров заполненных пор друг с другом, что соответствует предположению о неизменности среды в процессе заполнения. Функция $F(n, t)$ в условиях почти полного заполнения вычислена ниже в приближении среднего поля.

Уравнение (4) определяет временную эволюцию функции распределения кластеров доступных пор вследствие их слияния друг с другом (первые два слагаемых), присоединения к бесконечному кластеру (третье слагаемое) и процессов заполнения-вытекания жидкости из них (три последних слагаемых).

Времена $\tau(n, m)$ и $\tau_{pc}(n)$, входящие в уравнения (3), (4), можно оценить из следующих соображений. Пусть $V(m)$ — объем кластера из m доступных, но незаполненных пор, $V(n)$ — объем кластера из n заполненных пор, $j(n)$ — поток из n заполненных пор, $S(n, m)$ — площадь контакта кластеров из m доступных и n заполненных пор, $\bar{S}(n)$ — площадь контакта кластера из n пор с бесконечным кластером. Тогда

$$\tau(n, m) = \frac{V(m)}{j(n)S(n, m)}, \quad \tau_{pc}(n) = \frac{V(n)}{j(n)\bar{S}(n)}.$$

Эти величины зависят от распределения пор по размерам. Интересуясь лишь зависимостями времен $\tau(n, m)$ и $\tau_{pc}(n)$ от чисел заполненных и доступных пор в кластерах, будем для оценок этих величин считать, что все поры в кластере имеют одинаковый

размер, совпадающий со средним размером поры в пористом теле, \bar{R} . В этом случае

$$V(m) = \frac{4\pi}{3} \bar{R}^3 m, \quad S(n, m) = 4\pi \bar{R}^2 (nm)^q, \\ \bar{S}(n) = 4\pi \bar{R}^2 n^{q'}$$

(q' — критический индекс). Используя известное выражение для потока в пористой среде, $j = k_n \Delta p / \eta L$ (k_n — коэффициент проницаемости среды) [28], получим

$$\tau(n, m) = \tau_0(p) n^{-q} m^{1-q}, \\ \tau_{pc}(n) = \tau_0(p) n^{-q'+1}, \quad (6)$$

где

$$\tau_0(p) = \frac{4\eta \bar{R} L}{3k_n [p - p_{c0}(\bar{R})]},$$

давление $p_{c0}(\bar{R}) \sim \delta\sigma/\bar{R}$ определяется условием $\delta A(p_{c0}(\bar{R}), \bar{R}) = 0$.

Уравнения (3), (4) позволяют вычислить функции распределения кластеров доступных и заполненных пор по числу пор в них при заданном изменении давления $p(t)$. Уравнение (4) содержит слагаемые, физический смысл которых существенно различен. Первые три слагаемых в кинетическом уравнении (4) не имеют смысла столкновительного интеграла, поскольку изменяются лишь при изменении $\varepsilon = \varepsilon(t)$ и $p(t)$. Эти слагаемые имеют порядок величины τ_d , пропорциональной времени τ_p , которое не является внутренним временем системы, и отражают изменение функции распределения доступных пор $f(n, t)$ лишь при изменении давления и, как следствие, величины $\varepsilon = \varepsilon(t)$. Если $\varepsilon = \text{const}$, то эти слагаемые равны нулю. При $\varepsilon = \varepsilon(t)$ они должны присутствовать в уравнении (4) одновременно с $(\partial f / \partial \varepsilon)(d\varepsilon / dt)$. Таким образом, производная $\partial f / \partial t$ в левой части уравнения (4), а также производная $\partial F / \partial t$ определяют изменение функций распределения $f(n, \varepsilon(t), t)$ и $F(n, \varepsilon(t), t)$ как за счет изменения внешнего давления, так и за счет процессов заполнения–вытекания жидкости из доступных пор.

Уравнения (3), (4) содержат интеграл движения, отвечающий сохранению полного числа доступных для заполнения пор с учетом того, что часть из них уже заполнена. Действительно, домножая уравнения (3), (4) на n , суммируя по n и складывая полученные выражения, найдем

$$\frac{\partial}{\partial t} \left[\sum_{n=1}^{\infty} nF(n, t) + \sum_{n=1}^{\infty} nf(n, t) \right] = \\ = -\frac{d\varepsilon}{dt} \sum_{n=1}^{\infty} n^{q+1} f(n, t) S(\varepsilon). \quad (7)$$

Для вероятности $P(\varepsilon)$ того, что доступная пора принадлежит бесконечному кластеру можно записать

$$\frac{\partial(\theta_d P(\varepsilon))}{\partial \varepsilon} = \sum_{n=1}^{\infty} n^{q+1} f(n, \varepsilon) S(\varepsilon), \quad (8)$$

где θ_d — доля доступных, но незаполненных пор. Соотношение (8) аналогично выражению, полученному в работе [33] для задачи шаров в теории перколяции. Учитывая, что функции распределения кластеров доступных и заполненных пор зависят от времени как явно, так и вследствие изменения давления и, следовательно, величины $\theta(t)$, а также используя выражение (8) и полагая $\theta(0) = 0$, получим

$$\sum_{n=1}^{\infty} nF(n, t) + \sum_{n=1}^{\infty} nf(n, t) = \theta(p(t)). \quad (9)$$

Соотношение (9) соответствует сохранению полного числа пор, доступных для заполнения при давлении p в момент времени t . При получении (9) использована нормировка функции $f(n, t)$ с учетом того, что часть доступных пор может принадлежать бесконечному кластеру,

$$\sum_{n=1}^{\infty} nf(n, t) = \theta_d [1 - P(\varepsilon)].$$

При этом функция распределения $F(n, t)$ кластеров заполненных пор нормирована на полное число заполненных пор, включая заполненные поры, образованные из бесконечного кластера доступных пор.

Уравнения (3), (4), (9) содержат времена, отвечающие различным процессам, происходящим при заполнении пористого тела: τ_p — характерное время изменения внешнего давления, τ_d — характерное время образования доступных пор, $\tau_z \sim \langle \tau(n, m) \rangle$ — характерное время образования кластера заполненных пор (угловые скобки означают усреднение по ансамблю кластеров доступных и заполненных пор), $\tau_{\infty} \sim \langle \tau_{\infty}(n) \rangle$ — характерное время ухода жидкости в бесконечный кластер доступных и незаполненных пор, $\tau_V \sim (\partial \sum_{n=1}^{\infty} nF(n, t) / \partial t)^{-1}$ — характерное время изменения заполненного объема. Для трехмерных систем $\theta_{c0} = 0.18$ и $\gamma \approx 0.6$, поэтому, в соответствии с (5), всегда $\tau_p > \tau_d$. Поскольку заполнение объема происходит вследствие изменения внешнего давления, $\tau_V > \max(\tau_d, \tau_z)$.

Имеются два случая, соответствующих медленному ($\tau_p > \tau_V \gg \tau_z > \tau_d$) и быстрому ($\tau_V > \tau_z > \tau_p > \tau_d$) изменениям давления. Решения системы уравнений (3), (4), (9) существенно различны в этих случаях.

3.3. Кинетика заполнения при медленном изменении давления

Рассмотрим случай медленного изменения давления, когда $\tau_p > \tau_V \gg \tau_z > \tau_d$. При этом будем интересоваться процессами заполнения пористого тела на временах $t \sim \tau_V$ и вычислим зависимость заполненного объема при давлении p от времени. В уравнении (4) главным является первое слагаемое в правой части, поскольку оно имеет порядок τ_d^{-1} , в то время как второе слагаемое порядка $\tau_z^{-1} \ll \tau_d^{-1}$. Поскольку $\tau_p \gg \tau_z$, изменение давления приводит к быстрому образованию доступных пор (на временах $t \geq \tau_d$) с их последующим заполнением жидкостью (на временах $t \geq \tau_z$). В соответствии с соотношением (9) доля доступных пор уменьшается по мере их заполнения. Увеличение давления приводит к образованию и заполнению пор, ставших доступными. В силу условия $\tau_p \gg \tau_z$ заполнение пористого тела при медленном изменении давления происходит вблизи перколяционного порога по доступным порам, не превышая его. Поэтому в уравнении (4) $S(\varepsilon) = 0$, а слагаемые, содержащие функцию распределения заполненных пор $F(n, t)$ и, следовательно, величину $\tau_z \gg \tau_p$, малы по сравнению со слагаемыми, содержащими τ_d , и ими можно пренебречь. Уравнение (4) приобретает при этом вид уравнения, использованного в работе [33], решение которого известно:

$$f_0(n, t) = \frac{C(t)\Omega_n(t)}{Z(t)},$$

$$\Omega_n(t) = n^{-\tau} \exp \left[-r\varepsilon^{1/a}(t)n \right], \quad (10)$$

$$Z(t) = \sum_{n=1}^{\infty} n\Omega_n(t).$$

Здесь функция $C(t)$ определяется нормировкой распределения $f_0(n, t)$, изменяется на временах $t \sim \tau_V$ и определяет величину заполненного объема. Критические индексы равны

$$\tau \approx 2.2, \quad a \approx 0.9, \quad r \approx \frac{1}{2} \int_0^{1/2} u^{-q}(1-u)^{-q} du$$

для трехмерных систем [24, 25, 33].

Функция распределения заполненных пор $F_0(n, \varepsilon(t))$ при $\theta \leq \theta_{c0}$ на временах $t \sim \tau_V$ ($\tau_p > \tau_V \gg \tau_z > \tau_d$) определяется стационарным решением уравнения (3) при отсутствии бесконечного кластера доступных пор, $S(\varepsilon) = 0$:

$$\left[\sum_{m=1}^{n-1} F_0(m, \varepsilon(t)) m^q (n-m)^{q-1} f_0(n-m, t) - F_0(n, \varepsilon(t)) n^q \sum_{m=1}^{\infty} m^{q-1} f_0(m, \varepsilon(t)) \right] = \frac{\tau_z}{\tau_d} \frac{\partial F_0}{\partial \varepsilon}. \quad (11)$$

В континуальном пределе и после преобразования Лапласа по времени уравнение (3) переходит в уравнение Вольтерра второго рода, которое можно решить стандартными методами [34]. Однако полученное этим путем решение уравнения (3) можно угадать, если заметить, что функция распределения $f_0(n, t)$ служит также решением уравнения (11) для $F_0(n, \varepsilon(t))$. Таким образом, при медленном изменении давления функция распределения заполненных пор пропорциональна функции распределения доступных пор (10):

$$F_0(n, \varepsilon(t)) = C_1(t)\tilde{F}_0, \quad \tilde{F}_0 = \Omega_n(t)/Z(t), \quad (12)$$

где $\Omega_n(t)$ и $Z(t)$ определены в (10). Функция $C_1(t)$ меняется на временах $t \sim \tau_V$ и определяет изменение заполненного объема. Отметим, что функция распределения заполненных пор (12) использовалась нами ранее для описания экспериментов по заполнению пористого тела несмачивающими жидкостями при медленном изменении давления [20].

Для определения зависимости доли заполненного объема от времени в рассматриваемом случае воспользуемся соотношением (9). Подставляя в него (10) и (12), получаем

$$C(t) + C_1(t) = \theta(p(t)). \quad (13)$$

С другой стороны, подставляя (10) и (12) в уравнение (4) и учитывая, что $\tau_V \gg \tau_z > \tau_d$, находим

$$\frac{dC}{dt} = -\frac{C(t)C_1(t)}{\tau_V}. \quad (14)$$

Здесь

$$\frac{1}{\tau_V} = \sum_{n=1}^{\infty} nF_0(n) \left[\sum_{m=1}^{n-1} mF_0(m) \frac{f_0(n-m)}{\tau(m, n-m)} - \sum_{m=1}^{\infty} F_0(n) \frac{f_0(m)}{\tau(n, m)} \right]. \quad (15)$$

На рис. 7 представлена зависимость величины τ_V/τ_z от θ вблизи перколяционного порога θ_{c0} , вычисленная из соотношения (15) при $q = 0.83$, $a = 1$.

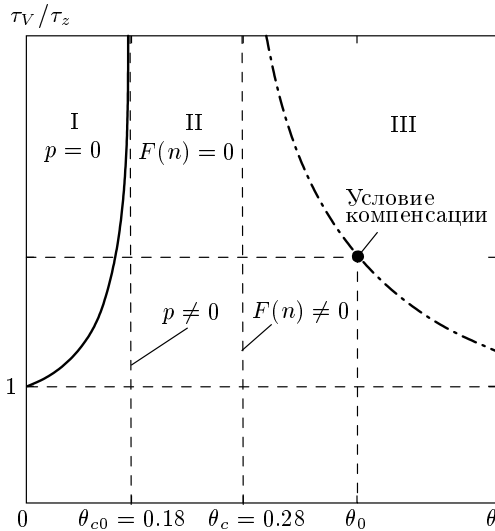


Рис. 7. Зависимость относительного времени заполнения τ_V/τ_z от доли θ доступных пор в случае медленного (I) и быстрого (III) заполнения (в области II заполнение невозможно); сплошная линия соответствует зависимости (15), штрихпунктирная — (38)

Эта зависимость хорошо аппроксимируется выражением

$$\frac{\tau_V}{\tau_z} \approx \frac{1}{(1 - \theta/\theta_{c0})^\rho},$$

где $\rho \approx 0.4$. Таким образом, величина τ_V/τ_z всегда больше единицы, и $\tau_V/\tau_z \rightarrow \infty$ вблизи перколяционного порога.

Используя соотношение (13) и учитывая, что изменение объема происходит на временах $\tau_V < \tau_p$, из (14) найдем уравнение, определяющее зависимость доли заполненных пор (и, следовательно, заполненного объема) от времени

$$\frac{dC_1}{dt} = \frac{C_1(t) [\theta - C_1(t)]}{\tau_V}. \quad (16)$$

С учетом (13) решение этого уравнения с начальным условием $C_1(0) = \Omega_0$ позволяет вычислить зависимости

$$C_1(t) = \theta \left[1 + \frac{\theta - \Omega_0}{\Omega_0} \exp\left(-\frac{\theta t}{\tau_V}\right) \right]^{-1}, \quad (17)$$

$$C(t) = \theta \left[1 + \frac{\Omega_0}{\theta - \Omega_0} \exp\left(\frac{\theta t}{\tau_V}\right) \right]^{-1}.$$

Из выражений (16), (17) следует, что при медленном заполнении увеличение давления приводит к росту заполненного объема с характерным временем $\tau_V \gg \tau_z$ при одновременном уменьшении доли доступных, но незаполненных пор.

3.4. Кинетика заполнения при быстром изменении давления

Рассмотрим случай быстрого изменения давления, когда $\tau_V > \tau_z > \tau_p > \tau_d$. При этом по-прежнему будем интересоваться поведением заполняемого пористого тела на временах $t \sim \tau_V$. Как и в случае медленного заполнения, в уравнении (4) главным является первое слагаемое в правой части, поскольку оно имеет порядок τ_d^{-1} , в то время как второе слагаемое порядка $\tau_z^{-1} \ll \tau_d^{-1}$. Поскольку $\tau_p < \tau_z$, изменение давления приводит к быстрому образованию доступных пор (на временах $t \sim \tau_d$). На временах $\tau_z > t$ заполненные поры отсутствуют. Таким образом, на временах $\tau_z > t \geq \tau_p > \tau_d$ система уравнений (3), (4) приобретает вид

$$\frac{\partial f}{\partial \varepsilon} = \frac{1}{2} \sum_{m=1}^{n-1} m^q (n-m)^q f(m, \varepsilon) f(n-m, \varepsilon) - n^q f(n, \varepsilon) \sum_{m=1}^{\infty} m^q f(m, \varepsilon) - 2n^q f(n, \varepsilon) S(\varepsilon), \quad F(n, t) \approx 0. \quad (18)$$

Видно, что на временах t , удовлетворяющих неравенству $\tau_V > \tau_z > t \geq \tau_p > \tau_d$, возникшие доступные поры не успевают заполниться жидкостью, в результате чего пористое тело оказывается в состоянии выше перколяционного порога по доступным порам при $\theta > \theta_{c0}$ с $F(n) \ll f(n)$. На временах $\tau_V > t \geq \tau_z > \tau_p > \tau_d$ начинается процесс заполнения пористого тела в соответствии с уравнениями (3), (4), в которых эффективная часть бесконечного кластера доступных пор $S(\varepsilon) \neq 0$. На этих временах в силу условия $t > \tau_z \gg \tau_d$ производную по времени в уравнении (4) можно положить равной $(d\varepsilon/dt)(\partial f/\partial \varepsilon)$. В силу условия $\tau_z \gg \tau_d$ в нулевом и первом порядках по τ_d/τ_z в уравнении (4) сумма слагаемых, содержащих $F(n, t)$, равна нулю. При этом уравнение (3) удовлетворяется автоматически. Таким образом, на временах t , таких что $\tau_V > t > \tau_z > \tau_p \gg \tau_d$, уравнение для функции распределения доступных пор $f(n, t)$ совпадает с первым уравнением системы (18), а уравнение для $F(n, t)$ приобретает вид

$$\left[\sum_{m=1}^{n-1} F(m) m^q (n-m)^{q-1} f(n-m, \varepsilon) - F(n) n^{q-1} \sum_{m=1}^{\infty} m^{q-1} f(m, \varepsilon) \right] - F(n) n^{q-1} S(\varepsilon) = 0. \quad (19)$$

Уравнение для $f(n, t)$ при $S(\varepsilon) \neq 0$ вблизи $\theta_{c0}(\theta \gtrsim \theta_{c0})$ имеет решение, отличающееся от $f_0(n, t)$ в (10) лишь значением критического индекса a [33]. Функция $C(t)$, входящая в (10), определяет изменение заполненного объема и меняется на временах $t \sim \tau_V$, поэтому при $\tau_V > t > \tau_z \gg \tau_d$ ее можно считать постоянной.

Уравнение (19) при известной функции распределения доступных пор (10) представляет собой однородное уравнение для функции $F(n)$. Отличное от нуля решение этого уравнения существует лишь при обращении в нуль определителя матрицы A_{nm} :

$$\begin{aligned} \det A_{nm} &= 0, \\ A_{nm} &= \Delta_{nm}(n-m)^{q-1}f_0(n-m, \varepsilon)m^q - \\ &- \delta_{nm} \left[m^q \sum_{k=1}^{\infty} k^{q-1} f_0(k, \varepsilon) + m^{q'-1} S(\varepsilon) \right], \quad (20) \\ \Delta_{nm} &= \begin{cases} 1, & n > m, \\ 0, & n < m. \end{cases} \end{aligned}$$

Матрица A_{nm} имеет вид треугольной матрицы с нулями над главной диагональю. Определитель такой матрицы равен произведению диагональных элементов,

$$\begin{aligned} \det A_{nm} &= \\ &= \prod_m (-1)^m \left[m^q \sum_{k=1}^{\infty} k^{q-1} f_0(k, \varepsilon) + m^{q'-1} S(\varepsilon) \right], \end{aligned}$$

и не обращается в нуль. Следовательно, уравнение (20) не имеет решений при конечных n, m . При $n \rightarrow \infty, m \rightarrow \infty$ площади контакта двух кластеров определяются одним критическим индексом, следовательно $q \approx q' - 1$. Заменяя в (20) суммирование интегрированием, учитывая, что $f_0(n-m)|_{n \sim m} \propto (n-m)^{-\tau}$ и полагая

$$\lim_{k \rightarrow 0} k^{q-1} f_0(k, \varepsilon) \approx 2\delta(k) \int_0^{\infty} dx x^{q-1} f_0(x, \varepsilon),$$

из (20) находим

$$\begin{aligned} \lim_{n, m \rightarrow \infty} A_{nm} &= \lim_{n, m \rightarrow \infty} \delta_{nm} m^q \left[2 \int_0^{\infty} dx x^{q-1} f_0(x, \varepsilon) - \right. \\ &\left. - \int_1^{\infty} dx x^{q-1} f_0(x, \varepsilon) - S(\varepsilon) \right], \quad (21) \end{aligned}$$

где δ_{nm} — символ Кронекера. Отсюда следует уравнение, определяющее значение θ_c , при котором воз-

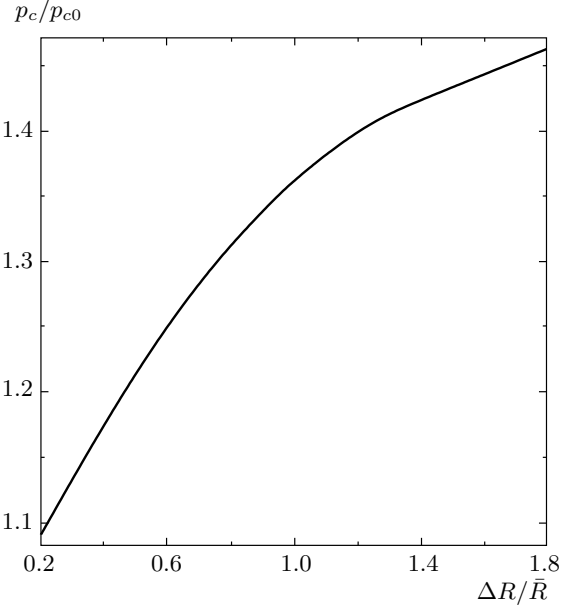


Рис. 8. Зависимость отношения пороговых давлений p_c/p_{c0} от полуширины распределения пор по размерам $\Delta R/\bar{R}$

никает отличная от нуля функция распределения заполненных пор:

$$\begin{aligned} 2 \int_0^{\infty} dx x^{q-1} f_0(x, \varepsilon) - \\ - \int_1^{\infty} dx x^{q-1} f_0(x, \varepsilon) - S(\varepsilon) = 0. \quad (22) \end{aligned}$$

Из выражений (2), (10), (22) при $S(\varepsilon) \neq 0$ следует, что значение θ_c определяется величиной перколяционного порога θ_{c0} и критическими индексами, входящими в (22). Если функция $f_0(x, \varepsilon)$ определяется соотношениями (10), то входящие в (22) интегралы могут быть выражены через гамма-функцию и функции Уиттекера [34]. В этом случае численное решение уравнения (22) при значениях $q = 0.83, a = 0.9$ [33], $\theta_{c0} = 0.18$ дает $\theta_c = 0.28$.

Таким образом, уравнение (19) имеет решение $F(n) = 0$ при $\theta_{c0} < \theta < \theta_c$ и $F(n) \neq 0$ при $\theta > \theta_c$. Поэтому можно говорить о том, что при $\tau_z > \tau_p > \tau_d$ на временах $t > \tau_p > \tau_d$ формируется новое состояние системы при $\theta > \theta_c$. Дальнейшее заполнение пористого тела на временах $t \sim \tau_z$ может происходить путем его перехода в это состояние, которое возникает в рассматриваемом случае из-за бесконечного кластера доступных пор. Из соотношения (3) следует что давление p_c , соответствующее точке перехода

пористого тела в новое состояние, постоянно и определяется в соответствии с (2) соотношением

$$\int_0^\infty w(R, p_c) f_r(R) R^3 dR = \theta_c. \quad (23)$$

Из (1), (23) следует, что давление p_c , в отличие от величины θ_c , зависит от характеристик пористого тела и жидкости, таких, например, как функция распределения пор по размерам, поверхностные энергии жидкости, пористого тела, и коэффициента η . На рис. 8 для примера представлена зависимость p_c/p_{c0} от полуширины распределения пор по размерам $\Delta R/\bar{R}$ при $\delta\sigma/\sigma = 1/3$, $\eta = 1/2$. При этом давление p_{c0} определяется из соотношения

$$\int_0^\infty w(R, p_{c0}) f_r(R) R^3 dR = \theta_{c0}.$$

Из рис. 8 видно, что давление p_c перехода пористого тела в новое состояние больше, чем p_{c0} , и растет с увеличением полуширины распределения пор по размерам. При этом $p_c \rightarrow p_{c0}$ при $\Delta R/\bar{R} \rightarrow 0$.

Теперь получим уравнение, определяющее зависимость доли объема заполненных жидкостью пор от времени при заполнении пористого тела, находящегося вблизи θ_c . Для этого уравнение (4) представим в виде

$$\frac{\partial F(n, \varepsilon, t)}{\partial t} = \frac{1}{\tau_0(p)} \sum_{m=1}^\infty A_{nm}(\varepsilon) F(m, \varepsilon, t). \quad (24)$$

Матрица A_{nm} определена соотношением (20), а ее собственные значения задаются уравнением $\det(A_{nm} - \lambda \delta_{nm}) = 0$. При конечных значениях n и m имеем

$$\det(A_{nm} - \lambda \delta_{nm}) = \prod_m \left\{ -\lambda - \left[m^q \sum_{k=1}^\infty k^{q-1} f_0(k, \varepsilon) + m^{q'-1} S(\varepsilon) \right] \right\}, \quad (25)$$

и, следовательно, при конечных n, m собственные значения матрицы A_{nm} отрицательны. При $n \rightarrow \infty, m \rightarrow \infty$, в соответствии с (21), получим

$$\lambda = \lambda_\infty(\theta) \approx \langle m^q \left[2 \int_0^\infty dx x^{q-1} f_0(x, \varepsilon) - \int_1^\infty dx x^{q-1} f_0(x, \varepsilon) - S(\varepsilon) \right] \rangle = z(\theta - \theta_c)^\zeta. \quad (26)$$

Угловые скобки отвечают усреднению по ансамблю кластеров при $m \gg 1; z, \zeta$ — постоянные. Численные расчеты при $q = 0.83, a = 1, \delta = 0.2$ дают $z \approx 0.8, \zeta \approx 0.8$. Таким образом, в спектре собственных значений матрицы A_{nm} при $n \rightarrow \infty, m \rightarrow \infty$ возникает малое (в окрестности $\theta \geq \theta_c$) положительное собственное значение, отвечающее времени релаксации $\tau_\infty \sim (\theta - \theta_c)^{-\zeta} \tau_z$, в то время как остальные собственные значения конечны при $\theta = \theta_c$, отрицательны и имеют порядок τ_z^{-1} .

Используя соотношение (26), перепишем уравнение (24) в виде

$$\frac{\partial F(n)}{\partial t} = \frac{\lambda_\infty(\theta)}{\tau_0(p)} F(n) + \sum_m \tilde{A}_{nm} F(m). \quad (27)$$

Матрица

$$\tilde{A}_{nm} = \frac{1}{\tau_0(p)} A_{nm} - \frac{\lambda_\infty(\theta)}{\tau_0(p)} \delta_{nm}$$

имеет собственные значения $\lambda(n) < 0, |\lambda(n)| \sim 1/\tau_z$, не обращающиеся в нуль при $\theta = \theta_c$. Учитывая, что $d/dt = \partial/\partial t + (d\varepsilon/dt)(\partial/\partial\varepsilon)$, получим уравнение

$$\begin{aligned} \frac{\partial F(n, \varepsilon)}{\partial t} + \frac{d\varepsilon}{dt} \frac{\partial F(n, \varepsilon)}{\partial \varepsilon} &= \\ &= \frac{\lambda_\infty(\theta)}{\tau_0(p)} F(n) + \sum_m \tilde{A}_{nm} F(m, \varepsilon), \end{aligned} \quad (28)$$

содержащее слагаемые, меняющиеся на существенно различных временах:

$$\frac{\partial F}{\partial t} \sim \frac{F}{\tau_z}, \quad \sum_m \tilde{A}_{nm} F(m, \varepsilon) \sim \lambda(n) F \sim \frac{F}{\tau_z}.$$

На временах $t \sim \tau_V$ можно сделать оценку

$$\dot{F}(n, t) \sim \frac{F}{\tau_\varepsilon} \sim \frac{F}{\varepsilon \tau_c}, \quad \tau_c = \frac{\tau_p}{p_c (\partial\varepsilon/\partial p)_{p=p_c}}. \quad (29)$$

Сжимаемость $(\partial\varepsilon/\partial p)_{p=p_c}$ вычисляется при давлении p_c , определяемом соотношением (23), из которого следует, что $\varepsilon(\theta_c) = \theta_c - \theta_{c0} \sim 1/X^3, X = p_c/p_{c0} \geq 1$. Поэтому $p_c(\partial\varepsilon/\partial p)_{p=p_c} \propto 1/X^5$ и, следовательно, $p_c(\partial\varepsilon/\partial p)_{p=p_c} \propto \varepsilon^{5/3}(\theta_c)$. Поскольку значение θ_c , при котором возникает новое состояние заполняемого пористого тела, больше чем θ_{c0} , имеем $p_c > p_{c0}, p_c(\partial\varepsilon/\partial p)_{p=p_c} \sim 10^{-2}$. Следовательно, $\tau_c \sim \tau_p \varepsilon^{-5/3} \gg \tau_p$ при $\varepsilon \ll 1$. Из этих оценок в нулевом и первом порядках по τ_z/τ_c из уравнения (28) получим

$$\frac{d\varepsilon}{dt} \frac{\partial F(n, \varepsilon)}{\partial \varepsilon} = \frac{\lambda_\infty(\theta)}{\tau_0(p)} F(n, \varepsilon), \quad (30)$$

$$\frac{\partial F(n, \varepsilon)}{\partial t} = \sum_m \tilde{A}_{nm} F(m, \varepsilon). \quad (31)$$

Описанная процедура фактически соответствует поиску решения уравнения (27) путем разложения по собственным функциям оператора A . Уравнения (30), (31) описывают существенно разные процессы: уравнение (31) — кинетику образования кластеров заполненных пор конечного размера за время $\tau_z \ll \tau_0 \lambda_\infty^{-1}$ вокруг бесконечного кластера, а уравнение (30) — медленный «макроскопический» процесс заполнения бесконечного кластера доступных пор жидкостью, протекающей через кластеры заполненных пор конечного размера, на временах $\tau_V \sim \tau_0 (\theta - \theta_c)^{-\zeta} \gg \tau_z$ при $\theta \sim \theta_c$ ($\zeta \approx 0.8$). Левая часть уравнения (30) представляет собой изменение функции распределения заполненных пор вследствие внешнего воздействия, а правая часть — изменение функции распределения $F(n, \varepsilon)$ в результате заполнения бесконечного кластера доступных пор. Поэтому уравнение (30) отвечает также условию компенсации системой внешнего воздействия, когда изменение функции распределения заполненных пор за счет внешнего воздействия компенсируется реакцией системы путем стока жидкости в бесконечный кластер пустых пор. Анализ уравнения (31) с учетом изменения функции распределения доступных пор будет проведен ниже при обсуждении осциллирующих режимов заполнения.

Уравнение (30) позволяет определить долю пор θ_0 , при которой может начаться процесс заполнения пористого тела. Из (30) следует, что в рассматриваемом случае справедлива оценка

$$\frac{F}{\varepsilon} \tau_c^{-1} = \frac{\lambda_\infty(\theta)}{\tau_0(p)} F. \quad (32)$$

Из соотношений (26), (30) и (32) получаем, что величина θ_0 , при которой может начаться процесс заполнения пористого тела, определяется соотношением

$$\varepsilon^{2/3} (\theta_c) \frac{\tau_0(p)}{\tau_p} = z(\theta_0 - \theta_c)^\zeta, \quad (33)$$

откуда следует, что доля пор θ_0 определяется скоростью роста давления τ_p^{-1} . Поскольку $\varepsilon^{2/3} \tau_0 / \tau_p \ll 1$, величина θ_0 близка к θ_c . Давление p_0 начала заполнения определяется соотношением, аналогичным (23):

$$\int_0^\infty w(R, p_0) f_r(R) R^3 dR = \theta_0. \quad (34)$$

Таким образом, уравнение (33) позволяет определить долю пор, при которой система компенсирует

внешнее воздействие и начинается процесс заполнения пористого тела жидкостью, приводящий к макроскопическому изменению объема жидкости в пористом теле.

Изменение объема системы, состоящей из пористого тела и жидкости, происходит на временах $t \sim \tau_V > \tau_z \gg \tau_d$ вследствие заполнения бесконечного кластера доступных пор через кластеры заполненных пор конечного размера. Получим уравнение, определяющее зависимость доли объема заполненных жидкостью пор от времени вблизи θ_0 . Для этого функцию распределения $F(n, t)$ представим в виде

$$F(n, t) = x(t) F_1(n, t). \quad (35)$$

Здесь величина $x(t)$ меняется на временах $t \sim \tau_V \gg \tau_z$, в то время как изменение $F_1(n, t)$ происходит на временах $t \sim \tau_z \ll \tau_V$. Поскольку новое стационарное состояние возникает при $\theta_c > \theta_{c0}$, при вычислении заполненного объема будем предполагать, что пространство доступных пор однородно и все поры пористого тела доступны для заполнения. Используя соотношение (9), нормируем функции распределения доступных и заполненных пор на полный объем доступных пор, полагая его равным единице. Это связано с тем, что, как будет показано ниже, величина p_0 растет с ростом энергии сжатия так, что становятся доступными все поры в пористом теле и $\theta \rightarrow 1$. Из (9) следует, что при такой нормировке учитываются все доступные для заполнения поры, в том числе принадлежащие бесконечному кластеру. В этом случае величина $x(t)$ представляет собой долю заполненных пор в момент времени t . Считая, что функция $F_1(n, t)$ нормирована на единицу, $\sum_{n=1}^\infty n F_1(n, t) = 1$, функцию распределения доступных пор можно представить в виде

$$f(n) = [1 - x(t)] f_0(n, \varepsilon = \theta - \theta_c), \quad (36)$$

$$\sum_{n=1}^\infty n f_0(n, \varepsilon = \theta - \theta_c) = 1.$$

Подставляя (35) и (36) в уравнение (4) и учитывая, что на временах $t \sim \tau_V > \tau_z \gg \tau_d$ в силу (31) величина $\varepsilon = \theta_0 - \theta_c = \text{const}$ и, следовательно, $\partial F_1 / \partial \varepsilon = 0$, получим

$$F_1 \frac{dx}{dt} + x \frac{\partial F_1}{\partial t} = \frac{x(1-x)}{\tau_0(p)} \lambda_\infty(\theta_0) F_1(n) + \frac{x(1-x)}{\tau_0(p)} \sum_m \tilde{A}_{nm} F(m). \quad (37)$$

Поэтому, используя выражение (30), при $t \sim \tau_V \gg \tau_z$ из (37) найдем

$$\frac{dx}{dt} = \frac{x(1-x)}{\tau_V}, \quad \tau_V = \frac{\tau_0(p)}{\lambda_\infty(\theta_0)}. \quad (38)$$

Используя соотношения (26) и (33), получим характерное время заполнения объема

$$\tau_V = \frac{\tau_0(p)}{\lambda_\infty(\theta_0)} = \varepsilon^{-2/3}(\theta_0)\tau_p. \quad (39)$$

Отсюда следует, что при выполнении условия (30), имеющего смысл компенсации системой внешнего воздействия, характерное время заполнения объема τ_V определяется характерным временем роста давления τ_p и разностью $\theta_0 - \theta_c$ и, следовательно, не зависит от вязкости жидкости.

Таким образом, при быстром изменении давления ($\tau_z > \tau_p \gg \tau_d$) заполнение пористого тела происходит путем быстрого (проходящего одновременно по всему объему гранулы заполнения кластеров конечного размера на временах $t \sim \tau_z$) и медленного (проходящего на временах $t \sim \tau_V \gg \tau_z$) процесса заполнения бесконечного кластера доступных пор жидкостью, протекающей через кластеры заполненных пор конечного размера. В результате возникает новое состояние системы, состоящей из несмачивающей жидкости и нанопористого тела, которое формируется на временах $t < \tau_V$ и возникает как результат нелинейного отклика системы на внешнее воздействие. Уравнение (38) для описания заполнения пористого тела было предложено феноменологически в работе [27].

3.5. Осциллирующие режимы заполнения

Система уравнений (4), (5) при $\theta \geq \theta_c$ может иметь осциллирующие во времени решения. Чтобы формально показать это, решение системы (4), (5) при $\theta \approx \theta_c$ будем искать в виде

$$\begin{aligned} F(n, t) &= F_0(n) + \delta F(n, t), \quad |\delta F(n, t)| \ll F_0, \\ f(n, t) &= f_0(n) + \delta f(n, t), \quad |\delta f(n, t)| \ll f_0. \end{aligned} \quad (40)$$

Здесь $f_0(n)$, $F_0(n)$ определяются соотношениями (10), (12),

$$F_0(n) = \frac{Y\Omega_n(t)}{Z(t)}, \quad f_0(n) = \frac{(\theta_c - Y)\Omega_n(t)}{Z(t)}, \quad (41)$$

где Y — доля заполненных пор. Подставляя выражения (40) в уравнения (4), (5) и используя τ -приближение, в первом порядке по отклонениям $\delta F(n, t)$, $\delta f(n, t)$ получим

$$\begin{aligned} \delta \dot{f}(n, t) &= -\frac{f_0(n)}{\tau_d} \delta f(n, t) + \frac{F_0(n)}{\tau_z} \delta f(n, t) + \\ &+ \frac{f_0(n)}{\tau_z} \delta F(n, t) + \frac{S(\varepsilon)}{\tau_{pc}} \delta F(n, t), \\ \delta \dot{F}(n, t) &= -\frac{F_0(n)}{\tau_z} \delta f(n, t) - \frac{f_0(n)}{\tau_z} \delta F(n, t) - \\ &- \frac{S(\varepsilon)}{\tau_\infty} \delta F(n, t), \end{aligned} \quad (42)$$

где $\varepsilon = \theta_0 - \theta_{c0}$. Уравнение для $\delta \dot{F}(n, t)$ соответствует уравнению (30), записанному в τ -приближении. Система линейных уравнений (42) обладает осциллирующими решениями, если собственные значения матрицы этой системы уравнений содержат мнимую часть. Это имеет место при выполнении условия

$$\left(1 - \frac{A}{B}\right)^2 - 2\frac{G}{B} - 2\frac{AG}{B^2} + \frac{G^2}{B^2} < 0, \quad (43)$$

где

$$A = \frac{F_0(n)}{\tau_z}, \quad B = \frac{f_0(n)}{\tau_d}, \quad G = \frac{f_0(n)}{\tau_z} + \frac{S(\varepsilon)}{\tau_\infty}.$$

Из (43) следует, что условие возникновения осцилляций может быть выполнено лишь при $A \neq 0$, $B \neq 0$, $G \neq 0$. Считая, что $\tau_{pc} \sim \tau_z$ и используя (43), получим условие существования осциллирующих режимов заполнения пористого тела:

$$\begin{aligned} W(x', Y, \theta, n) &= \left(1 - x' \frac{Y}{\theta - Y}\right)^2 - 2x' \left[1 + \frac{S(\varepsilon)}{f_0(n)}\right] - \\ &- 2x'^2 \frac{Y}{\theta - Y} \left[1 + \frac{S(\varepsilon)}{f_0(n)}\right] + x'^2 \left[1 + \frac{S(\varepsilon)}{f_0(n)}\right]^2 < 0, \end{aligned} \quad (44)$$

где $x' = \tau_d/\tau_z$. Неравенство (44) при заданных значениях полной доли заполненных и доступных пор θ , доли заполненных пор Y и отношения времен $x' = \tau_d/\tau_z \ll 1$ определяет, из какого числа пор состоит кластер, заполнение-освобождение которого приводит к возникновению осциллирующего режима. Решение линейной системы уравнений (42) громоздко и здесь не приводится. Характерный период T_0 осцилляций по порядку величины совпадает с характерным временем образования-освобождения кластера заполненных пор. Анализ условия (44) показывает, что в случае медленного заполнения ($\tau_V > \tau_p \gg \tau_z > \tau_d$), когда $\theta \leq \theta_{c0}$ и $S(\varepsilon) = 0$, осцилляции отсутствуют. При быстром заполнении ($\tau_V > \tau_z > t \geq \tau_p > \tau_d$) вблизи перехода в новое состояние имеем $\theta \sim \theta_0$, $S(\varepsilon) > 0$, а доля заполненных пор невелика, $Y \ll 1$. В этом случае выполнение условия (44) возможно для некоторого значения числа n .

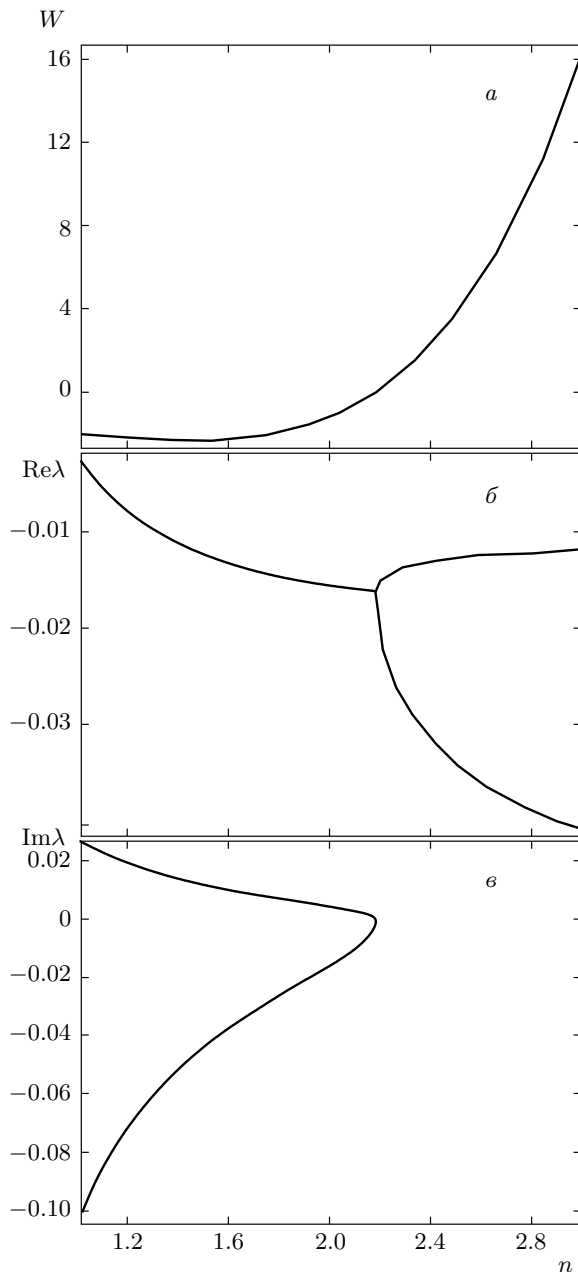


Рис. 9. Зависимости функции $W(x', Y, n)$ (а), а также действительной (б) и мнимой (в) частей собственных значений матрицы (44) от числа n пор в кластере, построенные при $x = 0.01$, $Y = 0.01$, $\theta_0 = \theta_c = 0.28$

На рис. 9 представлен типичный график функции $W(x', Y, n)$ и собственных значений матрицы (42) в зависимости от числа пор в кластере n . Видно, что действительные части собственных значений матрицы системы уравнений (42) отрицательны для любого числа пор в кластере. Условие (44) выпол-

нено для кластера состоящего из $n < n_k = 2$ пор, при этом при $n < 2$ у собственных значений матрицы системы уравнений (42) возникает мнимая часть, обращающаяся в нуль при $n \geq 2$ (рис. 9).

Наличие у собственных значений матрицы системы уравнений (42) мнимой части соответствует возникновению осциллирующего режима заполнения. Поэтому при $x' = 0.01$, $Y = 0.01$, $\theta_0 = 0.28$ к возникновению осциллирующего режима приводит заполнение–освобождение кластера, содержащего $n \approx 2$ пор. Из выражения (6) следует, что этот процесс происходит за времена примерно $2\tau_0$, поэтому в случае выполнения условий быстрого заполнения возможно появление осцилляций с периодом $T_0 \approx 2\tau_0$, которые должны сопровождать заполнение пористого тела.

Подставляя уравнение (40) в (9), считая условие (44) выполненным для $n \sim n_k \approx 2$ и сохраняя осциллирующую часть, получаем

$$\begin{aligned} \theta(t) &= \theta_0 + \delta\theta(t), \quad |\delta\theta(t)| \ll \theta_0, \\ \delta\theta(t) &= n_k [\delta f(n_k, t) + \delta F(n_k, t)]. \end{aligned} \quad (45)$$

Для осцилляций давления из уравнения (3) найдем

$$\delta p(t) = \delta\theta(t) \left[\int_0^\infty \frac{\partial w(R, p_c)}{\partial p} f_r(R) R^3 dR \right]^{-1}. \quad (46)$$

Таким образом, возникновение осцилляций функций распределения $\delta f(n_k, t)$ и $\delta F(n_k, t)$ приводит к возникновению осцилляций давления с периодом $T_0 \approx 2\tau_0$.

Найдем зависимость объема от времени в осциллирующем режиме. Для этого подставим (45) в уравнение (38). Решение получившегося уравнения имеет вид

$$\begin{aligned} x(t) &= \theta_0 \left\{ 1 + \frac{\theta_0 - x(0)}{x(0)} \exp \left\{ -\frac{1}{\tau_V} \times \right. \right. \\ &\times \left. \left. \int_0^t [\theta_0 + (1 + \zeta(\theta_0 - \theta_c)\zeta^{-1}) \delta\theta(t)] dt \right\} \right\}^{-1}. \end{aligned} \quad (47)$$

Здесь $x(0)$ — доля пор, заполненных к моменту перехода системы в новое состояние, величина τ_V определена соотношением (31). Поскольку характерный период осцилляций $T_0 \approx 2\tau_0 \ll \tau_V$, на временах $t \geq \tau_V$ величина $\int_0^t \delta\theta(t) dt \approx 0$ и, следовательно, величина относительного объема должны быть малыми по сравнению с осцилляциями давления (46).

3.6. Физическая картина заполнения пористого тела несмачивающей жидкостью

Таким образом, в рамках рассмотренной модели складывается следующая картина процесса заполнения несмачивающей жидкостью неупорядоченного нанопористого тела (см. рис. 7). Заполнение описывается как пространственно-неоднородный процесс с помощью функций распределения кластеров из доступных пустых, $f(n, t)$, и доступных заполненных, $F(n, t)$, пор. Эти функции удовлетворяют кинетическим уравнениям, которые учитывают парные «взаимодействия» кластеров из доступных пустых пор с кластерами доступных заполненных пор. При медленном заполнении, когда характерное время роста давления τ_p больше, чем характерное время заполнения, вблизи известного в стандартной теории перколяции перколяционного порога θ_{c0} должно наблюдаться явление критического замедления (см. рис. 7). При этом характерное время заполнения $\tau_V \rightarrow \infty$, когда $\theta \rightarrow \theta_{c0}$ и, следовательно, при давлении $p \rightarrow p_{c0}$. В этих условиях заполняются все доступные при данном давлении поры и бесконечный кластер пустых доступных пор не образуется ($P(\varepsilon) = 0$, см. рис. 7).

При быстром увеличении давления, когда время τ_p меньше характерного времени τ_z заполнения кластеров доступных пор, на масштабе времени $t \sim \tau_z$ доступные поры не успевают заполниться до достижения перколяционного порога θ_{c0} , так что достигаются значения $\theta > \theta_{c0}$ и образуется бесконечный кластер из доступных, но незаполненных пор. При этом $P(\varepsilon) \neq 0$ (см. рис. 7). Стационарные функции распределения $f_0(n)$ и $F_0(n)$ формируются соответственно на временах τ_d и τ_z , причем $\tau_d < \tau_z$. Из условия разрешимости системы кинетических уравнений для функции $F_0(n)$ следует, что функция $F_0(n)$ отлична от нуля лишь при достижении системой по мере роста давления нового порога заполнения по доле пустых доступных пор, $\theta_c = 0.28$, больше, чем известный в теории перколяционный порог $\theta_{c0} = 0.18$. Пороговое значение $\theta_c = 0.28$ является новой характеристикой динамики заполнения пористого тела. В области значений θ от 0.18 до 0.28 при характерном времени роста давления $\tau_p < \tau_z$ заполнение пористого тела не должно наблюдаться (см. рис. 7).

Анализ показал, что при $t \gg \tau_z$ функция распределения кластеров из доступных пор квазистационарна, $f(n, t) \approx f_0(n, \varepsilon(t))$, а у кинетического уравнения для функции распределения кластеров из заполненных пор, $F(n, t)$, при $n \rightarrow \infty$ и $\theta > \theta_c$ вбли-

зи нового порога существует малое положительное собственное значение $\lambda_\infty \sim (\theta - \theta_c)^\zeta$, $\zeta \approx 0.8$. Это собственное значение определяет характерное время роста макроскопической величины объема пространства пор, заполненного жидкостью ($\tau_V \sim \lambda_\infty^{-1}$). Остальные собственные значения λ_n отрицательны и соответствуют характерным частотам релаксации кластеров заполненных пор конечных размеров. Поэтому процесс заполнения гранулы пористого тела представляет собой быстрый (за время $\tau_z \ll \tau_V$) процесс образования кластеров заполненных пор конечного размера вокруг бесконечного кластера доступных пор. Через эти кластеры жидкость протекает в бесконечный кластер доступных пор, заполняя его за макроскопическое время $t \geq \tau_V \gg \tau_z$.

Из решения кинетического уравнения для функции распределения $F(n, t)$ следует, что в течение времени заполнения τ_V рост функции распределения $F(n, t)$ за счет роста давления и, следовательно, величины θ , компенсируется изменением $F(n, t)$ за счет заполнения кластеров доступных пустых пор в результате их взаимодействия (перетекания жидкости) с кластерами заполненных пор, а также за счет протекания жидкости в бесконечный кластер доступных пор из заполненных кластеров конечных размеров. Такая компенсация достигается тем, что система, состоящая из несмачивающей жидкости и нанопористого тела «забрасывается» за новый порог заполнения θ_c , и при $\theta = \theta_0 > \theta_c$ характерное время заполнения τ_V не зависит от вязкости жидкости, обеспечивая эту динамическую компенсацию, и определяется временем роста давления τ_p , так что $\tau_V = \tau_p(\theta_0 - \theta_c)^{-\rho}$, $\rho \approx 0.4$. Таким образом, в течение процесса заполнения пористого тела доля доступных пор θ_0 и, следовательно, давление остаются постоянными.

При доле доступных пор вблизи (выше) нового порога θ_c система кинетических уравнений для функций распределения кластеров из доступных пустых $f(n, t)$ и доступных заполненных $F(n, t)$ пор имеет осциллирующие решения. Характерный масштаб периода осцилляций порядка τ_z . Осцилляции должны наблюдаться в течение времени заполнения τ_V и соответствуют периодическому заполнению–вытеканию жидкости из кластеров определенных размеров.

4. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ И СРАВНЕНИЕ С ЭКСПЕРИМЕНТОМ

Проведенные эксперименты показали, что для исследованной системы, состоящей из несмачиваю-

щей жидкости и нанопористого тела, характерные время изменения объема и давления составляют соответственно $\tau_V \approx 25$ мс и $\tau_p \approx 5$ мс (рис. 5). Оценим характерные времена τ_z и τ_0 . Для этого запишем

$$\tau_V \sim V(L)/SJ, \quad (48)$$

где $V(L)$ — объем гранулы размером L , S — площадь поверхности гранулы, через которую затекает жидкость, J — расход жидкости. Воспользуемся линейной связью скорости течения жидкости с градиентом давления:

$$J = \frac{k_n}{\bar{\eta}} \frac{\Delta p}{L}, \quad (49)$$

где k_n — неизвестный коэффициент, имеющий смысл коэффициента проницаемости среды [28]. Полагая $V(L) = 4\pi L^3/3$, $S = 4\pi L^2$, получаем

$$\tau_V \sim L^2 \bar{\eta} / 3k_n \Delta p. \quad (50)$$

Считая время τ_V заданным, из соотношения (49) найдем неизвестный коэффициент k_n :

$$k_n \sim L^2 \bar{\eta} / 3\tau_V \Delta p. \quad (51)$$

Тогда из определения (6) для $\tau_0 = 4\bar{\eta}\bar{R}L/3k_n\Delta p$ найдем

$$\tau_0 \sim 4\bar{R}\tau_V/L. \quad (52)$$

Для $\bar{R} \approx 10$ нм, $L \approx 1$ мкм величина $\tau_0 \approx 1$ мс. Из (6) для гидродинамического времени $\tau_z \sim \tau_0(p)(n^{-q}m^{1-q})$ при $\theta \sim \theta_0 \approx 0.3$ найдем $\tau_z \approx 10$ мс. Из соотношения $\tau_d = \varepsilon^{1+\gamma}(\theta_0)\tau_p$ при $\gamma = 0.6$ получим $\tau_d \approx 0.1$ мс. Таким образом, в проведенных опытах для исследованных систем выполняются неравенства, характерные для быстрого заполнения ($\tau_V > \tau_z > \tau_p > \tau_0 > \tau_d$), что позволяет использовать развитую модель заполнения для описания экспериментальных данных. При медленном изменении давления ($\dot{p} \sim 1$ атм/с) $\tau_p \sim 100$ с, поэтому $\tau_p \gg \tau_z > \tau_d$. Это оправдывает использование соотношений (10), (12) для описания результатов экспериментов по медленному заполнению нанопористого тела несмачивающей жидкостью [8, 20].

Величину θ_0 , возникающую вследствие компенсации внешнего воздействия заполняемым нанопористым телом и определяющую порог начала заполнения, можно оценить, если воспользоваться соотношением (33), из которого получим

$$\theta_0 = \theta_c + \left[\frac{\tau_0}{z\tau_p} \varepsilon^{2/3}(\theta_c) \right]^{1/\zeta}, \quad (53)$$

откуда при $\tau_0 \approx 1$ мс, $\tau_V \approx 25$ мс найдем $\theta_0 = \theta_c + 0.003 \approx 0.283$. Таким образом, процесс

заполнения пористого тела в проведенных экспериментах может начаться вблизи перехода системы в новое состояние заполнения при $|\theta_0 - \theta_c|/\theta_c \sim 10^{-2}$. Следует иметь в виду, что вследствие конечности размера гранул перколяционный порог θ_{c0} , а поэтому и величины, из него определяемые, такие как θ_0 и θ_c , также будут иметь значения, отличающиеся от соответствующих величин в случае бесконечной среды. Это отличие можно оценить, полагая, что протекание через гранулу размером L наступит, когда корреляционная длина $\xi \sim \bar{R}/\varepsilon^\nu(\theta)$, $\nu \approx 0.8$ [32] станет равной размеру гранулы. Поэтому

$$\theta_{c0}(L) = \theta_c - (\bar{R}/L)^{1/\nu}. \quad (54)$$

Отсюда находим $\theta_{c0}(L) - \theta_c \sim 10^{-3}$, что свидетельствует о возможности использования приближения бесконечной среды при описании проведенных экспериментов.

Из соотношений (22) и (23) следует, что положительное собственное значение $\lambda_\infty > 0$, которое определяет характерное время заполнения объема пористого тела, формируется в пределе $n \rightarrow \infty$. Численное решение уравнений (4), (5) показывает, что формирование положительного собственного значения у системы уравнений (4), (5) начинается при числе пор в кластере $n > 100$. В то же время для рассматриваемой системы гранула размером $L = 1-10$ мкм содержит число пор, равное $n \sim L^3/\bar{R}^3 \sim 10^6-10^{12}$, что дает возможность использовать полученные в рамках приближения бесконечной среды соотношения из разд. 3 для описания экспериментальных зависимостей.

Процесс заполнения пористого тела протекает при доле доступных пор $\theta_0 \approx 0.28$. При этом для исследованных систем давление заполнения $p_0 \approx 1.2p_{c0}$. Из выражения (1) следует, что вероятность того, что пора доступна для заполнения, при комнатной температуре составляет 0.93, и, следовательно, доступными для заполнения становятся 93% всех пор гранулы пористого тела. Из рис. 6 видно, что при $\theta_0 \approx 0.28$ около 70% пор пористого тела находятся в бесконечном кластере доступных пор. При этом оставшиеся 23%, не принадлежащие бесконечному кластеру, образуют кластеры конечного размера. Они окружают бесконечный кластер и, заполняясь за время $\tau_z \approx 10$ мс, образуют кластеры заполненных пор конечного размера, через которые жидкость протекает в бесконечный кластер доступных пор, заполняя его за характерное время $\tau_V \approx 25$ мс. Таким образом, процесс заполнения гранулы пористого тела при быстром сжатии можно рассматривать как однородный и происходящий

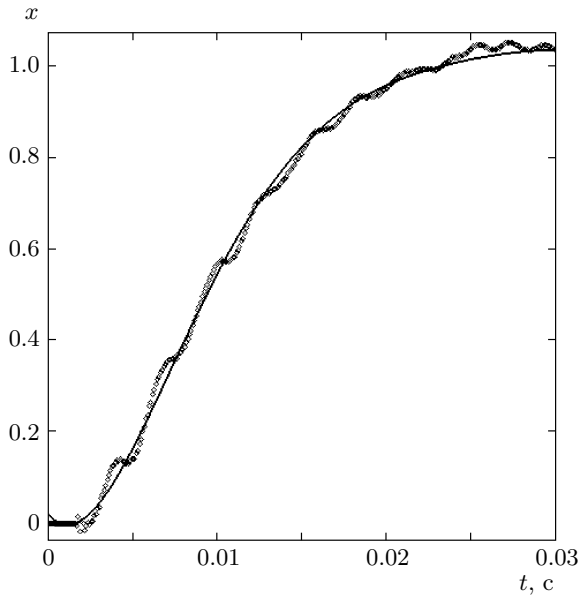


Рис. 10. Зависимости доли x заполненного объема от времени для системы L23 + CaCl₂ (точки) и рассчитанная по уравнению (38) (сплошная линия)

одновременно во всем пространстве пор гранулы с характерным временем τ_z процесс заполнения жидкостью кластеров доступных пор конечного размера (около 20 % всех пор в пористом теле) и последующего перетекания жидкости из них в заполняемый разрастающийся «бесконечный» кластер доступных пор, содержащий примерно 70 % всех пор в пористом теле с большим характерным временем $\tau_V \approx 25$ мс.

Проведенные эксперименты показали, что зависимости давления заполнения и заполненного объема от времени не изменяются при изменении коэффициента вязкости жидкости в пять раз. Давление заполнения p_c , при котором происходит переход пористого тела в новое состояние, определяются из уравнения (34), которое не содержит вязкости, и, следовательно, p_0 от вязкости не зависит. Численное решение уравнения (34) при $\theta_0 = 0.28$ дает $p_0 = 200$ атм, что соответствует экспериментальным данным (см. рис. 5). Из уравнения (39) и соотношения (40) следует, что время заполнения объема не зависит от вязкости жидкости, что связано с динамической компенсацией внешнего воздействия системой несмачивающая жидкость – нанопористое тело. На рис. 10 представлена зависимость доли x заполненного объема от времени для системы L23 + CaCl₂, рассчитанная по уравнению (38). Видно удовлетворительное совпадение экспериментальной и теоретической зависимостей. Следует отметить, что уравнение (38)

справедливо на временах $t \sim \tau_V > \tau_z \approx 10$ мс. Поэтому совпадение теоретической и экспериментальной зависимостей заполненного объема на меньших временах является случайным.

В рамках развитой модели величина заполненного объема и время заполнения пористого тела зависят от энергии сжатия. Эти зависимости можно найти из уравнения (38). Действительно, домножая (38) на p_0 и учитывая, что $E = \int_0^{x_{max}} p dx$, где x_{max} – максимальная доля заполненного объема, получим

$$E = \int_0^{x_{max}} p_0 dx = \int_0^{\tau_{in}} dt \frac{p_0}{\tau_V} x(1-x) \approx \frac{p_0}{2\tau_V} \tau_{in}. \quad (55)$$

Давление слабо зависит от энергии сжатия, имея тенденцию роста в пределах погрешности измерений (см. рис. 3а). Поскольку p_0 и τ_V в нулевом приближении не зависят от энергии сжатия, из соотношения (55) следует, что время заполнения $\tau_{in} \propto E$. Интегрируя уравнение (38) по времени, найдем

$$x_{max} = \int_0^{\tau_{in}} \frac{dt}{\tau_V} x(1-x) \approx \frac{\tau_{in}}{2\tau_V} \propto E. \quad (56)$$

Отсюда следует, что в рамках представленной модели максимальный заполненный объем линейно зависит от энергии сжатия и, следовательно, расход жидкости при заполнении пористого тела не зависит от энергии. Зависимости (55) и (56) для времени заполнения и максимального заполненного объема от энергии сжатия описывают экспериментальные данные в пределах погрешности измерений (см. рис. 3б,в).

Величина давления p_0 начала заполнения также зависит от энергии. Действительно, из (29), (33) найдем

$$(\theta_0 - \theta_c)^\zeta \sim \frac{\tau_0(p_c)}{\varepsilon \tau_p} p_c \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial p} \right)_{p=p_c}, \quad \zeta \approx 0.8. \quad (57)$$

Проинтегрируем (57) по p и получим

$$\int dp p_c \frac{\tau_0(p_c)}{\tau_p} \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial p} \right)_{p=p_c} \approx \frac{\tau_0(p_c)}{\tau_p} \int p_c d\theta \approx \frac{\tau_0(p_c)}{\tau_p} E, \quad (58)$$

$$\int dp (\theta_0 - \theta_c)^\zeta = (\theta_0 - \theta_c)^\zeta p_c. \quad (59)$$

Здесь E – энергия сжатия на единицу объема пор нанопористого тела. Используя выражения (58), (59), из (57) получим

$$\theta_0(E) = \theta_c + \left(\frac{\tau_0(p_c)}{\tau_c} \frac{E}{p_c} \right)^{1/(\zeta+1)}. \quad (60)$$

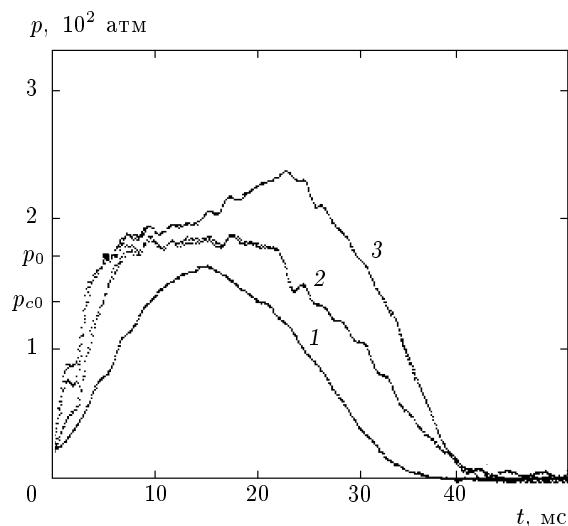


Рис. 11. Зависимость давления заполнения p от времени для системы L23 + H₂O при различных энергиях сжатия $E = 10$ Дж (1), 35 Дж (2), 60 Дж (3). Масса пористого тела 4 г, пороговые давления $p_{c0} = 150$ атм, $p_c = 180$ атм

Полагая $p_0(E) = p_c + \delta p(E)$, из (34) найдем

$$\delta p(E) = \left[\int_0^\infty \frac{\partial w(R, p_c)}{\partial p} f_r(R) R^3 dR \right]^{-1} \times \left(\frac{\tau_0(p_c)}{\tau_p} \frac{E}{p_c} \right)^{1/(\zeta+1)}. \quad (61)$$

Из (61) следует, что $\delta P(E) \propto E^{1/(\zeta+1)}$ и, следовательно, $p_0(E) - p_c \propto E^{1/(\zeta+1)}$. Поэтому при компенсации внешнего воздействия с различной энергией сжатия достигаемые превышения доли доступных пор над пороговым значением θ_0 и, следовательно, превышение давления заполнения p_0 над пороговым давлением зависят от энергии сжатия. Это обеспечивает скорость заполнения (с характерным временем τ_V), удовлетворяющую соотношению (33). Зависимость давления p_0 от энергии сжатия представлена на рис. 3а. Видно, что экспериментальные данные описываются соотношением (61) в пределах погрешности измерений. В соответствии с уравнением (32), отражающим условие компенсации системой внешнего воздействия, в рамках предложенной модели для исследованных систем временные зависимости давления заполнения и заполненного объема (см. рис. 5) не изменяются при изменении вязкости жидкости.

Таким образом, для исследованных систем L23 + H₂O и L23 + CaCl₂ при быстром сжатии заполне-

ние пористого тела носит неоднородный характер, когда при достижении нового порога заполнения θ_c по доступным порам, большего, чем известный порог протекания θ_{c0} , формируются кластеры заполненных пор, обеспечивающие протекание жидкости к бесконечному кластеру доступных, но незаполненных пор. Согласно предложенной модели, поглощение энергии сжатия происходит при постоянном давлении p_0 , большим давления p_c , соответствующего новому порогу θ_c . Это давление p_0 определяется условием компенсации внешнего воздействия путем роста числа и размеров кластеров заполненных пор при заданной скорости роста давления, что обеспечивает перетекание жидкости в бесконечный кластер доступных пор при постоянном давлении. Такой режим заполнения возникает, если характерное время роста давления τ_p меньше характерного времени заполнения кластера доступных пор. Это обеспечивается при росте давления достижением значения доли доступных пор $\theta > \theta_c$ без заполнения доступных пор и образованием бесконечного кластера доступных пор.

С другой стороны, при выполнении условия компенсации величина τ_p может быть, в соответствии с уравнением (39), содержащим множитель $\varepsilon^{-2/3}(\theta_0)$, меньше характерного времени заполнения τ_V или близка к нему. В рамках такой картины, если давление p при быстром сжатии оказывается таким, что выполняется неравенство $p_{c0} < p < p_c$, то заполнение пористого тела не происходит. Существование такого режима заполнения (существование «щели» заполнения по давлению) подтверждается результатами экспериментов, приведенных на рис. 11. Видно, что при заполнении пористого тела достигалось максимальное давление $p = 160$ атм (кривая 1). Эта величина больше значения $p_{c0} = 150$ атм, но меньше порога $p_0 = 180$ атм. При этом изменение объема системы в пределах погрешности измерений совпадает с изменением объема за счет деформации. Режим заполнения при постоянном давлении не реализуется, если энергия сжатия превышает максимальное значение ($E = 60$ Дж, кривая 3 на рис. 11), определяемое удельной энергией заполнения пористого тела. В этих условиях при уменьшении расхода жидкости по мере заполнения пористого тела достигается значение $J < J_{min} = J(E) = \text{const}$ и не обеспечивается необходимая скорость поглощения энергии при характерном времени роста давления. Поэтому откликом системы, состоящей из несмачивающей жидкости и нанопористого тела, является возрастание давления до максимума и последующее вытекание (рис. 11, кривая 3). Отме-

тим, что величина J_{min} не может быть вычислена в рамках приближения среднего поля и предположения о неизменности среды в процессе заполнения, поскольку в исходных кинетических уравнениях (3), (4) не учитывается взаимодействие кластеров заполненных пор друг с другом.

Авторы благодарны Л. А. Максимова за прочтение работы и ценные замечания, а также И. В. Троян за обсуждение результатов и помощь в работе.

ЛИТЕРАТУРА

1. M. Sahimi, Rev. Mod. Phys. **65**, 1393 (1993).
2. A. H. Thompson, A. J. Katz, and R. A. Raschke, Phys. Rev. Lett. **58**, 29 (1987).
3. Е. Федер, *Фракталы*, Мир, Москва (1991).
4. В. Н. Богомолов, УФН **124**, 171 (1978).
5. А. Ю. Фадеев, В. А. Ерошенко, Росс. хим. ж. **39**(6), 93 (1995); В. А. Ерошенко, А. Ю. Фадеев, Ж. физ. химии **70**, 1482 (1996).
6. G. P. Matthews, C. J. Ridgway, and M. C. Spearing, J. Colloid Interf. Sci. **171**, 8 (1995).
7. J. Kloubek, J. Colloid Interf. Sci. **163**, 10 (1994).
8. В. Д. Борман, А. М. Грехов, В. И. Троян, ЖЭТФ **118**, 193 (2000).
9. X. Kong, F. B. Surani, and Y. Qiao, J. Mater. Res. **20**, 1042 (2005).
10. Y. Qiao and X. Kong, Phys. Scr. **71**, 27 (2005).
11. F. B. Surani, X. Kong, and Y. Qiao, Appl. Phys. Lett. **87**, 251906 (2005).
12. Y. Qiao and X. Kong, Phys. Scripta **71**, 27 (2005).
13. X. Kong and Y. Qiao, Appl. Phys. Lett. **86**, 151919 (2005).
14. C. V. Suci, T. Iwatsubo, and S. Deki, J. Colloid Interf. Sci. **259**, 62 (2003).
15. А. Хан, X. Kong, and Y. Qiao, J. Appl. Phys. **100**, 014308 (2006).
16. F. B. Surani and Y. Qiao, J. Appl. Phys. **100**, 034311 (2006).
17. F. B. Surani, A. Han, and Y. Qiao, Appl. Phys. Lett. **89**, 093108 (2006).
18. X. Chen, F. B. Surani, X. Kong et al., Appl. Phys. Lett. **89**, 241918 (2006).
19. X. Kong and Y. Qiao, J. Appl. Phys. **99**, 064313 (2006).
20. В. Д. Борман, А. А. Белогорлов, А. М. Грехов и др., ЖЭТФ **127**, 431 (2005).
21. L. E. Nielsen and R. F. Lande, *Mechanical Properties of Polymers and Composites*, Marcell Dekker, New York (1993).
22. V. N. Bogomolov, Phys. Rev. B **51**, 17040 (1995).
23. В. Д. Борман, А. А. Белогорлов, А. М. Грехов и др., Письма в ЖТФ **30**(23), 1 (2004).
24. Б. И. Шкловский, А. Л. Эфрос, *Электронные свойства легированных полупроводников*, Наука, Москва (1979).
25. M. V. Isichenko, Rev. Mod. Phys. **64**, 961 (1992).
26. F. B. Surani, X. Kong, D. B. Panchal et al., Appl. Phys. Lett. **87**, 163111 (2005).
27. В. Д. Борман, А. А. Белогорлов, А. М. Грехов и др., Письма в ЖЭТФ **74**, 287 (2001).
28. К. С. Басниев, И. Н. Кочина, В. М. Максимов, *Подземная гидромеханика*, Недра, Москва (1993).
29. *Химия привитых поверхностных соединений*, под ред. Г. В. Лисичкина, Физматлит, Москва (2003).
30. Справочник *Физические величины*, Энергоатомиздат, Москва (1991).
31. *Handbook of Chemistry and Physics*, ed. by D. R. Lide CRC Press, London (1994).
32. Ю. Ю. Тарасевич, *Перколяция: теория, приложения, алгоритмы*, УРСС, Москва (2002).
33. А. А. Абрикосов, Письма в ЖЭТФ **29**, 72 (1979).
34. Ф. М. Морс, Г. Фешбах, *Методы теоретической физики*, т. 2, Изд-во иностр. лит., Москва (1958).