

УДК 622.276 : 53

ФРАКТАЛЫ, СКЕЙЛЫ И ГЕОМЕТРИЯ ПОРИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ

А. Б. Мосолов, О. Ю. Динариев

Структура пористых материалов рассматривается с позиции фрактальной геометрии. Для описания сред с произвольной пористостью вводится новый самоподобный объект — скейл — и обсуждаются его свойства. Показано, что, хотя сам скейл фракталом не является, его граница (т. е. поверхность порового пространства) может быть фракталом, что подтверждается недавними экспериментальными исследованиями. Обсуждаются различные методики экспериментального определения фрактальной размерности поверхности порового пространства.

В последнее время для описания структуры неупорядоченных сред и протекающих в них процессов широко используется теория фракталов — самоподобных множеств дробной размерности [1-3]. Одним из наиболее часто встречающихся примеров природных неупорядоченных сред являются пористые материалы. Как правило, эти материалы имеют очень сложную, нерегулярную структуру порового пространства, которую практически невозможно описать традиционными методами евклидовой геометрии. Поэтому нередко предсказания теории, основанной на моделях, построенных из стандартных евклидовых множеств (куб, шар, эллипсоид, цилиндр и т. д.), расходятся с данными экспериментов. Это заставляет искать новые методы для описания структуры порового пространства реальных тел, и в этой связи использование фракталов при моделировании геометрии пористых материалов открывает совершенно новые возможности для более последовательного и полного описания структуры этих объектов и протекающих в них процессов.

1. Фрактальные множества принято характеризовать несколькими размерностями: d — размерностью объемлющего пространства, в которое вложен фрактал; фрактальной размерностью $d_f < d$, дающей зависимость массы фрактала от его радиуса $M \sim R^{d_f}$; спектральной размерностью d_s [4], связанной с числом мод низкочастотных колебаний фрактала $N(\omega) \sim \omega^{d_s-1}$; размерностью случайного блуждания d_w , определяющей закон диффузии на фрактале $\langle |r(t)|^2 \rangle \sim t^{2/d_w}$, где $r(t)$ — расстояние, на которое удалится от начальной точки $r(0) = 0$ частица, совершающая случайное блуждание на фрактале; $d_s = 2d_f/d_w$. Иногда вводятся и другие характеристические размерности. Важно отметить, что, за исключением d , все остальные размерности d_f , d_s , d_w не обязаны быть целыми числами, и это коренным образом отличает фрактал от евклидовых множеств, для которых $d = d_f = d_s$, $d_w = 2$.

Наряду с наличием дробных размерностей одним из наиболее замечательных свойств фрактала является его самоподобие, т. е. локальная инвариантность относительно полугруппы (для регулярных фракталов дискретной полугруппы) дилатаций (сжатий) с параметром λ . Для регулярных фракталов — это точное свойство, для стохастических фракталов оно выполняется «в среднем». Именно самоподобие и вытекающая из этого свойства возможность широко использовать ренормгрупповые преобразования сделали фракталы исключительно полезным инструментом исследования, так как позволяют во многих случаях срав-

нительно просто получить скейлинговые законы поведения величин, характеризующих процессы на фракталах. Так, например, в работе [5] получена ренормировка коэффициентов вязкости при фильтрации через фрактальную пористую среду.

Конечно, реальные природные объекты не могут иметь точной фрактальной структуры на всех масштабах длин, поэтому обычно вводится обрезание l_{\min} и l_{\max} и считается, что фрактальные модели применимы на масштабах $l_{\min} \ll \ll l \ll l_{\max}$. Выбор l_{\min} и l_{\max} зависит от конкретной задачи.

2. Применительно к пористым материалам можно выделить две различные фрактальные модели. В первой модели фракталом считается поровое пространство, во второй — скелет материала. Поскольку $d_f < d$, то фрактал обладает «нулевым» d -объемом, поэтому модель первого типа фактически соответствует (с учетом обрезания) случаю сред малой пористости $m \sim 0$, а модель второго типа — случаю сред большой пористости $m \sim 1$. Пористость m определяется как относительный объем порового пространства. Для описания структуры материалов с пористостью m , отличной от 0 и 1, обе указанные выше модели не применимы, и причиной этого является нулевой d -объем фрактала.

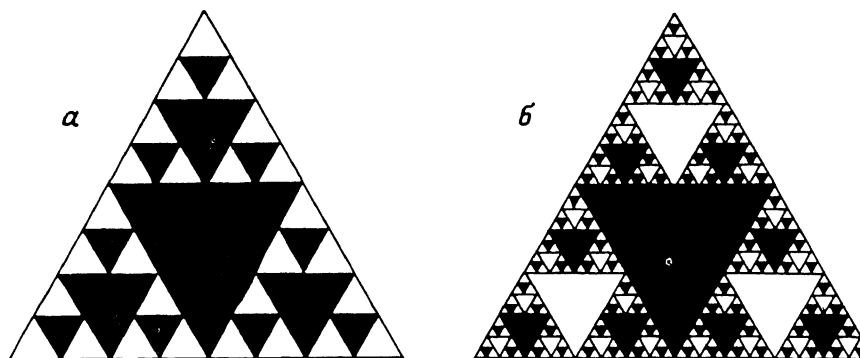


Рис. 1. Регулярный геометрический фрактал — gasket Серпинского, $d_f = \ln 3 / \ln 2$, $m = 0$ (а) и соответствующий ему регулярный геометрический скейл, $m = 3/7$, $a = \ln 3 / \ln 2$ (б).

Введем новый геометрический объект — скейл, способный моделировать геометрию материалов с любой пористостью $m \in [0, 1]$. При построении этого объекта сохраним важное свойство самоподобия, но откажемся от дробной размерности, а вместо этого будем требовать, чтобы скейл характеризовался заданной пористостью m и степенным распределением $n_d(r_n)$ числа частиц (пор) по размерам, $\langle n_d(r_n) \rangle \sim r_n^{-\alpha}$.

Поскольку скейлы и фракталы во многом похожи, начнем построение регулярного скейла, отталкиваясь от свойств регулярного геометрического фрактала. Одним из наиболее известных примеров фракталов является прокладка (gasket) Серпинского (рис. 1, а). Процедура построения этого объекта хорошо известна и связана с итерационной последовательностью вырезаний центрального треугольника [1]. Фрактал получается в пределе числа шагов $n \rightarrow \infty$. Будем проводить вырезание не на каждом шаге, а через один, т. е. только на нечетных шагах, оставляя остальную процедуру построения фрактала неизменной. Результат показан на рис. 1, б. Как видно, в этом объекте (который и является примером регулярного скейла) присутствуют черные и белые треугольники различных размеров, как большие, так и маленькие. Назовем черные треугольники частицами, белые — порами. Очевидно, что ни множество частиц, ни множество пор фрактала не образуют (для них $d_f = 2$), но оба эти множества самоподобны с коэффициентом $1/4$. Распределение частиц и пор описывается законом

$$n_d(r_n) \sim r_n^{-\alpha}, \quad \alpha = \ln 3 / \ln 2,$$

пористость $m = 3/7$.

Стохастические скейлы определяются по аналогии со стохастическими фракталами [1, 3] и в отличие от регулярных скейлов самоподобие, постоянство m и степенной закон распределения частиц и пор выполняются для них в статистическом смысле. На рис. 2, *а*, *б* показаны регулярный стохастический фрактал и соответствующий ему регулярный стохастический скейл, $m=1/3$, $\alpha=1$. Очевидно, что фрактал можно рассматривать как частный случай скейла.

3. Хотя в общем случае скейл не является фракталом, между этими объектами имеется тесная связь. Так, можно показать, что поверхность пор (частиц) скейла может быть фракталом. Будем исходить из непрерывного распределения числа пор (частиц) по размерам (ρ — безразмерный характерный радиус поры, $\rho=r/l_{\max}$)

$$n(\rho) \sim \rho^{-\alpha_1}.$$

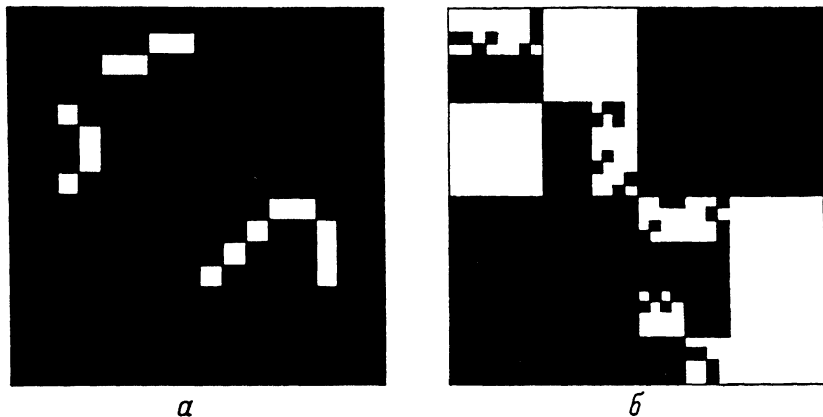


Рис. 2. Четвертый шаг построения регулярного стохастического фрактала, $d_f=1$, $m=0$ (*а*) и третий шаг построения соответствующего ему регулярного стохастического скейла, $m=1/3$, $\alpha=1$ (*б*).

Зависимость между показателями α_1 и α можно получить из равенства

$$\sum_{n=1}^N n_d(\rho_n) = \int_{\rho_{N+1}}^1 n(\rho) d\rho.$$

Действительно, представляя левую часть этого равенства в виде

$$\sum_{n=1}^N n_d(\rho_n) = \sum_{n=1}^N n(\rho_n) \frac{\Delta\rho_n \lambda}{\rho_n(1-\lambda)}, \quad \rho_{n+1} = \frac{\rho_n}{\lambda}, \quad \Delta\rho_n = \rho_{n+1} - \rho_n,$$

имеем

$$n(\rho) = \frac{\lambda}{\lambda-1} n_d(\rho)/\rho,$$

откуда

$$n(\rho) \sim \rho^{-\alpha-1}, \quad \alpha_1 = \alpha + 1.$$

Распределение средней поверхности пор в зависимости от ρ имеет вид $\rho^2 n(\rho) \sim \rho^{-\alpha_1+2}$, поэтому суммарная поверхность всех пор размера от ρ до 1 оценивается величиной

$$S(\rho) \sim \int_{\rho}^1 n(\rho) \rho^2 d\rho \sim \frac{1}{\alpha_1-3} (\rho^{3-\alpha_1} - 1).$$

Следовательно, если $\alpha_1 > 3$, то $S(\rho) \sim \rho^{3-\alpha_1}$ и $S(\rho)$ расходуется при $\rho \rightarrow 0$. Это и означает, что поверхность порового пространства — фрактал. По определению фрактальной размерности, $S(\rho) \sim \rho^{-(d_f-2)}$, значит, $\alpha_1 = 1 + d_f$ и

$$n(\rho) \sim \rho^{-d_f-1},$$

где d_f — фрактальная размерность поверхности порового пространства. Верхнюю границу α_1 можно получить из условия конечности объема пор

$$\int_0^1 \rho^3 n(\rho) d\rho < \infty,$$

откуда следует, что $\alpha_1 < 4$; следовательно, «фрактальный» диапазон изменения α_1 : $3 < \alpha_1 < 4$. Если $\alpha_1 < 3$, то поверхность порового пространства скейла, конечно, уже не будет фракталом, поскольку $S(\rho)$ сходится при $\rho \rightarrow 0$.

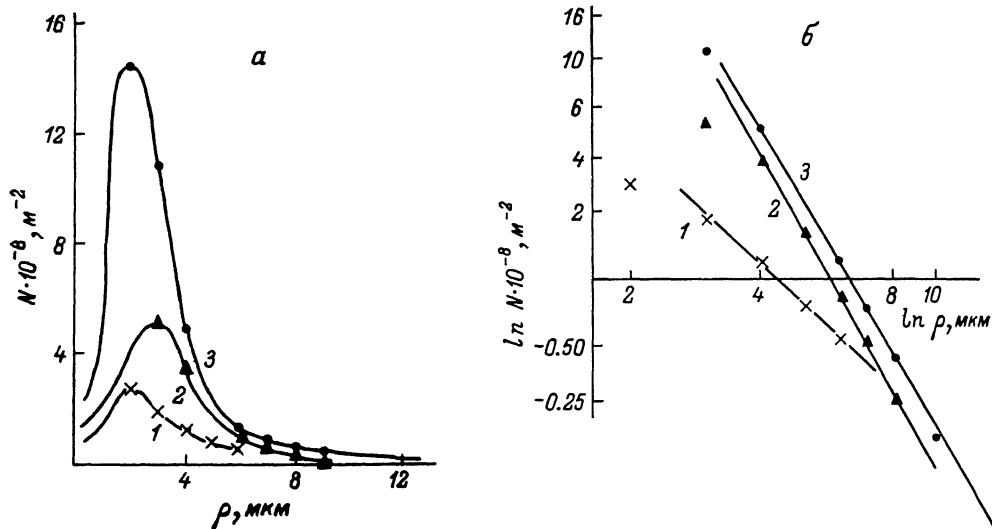


Рис. 3. Кривые распределения числа каверн (на единицу площади) по размерам при ползучести в нержавеющей стали 304 для трех последовательных моментов времени $t_1 < t_2 < t_3$ [6] (а) и те же кривые в логарифмических координатах (на ниспадающем участке диаграмм) (б). 1 — $t_1 = 33.34$, 2 — $t_2 = 764$, 3 — $t_3 = 139.34$. * — деформация ползучести (%): 1 — 0.13, 2 — 0.2, 3 — 0.27.

На рис. 3, а, б показаны в обычных и логарифмических координатах кривые распределения числа каверн (на единицу площади) по размерам, полученные в результате анализа образцов из стали 304. Каверны возникали в процессе высокотемпературной ползучести в вакууме при $T = 700$ °С и напряжении $\sigma = 63$ МПа [6]. Из рис. 3, б хорошо видно, что на ниспадающем участке диаграмм выполняется степенной закон распределения $N \sim \rho^{-\alpha_1}$, причем $\alpha_1 = 1.87 \pm 0.1$ (1), 3.62 ± 0.1 (2), 3.55 ± 0.05 (3). В последних двух случаях α_1 попадает во «фрактальный» диапазон изменения, а следовательно, поверхность каверн является фракталом с размерностью $d_f = 2.55 \pm 0.05$ и $d_f = 2.62 \pm 0.1$ соответственно, в первом случае $\alpha_1 < 3$, и это значит, что фрактальная структура развиться не успела.

Фрактальный характер поверхности порового пространства обнаружен в ряде работ [7–9] при изучении адсорбции различных веществ в пористых материалах. Изучение адсорбции дает также метод определения d_f и, следовательно, распределения числа частиц или пор по размерам.

Действительно, предполагая, что на поверхности пор адсорбируется мономолекулярный слой вещества, нетрудно получить, что число адсорбированных молей μ связано с характерной площадью поверхности адсорбата σ по закону

$$\mu \sim \sigma^{-d_f/2}$$

в случае, когда молекулы адсорбата можно считать приблизительно сферическими, и

$$\mu \sim \sigma^{-d_f+1}$$

для сильно анизотропных (например, стержнеобразных) молекул. Используя эти соображения, в работах [8, 9] получены значения d_f для самых различных материалов (первое число соответствует d_f , второе — диапазону изменения σ в Å): графит (2.07 ± 0.01 , 16—178), каменный уголь (2.25 ± 0.09 , 16—71), активированный уголь (2.30 ± 0.07 , 16—47), пористый алюминий (2.75 ± 0.03 , 16—451 000), кальцит (2.16 ± 0.04 , 20—47 000), доломиты различной природы (2.58 ± 0.01 , 2.91 ± 0.02 , 20—47 000). Для силикагелей получена оценка $d_f = 3.04 \pm 0.05$ [9]. Это означает, что поверхность пор фактически «заполняет» все поровое пространство.

Другой метод определения d_f дает изучение рассеяния под малыми углами рентгеновских лучей в пористых материалах. Обычная теория (без учета фрактальной геометрии порового пространства) дает зависимость интенсивности рассеяния I от величины $q = 4\pi\lambda^{-1} \sin(\theta/2)$ (λ — длина волны, θ — угол рассеяния) в виде $I \sim q^{-4}$. Вместе с тем некоторые недавние эксперименты дают $I \sim q^{-\beta}$, $\beta < 4$ [10]. Отклонение β от классического значения 4 может быть объяснено учетом фрактальной структуры поверхности пор, причем оказывается, что

$$I(q) \sim q^{(6-d_f)},$$

т. е. $\rho = 6 - d_f$. Эксперименты по рассеянию рентгеновских лучей на буром угле дали $d_f = 2.56 \pm 0.03$ [10].

Для диагностики структуры порового пространства могут быть использованы эксперименты по множественному рассеянию ультразвуковых волн в пористых средах [11]. В этом случае интенсивность прошедшей волны убывает по закону $\exp[-\alpha(\omega)x]$, где x — расстояние вдоль луча зрения, $\alpha(\omega)$ — зависящий от частоты коэффициент поглощения. Можно показать, что учет фрактальной геометрии поверхности порового пространства приводит к зависимости

$$\alpha(\omega) \sim \omega^\mu, \quad \mu = s + d_f,$$

где $s=0$ в диффузной области $\lambda \ll \delta$; $s=2$ в области стохастического рассеяния $\lambda \sim \delta$; $s=4$ в рэлеевской области; λ — длина волны ультразвука; δ — характерный размер зерна (поры) в материале.

Укажем еще один метод определения d_f , связанный с широко распространенным методом ртутной порометрии. Как известно, в этом методе в исследуемый образец под давлением нагнетается ртуть и измеряется зависимость объема вдавненной ртути от давления. Результаты измерения обычно представляют в виде зависимости $dv(\rho)/d\rho$ от ρ или $v(\rho)$, где $v(\rho)$ — кумулятивный (полный) объем пор до размера ρ , ρ — приложенное давление. Для определения связи ρ с радиусом заполненных пор используется закон Лапласа $p = -2\sigma \cos \theta/r$, где r — радиус поры (капилляра), σ — коэффициент поверхностного натяжения, θ — угол смачивания.

Для модели скейла нетрудно получить

$$-\frac{dv}{d\rho} \sim \rho^{1-d_f} \sim \rho^{d_f-1}.$$

Следовательно, по данным зависимости $dv/d\rho$ от ρ (или $v(\rho)$ от ρ) можно определить d_f . В качестве примера на рис. 4 в логарифмических координатах

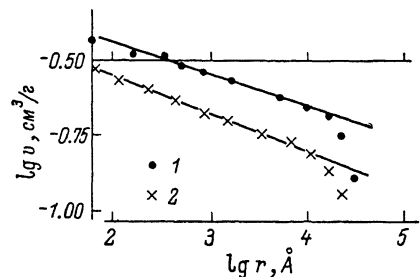


Рис. 4. Интегральные кривые ртутной порометрии электродных углей при $T = -10^\circ\text{C}$ [12].

1 — сухие образцы, $d_f = 2.11 \pm 0.1$; 2 — влажные образцы, $d_f = 2.26 \pm 0.05$.

перестроены данные пористости ртутной порометрии электродных углей [12]. Видно, что в достаточно широком диапазоне изменения радиуса пор наблюдается степенная зависимость $v(\rho) \sim \rho^{2-d_f}$, причем $2 < d_f < 3$, что соответствует фрактальной геометрии порового пространства.

Авторы благодарят Г. Н. Лубянкину за помощь при выполнении графических работ.

Литература

- [1] *Mandelbrot B. B.* The Fractal geometry of nature. San Francisco: Freeman, 1982.
- [2] *Зельдович Я. Б., Соколов Д. Д.* УФН, 1985, т. 146, № 3, с. 493—506.
- [3] *Смирнов Б. М.* УФН, 1986, т. 149, № 2, с. 177—219.
- [4] *Alexander S., Orbach R. J.* de Physique Lettres, 1982, v. 43, N 17, p. L625—L631.
- [5] *Белоненко В. Н., Дунаев О. Ю., Мосолов А. Б.* ЖТФ, 1986, т. 56, № 4, с. 803—805.
- [6] *Chen I.-W., Argon A. S.* Acta Metallurgica, 1981, v. 29, N 7, p. 1323—1333.
- [7] *Pfeifer P., Avnir D. J.* Chem. Phys., 1983, v. 79, N 7, p. 3558—3565.
- [8] *Avnir D., Farin D., Pfeifer P. J.* Chem. Phys., 1983, v. 79, N 7, p. 3566—3571.
- [9] *Pfeifer P., Avnir D., Farin D. J.* Statist. Phys., 1984, v. 36, N 5/6, p. 699—716.
- [10] *Bale H. D., Schmidt P. W.* Phys. Rev. Lett., 1984, v. 53, N 6, p. 596—599.
- [11] *West B. J., Shlesinger M. F. J.* Statist. Phys., 1984, v. 36, N 5/6, p. 779—786.
- [12] *Indra J.* Proc. Int. Symp. RILEM/IUPAC (Prague, Sept. 18 to 21, 1973). Prague: Academia, 1973, v. IV, p. C381—C389.

Всесоюзный научно-исследовательский
институт природных газов
Московская обл.

Поступило в Редакцию
1 сентября 1986 г.