

УДК 621.35.035

Чернюк Артём Михайлович канд. техн. наук, доцент кафедры электроэнергетики, *ach2@yandex.ru*
Украинская инженерно-педагогическая академия, г. Харьков, Украина. Ул. Университетская, 16, г. Харьков, Украина, 61003

АНАЛИЗ МЕТОДОВ МОДЕЛИРОВАНИЯ СТРУКТУРНО-ГЕОМЕТРИЧЕСКИХ ФОРМ ПРОВОДЯЩИХ ПОРИСТЫХ СРЕД

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

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

Чернюк Артем Михайлович канд. техн. наук, доцент кафедры электроэнергетики, *ach2@yandex.ru*
Українська інженерно-педагогічна академія, м. Харків, Україна. Вул. Університетська, 16, м. Харків, Україна, 61003

АНАЛІЗ МЕТОДІВ МОДЕЛЮВАННЯ СТРУКТУРНО-ГЕОМЕТРИЧНИХ ФОРМ ПОРИСТИХ СЕРЕДОВИЩ, ЩО ПРОВОДЯТЬ

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

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

Chernyuk Artem Mikhaylovich Ph. D., associate professor of department of electroenerg, *ach2@yandex.ru*
Ukrainian engineer-pedagogical academy, Kharkov, Ukraine. Universitetskaya str., 16, Kharkov, Ukraine, 61003

ANALYSIS OF METHODS OF DESIGN OF STRUCTURALLY-GEOMETRICAL FORMS OF CONDUCTING POROUS ENVIRONMENTS

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

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

Введение

На всех этапах развития науки и техники научные достижения становились возможными во многом благодаря особым свойствам тех или иных материалов. Начиная от армирования глиняного кирпича соломой и заканчивая открытием особых свойств композитных конструкционных, проводниковых и полупроводниковых материалов. Во многих случаях свойства материалов с одной стороны являются определяющим для разработки новейших технологий (графен, пористый кремний и т. д.), а с другой необходимость развития научно-технического прогресса определяет разработку материалов с особыми свойствами или придание известным материалам особых свойств [1].

Широкое применение в электротехнике и электронике получили проводящие пористые материалы начиная от проводящего пористого грунта, как среды растекания тока в земле, жидкостных пористых электродов топливных элементов, аккумуляторных батарей и устройства электролиза и заканчивая наноструктурированным пористым кремнием

полупроводниковых элементов [2–5]. На рис. 1 представлены характерные виды пористых структур [6].

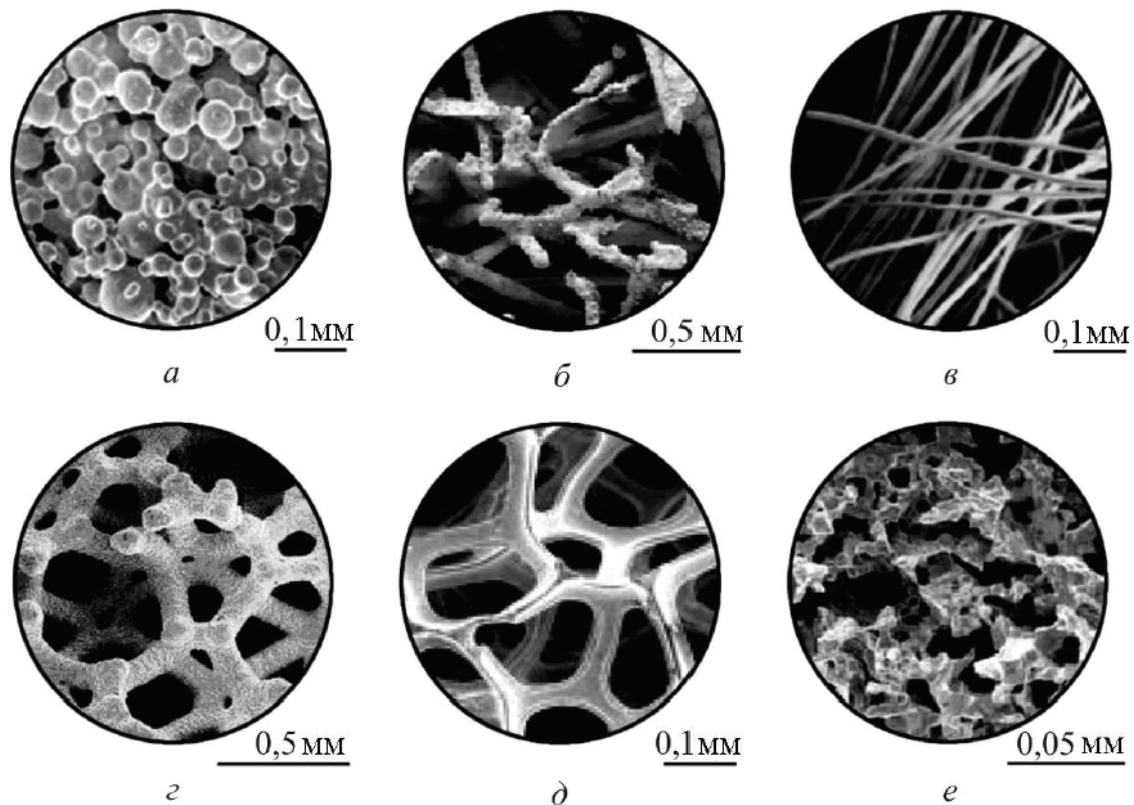


Рис. 1. Микрофотографии образцов различных пористых материалов: а) капельная микроструктура пористого материала из никель-хром-молибденового сплава; б) волокнистый пористый материал из никель-алюминиевого сплава; в) пористый материал из углеродного волокна; г) пористый вольфрам с вспененной структурой; д) пористый никель с вспененной структурой; е) пористый алюминий с ячеистой пеноподобной структурой

Особые свойства пористых проводниковых материалов определяются рядом факторов.

Во-первых: данные материалы имеют многофазную структуру. В объёме пористой структуры присутствует как минимум две характерных фазы (фаза основы и фаза пор). В зависимости от степени заполнения порового пространства и состава заполняющего вещества количество фаз может увеличиваться. Так, к примеру, в песке, пропитанном естественным электролитом можно выделить как минимум три характерные фазы. Фазу основы (непроводящие песчинки), фазу пустых незаполненных пор (также не проводящую электрический ток) и фазу порового пространства, заполненную электролитом обладающим свойством ионной проводимости. Проводящие свойства многофазной структуры пористого материала будут зависеть от свойств отдельных фаз, их удельного содержания в общей структуре материала, геометрических характеристик построения многофазной пористой среды, особенностей процесса переноса электрического заряда и поляризации пористой структуры и т. д., что говорит о сложности описания процессов проводимости в данной среде.

Во-вторых: пористый проводящий материал в отличие от монолитного материала имеет развитую внутреннюю поверхность, что значительно увеличивает площадь контакта различных фаз, а значит, увеличивает интенсивность процесса проводимости в данных фазах. Так важнейшей характеристикой скорости электрохимического процесса на пористом электроде является плотность тока i – величины электрического тока, проходящего через данный электрод, отнесённая к единице поверхности электрода (т. е. к единице поверхности контакта металла с раствором электролита). Плотность тока, проходящего через пористый электрод, отнесённая к единице габаритной поверхности электрода (т.е. внешней

поверхности без учета пористости или шероховатости), называется габаритной плотностью тока I . Зачастую степень увеличения реальной площади контакта проводящих фаз за счёт развитой внутренней поверхности пористого материала характеризуют так называемым фактором шероховатости

$$\gamma = S / S_{габ} ,$$

где S – истинная поверхность пористого электрода (общая поверхность контакта фаз, на которой может протекать электрохимическая реакция, значительно превышающая габаритные размеры электрода);

$S_{габ}$ – габаритная поверхность электрода без учёта внутренней развитой структуры.

В-третьих: в проводящих пористых многофазных структурах процесс протекания электрического тока зачастую сопровождается электрохимическими процессами взаимодействия веществ отдельных контактирующих фаз, процессами поляризации, зависящими от интенсивности протекания электрического тока в них и другими сопутствующими процессами.

Эти и прочие особенности проводящих пористых материалов и сред определяют сложность теоретического описания процессов проводимости в них и сопутствующих электрохимических процессов, процессов поляризации и т.д.

Таким образом, стоит актуальная научно-техническая задача моделирования структуры проводящих пористых систем и процессов проводимости в них.

Основной материал

Пористые структуры имеют самое широкое разнообразие, которое определяется их элементарным, химическим составом, строением твёрдых структур основания, происхождением пористости. В соответствии с различными видами классификаций пористых структур в общем виде можно выделить их две характерные группы: системы сложения (корпускулярные структуры) и системы вычитания (губчатые структуры). Их различие заключается в том, что образование первых происходит сложением (спеканием, прессовкой и т. д.) большого числа отдельных как монолитных, так и обладающих первичной пористостью, элементов, а развитие структур вычитания может быть результатом топомеханических превращений твёрдых веществ, пиролитического их разложения, выщелачивания и растворения компонентов исходной системы, высокотемпературных реакций твёрдого тела с газом, поверхностной и объёмной эрозии. Также следует отметить возможность формирования пористых структур сочетанием методов вычитания и сложения совместно включая формирование пористой структуры в процессе роста и химических или биологических превращений.

В результате формируется общий характер структуры пористого тела, определяемый в первую очередь его размерно-геометрическими факторами. По данному признаку выделяют *регулярные* пористые структуры с правильно чередующимися в объёме тела элементами в виде отдельных пор, имеющих определённые геометрические параметры (рис. 2. д, е, ж, з) или полостей и соединяющих их каналов и целых характерных кластеров и *стохастические*, образованные случайным образом, что определяет неправильную форму пор и каналов (рис. 2. а, б, в, г). Последние являются преобладающими в реальных объектах. Для данных нерегулярных стохастических систем характерен набор самых различных форм, размеров, локализаций пор и поровых каналов.

Столь сложная случайная конфигурация внутренней поверхности пористого тела не может быть достоверно описана прямыми геометрическими методами, поэтому остро стоит вопрос о приведении неправильной структуры пористого тела к некоторой структуре с внутренним порядком, обладающей свойствами подобия, что позволит определить основные параметры пористого тела, значимые для решения практических задач. В этом состоит моделирование структурно-геометрических форм стохастических проводящих пористых сред. Целью описания структуры пористых тел является разработка способов синтеза пористых систем и способов управления процессами в них. При этом моделирование

структуры пористых систем происходит в условиях наложения определённых ограничений, а выбор той или иной модели для описания одной и той же пористой системы зависит не только от самой системы но и от исследуемого процесса.

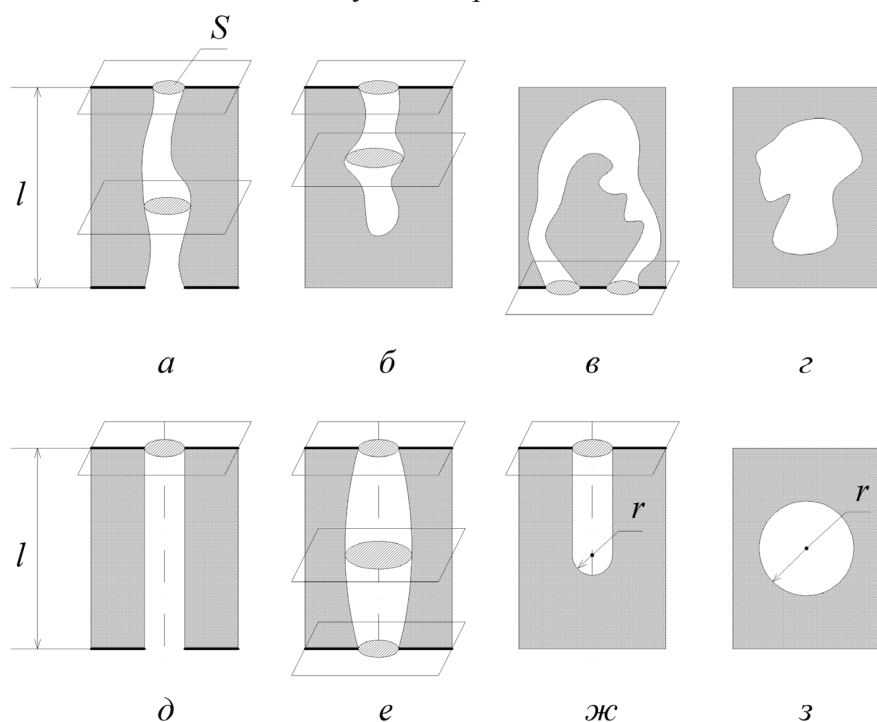


Рис. 2. Некоторые характерные типы пор:

а – открытая сквозная двухсторонняя, б – открытая тупиковая, в – открытая сквозная односторонняя, д – закрытая, е – открытая сквозная цилиндрическая, ж – открытая сквозная «бочкообразная», з – открытая тупиковая цилиндрическая, и – закрытая шарообразная

Для регулярных пористых структур с геометрическими формами внутреннего пространства близкими к правильным возможно использовать некоторые представленные на рис. 3 модели пористых систем.

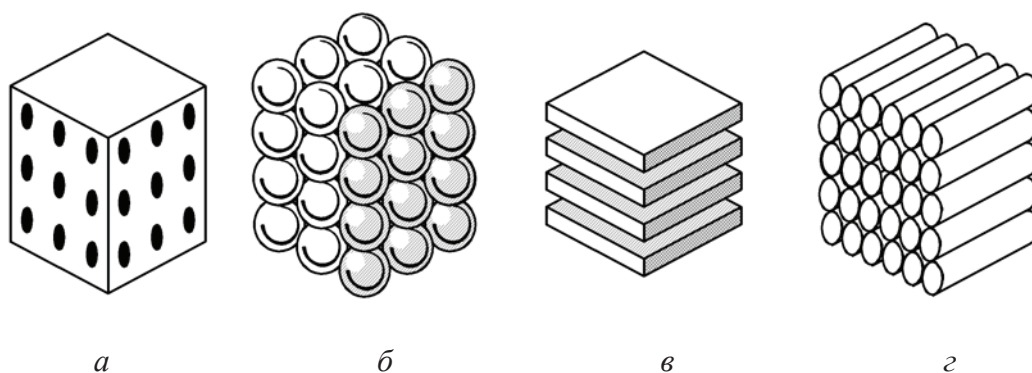


Рис. 3. Некоторые модели пористых систем:

а – цилиндрические капилляры, б – полуупакованные сферы, в – параллельные пластины, г – полуупакованные цилиндры

К примеру, модель полуупакованных цилиндров с успехом можно использовать для определения геометрических характеристик пористого кремния, внутренняя структура (рис. 4 а) и основные геометрические параметры (рис. 4 б) которого представлены на рис. 4, структуру слоистых однородных и композитных материалов возможно смоделировать с

помощью модели параллельных пластин, а корпускулярные пористые системы с помощью модели полуупакованных сфер.

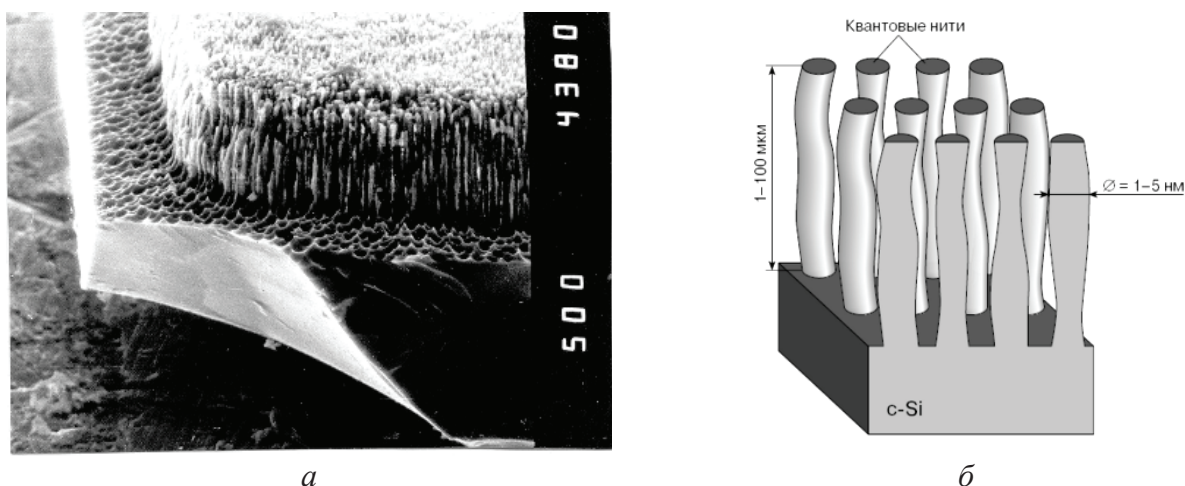


Рис. 4. Геометрические параметры и структура пористого кремния:
 а – структура пористого кремния,
 б – геометрические параметры структуры пористого кремния

Такие способы моделирования относятся к геометрическому (физическому) способу моделирования при котором геометрическое соответствие элементов структуры и модели является определяющим.

Выделяют 7 характерных моделей физического моделирования пористых систем [7] отражающих как корпускулярное строение пористых систем, так и губчатое, и подразделяющиеся на глобулярные и капиллярные.

В глобулярных моделях (рис. 3 б, в, г) основой скелета являются единичные элементы геометрической формы, уложенные определённым образом, поры такой структуры отражены в глобулярных моделях как пустоты между элементами (глобулами), а плотность укладки глобул отражается коэффициентом их упаковки, зависящим от формы глобул и способа их упаковки.

В капиллярных моделях свободный объём представляется как совокупность капилляров различного сечения, протяжённости и ориентации в пространстве. Простейшей капиллярной моделью является губчатая модель с непересекающимися цилиндрическими прямыми капиллярами (рис. 2 а). Такая модель, однако, не учитывает естественных для для реальных структур непрямолинейности и неодинаковости сечения пор (гофрировки), поэтому для уточнения модели и учёта указанных свойств капилляров модели последних усложняются и могут принимать различный вид (рис. 5) [8].

Усложнённая форма капилляров несколько уточняет модель, но не учитывает поперечных связей между капиллярами, поэтому наиболее адекватными капиллярными моделями пористых систем при физическом моделировании в настоящее время являются решётчатые модели с регулярной и случайной топологией и ветвящиеся модели. Следует отметить, что в данных моделях в качестве рёбер решётки могут приниматься как поровые капилляры, так и рёбра твёрдого основания пористой структуры, что характерно, например, для структуры жидкостных пористых электродов, где твёрдая проводящая фаза скелета занимает значительно меньший объём, чем фаза жидкости или газа (рис. 6)

Основной численной характеристикой решётчатых моделей является координационное число n характеризующее число связей в узле решётки. При этом число n принимает значение от 2 для серийной модели капилляра с пересекающимися каналами до $n \rightarrow \infty$ для решётки с идеальной связью.

Физическое моделирование пористых структур на основании максимально приближённого описания их геометрических параметров возможно лишь для материалов,

сформированных искусственно, промышленными методами, когда заранее известны основные размеры частиц пористой среды, эквивалентный радиус пор, известна технология изготовления материала, а сам он состоит из однотипных элементов одинаковой формы с геометрическими размерами одного порядка.

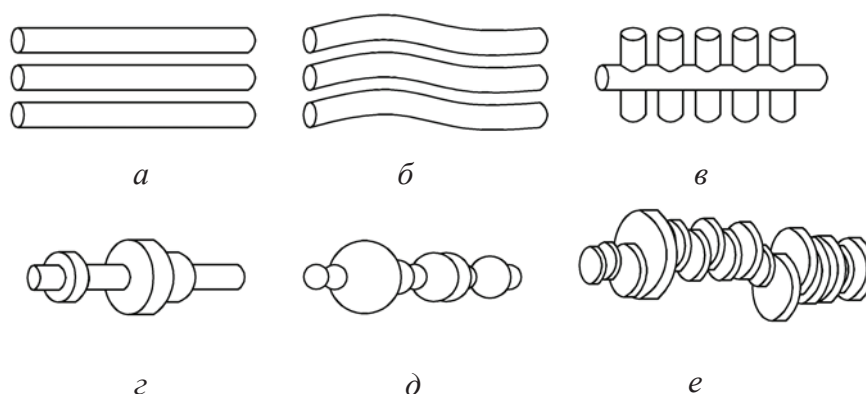


Рис. 5 Одномерные капиллярные модели пор:

а – прямые цилиндрические капилляры, б – извилистые капилляры, в – капилляр с тупиковыми порами, г – серийная модель из прямых цилиндрических полостей, д – серийная модель из сферических полостей, е – пора с диффузионной гофрировкой

В остальных случаях влияние случайных факторов настолько усложняет построение достоверной физической модели, что при решении практических задач подобную пористую систему представляют некоторой псевдогомогенной средой, обладающей определёнными свойствами. Определение данных свойств возможно либо экспериментальным (аппаратным) путём, либо на основании выявления и анализа усреднённых показателей отражающих параметры внутренней структуры материала.

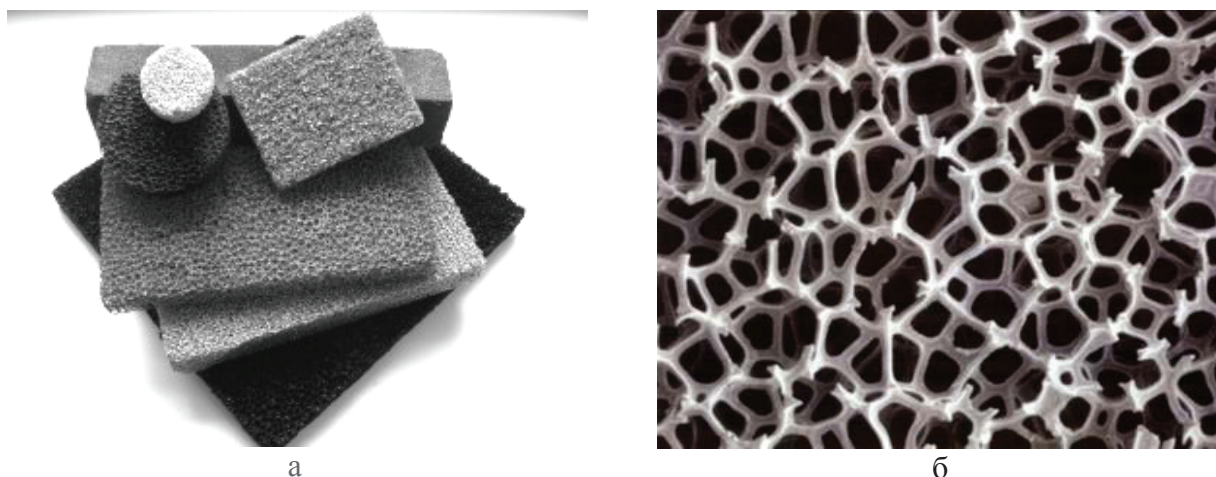


Рис. 6. Внешний вид (а) и внутренняя структура пористого электрода (б)

Математическое моделирование пористых структур на основе рассмотренных выше моделей и их разновидностей производится с использованием математического аппарата теории вероятности, интегральных и дифференциальных функций, на основании теории поля, с использованием основ теории перколяции и т. д.

В настоящее время при теоретическом описании неупорядоченных систем активно используются основы фрактальной теории, позволяющей получить статистические показатели хаотических природных и искусственно неупорядоченных систем [9, 10].

Важным свойством фрактальных систем является их самоподобие. Это означает, что структура фрактала в одном масштабе подобна его структуре в другом, большем масштабе, т. е., увеличив в какое-то число раз, любой элемент фрактальной структуры, мы получим элемент структуры того же фрактала. На этом основании пористую структуру можно представить фрактальной структурой подобной «губке» Серпинского (рис. 6) или иным фрактальным структурам различного числа итераций.

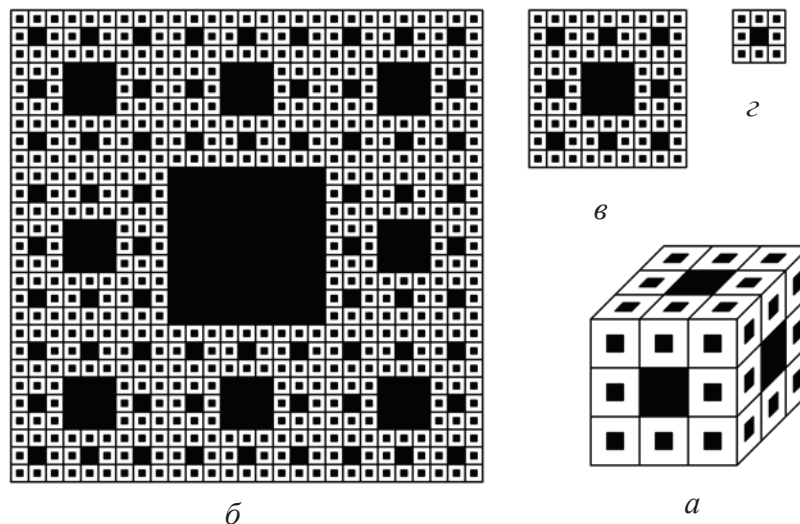


Рис. 6. Фрактальная пористая структура «губка» Серпинского:
а – общий вид фрактала «губки» Серпинского первой итерации,
б, в, г – фрактал третьей, второй и первой итерации соответственно

Сложнее обстоят дела с подобной параметризацией природных фракталов. Здесь, как правило, отсутствует точное самоподобие, вместо строго геометрического самоподобия элементов фрактала наблюдается лишь их топологическое или статистическое самоподобие, то есть самоафинность [11], поэтому, параметр, количественно характеризующий меру заполнения фрактальным множеством пространства вложения (его фрактальная размерность) вычисляется с учётом выше изложенных особенностей. Кроме того, глубина иерархии масштабов всегда конечна.

В результате фрактального анализа неупорядоченной структуры возможно получить её усреднённые показатели, характеризующие степень заполнения пористого пространства, удельное содержание в нём отдельных фаз и величину площади взаимного контакта их поверхностей. Полученные значения позволяют производить практические расчёты электрических реакций, процессов растекания тока в пористой среде и распределения потенциала, электрохимических реакций и реакций переноса вещества.

Выводы

1. Пористые проводящие структуры обладают особыми свойствами, определяющими их перспективное применение во всех отраслях электротехники и электроники. При этом актуальной научно-технической задачей является теоретическое определение структурно-фазовых характеристик пористых систем, влияющих на их свойства проводимости, поляризации, процессы переноса вещества в электрохимической реакции и прочие электрофизические свойства.

2. Ряд пористых структур можно смоделировать методами физического (геометрического) моделирования на основе известных моделей, однако при приобретении системой стохастического (случайного) порядка методы физического моделирования становятся неприменимы из-за чрезвычайно сложной геометрии внутреннего пространства пористой структуры.

3. Стохастические пористые системы обладают фрактальными свойствами и описание

данных структур возможно на основе аппарата фрактальной геометрии и с применением статистических методов анализа и теории вероятности.

Список использованной литературы:

1. Удовичкий В. И. Пористые композитные покрытия. – Москва: Машиностроение, 1991 г. – 144 с.
2. Москвичев А. А. Закономерности массопереноса в пористом кадмиевом электроде никель-кадмиевых аккумуляторов: дис. канд. техн. наук: 02.00.04/ Александр Александрович Москвичев. – Н. Новгород, 2008. – 168 с.
3. Зимин С. П. Классификация электрических свойств пористого кремния.- Физика и техника полупроводников, 2000, том 34, вып. 3. – С. 359–363.
4. Ксенжек О. С. Электрохимические процессы в системах с пористыми матрицами / О. С. Ксенжек, Е. М. Шембель, Е. А. Калиновский, В. А. Шустов // Киев; Вища школа 1983. – 219 с
5. Багоцкий В. С. Топливные элементы. Современное состояние и основные научно технические проблемы / В. С. Багоцкий, Н. В. Осетрова, А. М. Скундин // – Электрохимия. – 2003. – Т. 39, № 9. – С. 1027 – 1045.
6. Москалёв П. В. Математическое моделирование пористых структур / П. В. Москалёв, В. В. Шитов // Физматлит, 2007, 120 с.
7. Хейфиц Л. И. Многофазные процессы в пористых телах / Л. И. Хейфиц., А. В. Неймарк // Москва: – Химия, 1982, 320 с.
8. Плаченцов Т. Г. Порометрия / Т. Г. Плаченцов, С. Д. Колосенцев // Ленинград. – Химия, 1988, 176 с.
9. Paterson L. Diffusion-limited aggregation and two-fluid displacements in porous media/ L. Paterson // – Phys. Rev. Lett., 1984. V. 52. – P. 1621–1624.
10. Иванова В. С. Синергетика и фракталы в материаловедении / В. С. Иванова // Москва: Наука, 1994. – 382 с.
11. Мандельброт Б. Фрактальная геометрия природы / Б. Мандельброт // Москва: Изд-во Институт компьютерных исследований. – 2002. – 656 с.

References:

1. Udovickiy V. I. Porous composite coverages [Poristye kompozitnye pokrytija]. – М.: Engineer, 1991г. – 144 p.
2. Moskvichev A.A. Conformities to the law of mass transport in a porous cadmium electrode nickel - cadmium accumulators: dis [Zakonomernosti massopere nosa v poristom kadmievom jelek-trode nikel' - kadmievyyh akkumuljatorov]. Ph. D: 02.00.04/ Alexander Alexander Moskvichev. – N. Novgorod, 2008. – 168 p.
3. Zimin S. P. Classification of electric properties of porous silicon. – Physics and technique of semiconductors [Klassifikacija jelektricheskikh svojstv poristogo kremniya], 2000, volume 34, вып. 3. – P. 359 – 363.
4. Ksenzhek O. S. the Electrochemical processes with systems with porous matrices [Jelektrohimicheskie processy s sistemah s poristymi matricami] / O. S. Ksenzhek, E. M. Shembel', E. A. Kalinovskiy, V. A. Shustov // Kiev: Vischa school 1983. – 219 p.
5. Bagockiy V. S. the Fuel elements. Modern state and basic scientifically technical problems [Toplivnye jelementy. Sovremennoe sostojanie i osnovnye nauch-no tehicheskie problemy] / V. S. Bagockiy, H. B. Osetrova, A. M. Skundin // is Electrochemistry. – 2003. – Т. 39, '9. – P. 1027–1045.
6. Moskalev P.V. the Mathematical design of porous systems [Matematicheskoe modelirovanie poristyh struktur]/ P. V. Moskalev, V. V. Shitov// Fizmatlit, 2007, 120 p.
7. Kheyfic / L. I. the Mnogofaznye processes in porous [Mnogofaznye processy v poristyh telah] / L. I. Kheyfic, A.V. Neymark// Moscow: – Chemistry, 1982, 320 p.
8. Plachencov T. G. Porometriya [T. G. Plachencov, S. D. Kolosencev]/ T. G. Plachencov, S. D. Kolosencev// Leninigrad. – Chemistry, 1988, 176 p.
9. Paterson L. Diffusion-limited aggregation and two-fluid displacements in porous media [Diffusion-limited aggregation and two-fluid displacements in porous media]/ L. Paterson // – Phys. Rev. Lett., 1984. V. 52. – P. 1621–1624.
10. Ivanova V. S. Sinergetika and fractals in materia [Sinergetika i fraktaly v materialovedenii] / V. S. Ivanova // Moscow: Science, 1994. – 382 p.
11. Mandel'brot B. Fraktal geometry of nature [Fraktal'naja geometrija prirody] / B. Mandel'brot // Moscow: Institute of computer researches. – 2002. – 656 p.

Поступила в редакцию 18.12 2014 г.