

На правах рукописи

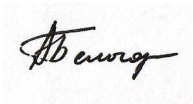
БЕЛОГОРЛОВ Антон Анатольевич

МЕХАНИЗМЫ АККУМУЛИРОВАНИЯ И ДИССИПАЦИИ  
МЕХАНИЧЕСКОЙ ЭНЕРГИИ В СИСТЕМЕ  
НЕСМАЧИВАЮЩАЯ ЖИДКОСТЬ – НАНОПОРИСТОЕ ТЕЛО

01.04.07 – Физика конденсированного состояния

АВТОРЕФЕРАТ  
диссертации на соискание ученой степени  
кандидата физико-математических наук

Автор:



Москва 2009 г.

Работа выполнена в Московском инженерно-физическом институте  
(государственном университете)

Научный руководитель: доктор физико-математических наук,  
профессор Борман В.Д., МИФИ

Официальные оппоненты: доктор физико-математических наук,  
профессор Ролдугин В.И., ИФХЭ  
им. А.Н.Фрумкина РАН

доктор физико-математических наук,  
профессор Чистяков А.А., МИФИ

Ведущая организация: Российский научный центр  
«Курчатовский институт»

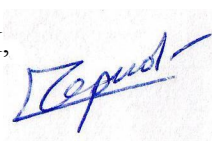
Защита состоится «22» апреля 2009 г. в 15 час. 00 мин. на  
заседании диссертационного совета Д 212.130.04 МИФИ по адресу:  
115409, Москва, Каширское ш., 31.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке МИФИ.

Автореферат разослан «    » марта 2009 г.

Просим принять участие в работе совета или прислать отзыв в  
одном экземпляре, заверенный печатью организации.

Ученый секретарь  
диссертационного совета МИФИ,  
д.ф.-м.н., профессор



И.И. Чернов

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

### Актуальность проблемы

Согласно современным представлениям, при сжатии системы нанопористое тело – несмачивающая жидкость и достижении порогового давления жидкость заполняет поры пористого тела. Этот переход жидкости из объема в диспергированное состояние с нанометровым размером частиц жидкости в порах описывается как переход перколяционного типа. Пороговый характер заполнения был установлен для цеолитов и силохромов при их заполнении металлами в жидком состоянии, гидрофобизированных пористых тел с каркасом из оксида кремния при их заполнении водой, водными растворами органических соединений, а также водными растворами солей. В отличие от фазового перехода второго рода, к которому относят перколяционный переход, для всех исследованных систем наблюдается гистерезис заполнения–вытекания, а также явление невытекания, полного или частичного, несмачивающей жидкости из пористого тела при уменьшении до нуля избыточного давления. Ранее показано, что наблюдаемые явления при медленном заполнении–вытекании, могут быть качественно описаны в рамках теории перколяции с учетом энергетического барьера флуктуационного заполнения–вытекания жидкости из поры, обобщающего для пористых тел соотношение Лапласа. При быстром же заполнении со скоростями роста давления  $10^3 \div 10^4$  МПа/с было обнаружено, что заполнение происходит за перколяционным порогом при давлении, значительно превышающем пороговое давление медленного заполнения. Кроме того, во время заполнения наблюдаются осцилляции давления. Из этого следует, что механизмы заполнения пористого тела в случае медленного и быстрого роста давления различаются.

Для заполнения пор нанометрового размера несмачивающей жидкостью с поверхностной энергией  $\sim 0,05 \div 0,5$  Дж/м<sup>2</sup> требуется пороговое давление  $10 \div 10^2$  МПа. Следовательно, при переходе жидкости из объема в диспергированное состояние в нанопористом теле с удельным объемом  $\sim 10^{-3}$  м<sup>3</sup>/кг, поглощаемая и возвращаемая (аккумулированная) при вытекании жидкости энергия может составлять  $10 \div 100$  кДж/кг, что на порядок больше, чем для таких используемых в настоящее время материалов, как полимерные композиты и сплавы с эффектом памяти формы. Превышение же

давления заполнения пористого тела в случае быстрого заполнения над давлением при медленном заполнении дает возможность предложить способ увеличения энергоемкости системы в случае ударных воздействий (со скоростями роста давления  $>10^3$  МПа/с).

Таким образом, в настоящее время процесс заполнения–вытекания несмачивающей жидкости из пористого тела при медленном росте давления описан качественно, а механизм заполнения пористого тела при быстром сжатии в случае ударного воздействия остается невыясненным. В тоже время высокая энергоемкость системы пористое тело – несмачивающая жидкость является основой для разработки нанотехнологии поглощения и аккумуляирования механической энергии.

Определение закономерностей заполнения нанопористого тела несмачивающей жидкостью при быстром и медленном сжатии, и как следствие установление механизмов аккумуляирования и диссипации механической энергии, представляет как фундаментальный интерес для понимания динамики перколяционного перехода, так и практический интерес в целях разработки нанотехнологий поглощения ударных воздействий и создания аккумуляторов механической энергии. Следует отметить, что исследования заполнения–вытекания проводились при температурах выше  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ , что не позволяет ответить на практически важный вопрос о возможности создания устройств на основе системы нанопористое тело – несмачивающая жидкость в широком температурном интервале от  $-30$  до  $+50\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Такие условия делают необходимыми дополнительные исследования свойств системы нанопористое тело – несмачивающая жидкость в различных температурных режимах.

#### **Цель и задачи исследования**

Целью данной работы явилось установление механизмов аккумуляирования и диссипации механической энергии при медленном (квазистатическом) и импульсном (в результате ударного воздействия) заполнении нанопористых тел несмачивающей жидкостью, а также выяснение влияния различных параметров системы на процессы заполнения–вытекания. В рамках данного исследования решены задачи:

- определение закономерностей процессов заполнения и вытекания несмачивающей жидкости с различной поверхностной энергией в квазистатическом режиме из нанопористых тел, имею-

щих различные структуру, материал каркаса и размер пор, а также анализ энергетики этих процессов;

- разработка методики и создание стенда для исследования процессов заполнения–вытекания несмачивающей жидкости из пористого тела в случае ударного воздействия;

- экспериментальное исследование влияния энергии ударного воздействия, температуры и массы пористого тела на процессы заполнения–вытекания несмачивающей жидкости из пористого тела, анализ энергетики процесса заполнения–вытекания несмачивающей жидкости при ударном воздействии;

- разработка методики расчета системы нанопористое тело – несмачивающая жидкость для динамических устройств с заданными параметрами работы.

### **Научная новизна и практическая значимость работы**

- Установлено, что при уменьшении поверхностной энергии жидкости (растворы этиленгликоля (ЭГ) и соли  $\text{CaCl}_2$ ) давления заполнения и вытекания из гидрофобных нанопористых тел, имеющих различную структуру, материал каркаса, поверхность и размер пор уменьшаются, а величина объема оставшейся в порах жидкости увеличивается.

- Показано, что зависимости объема системы от давления при заполнении – вытекании описываются перколяционной теорией с учетом нескейлинговой функции распределения кластеров заполненных пор по размерам.

- При исследовании процесса медленного заполнения (со скоростью роста давления  $\sim 0,1$  МПа/с) нанопористого тела Либерсорб-23 25%-ным водным раствором  $\text{CaCl}_2$  в зависимости от температуры системы (величины поверхностной энергии жидкости) в интервале от  $-30$  до  $+50$  °С показано, что при уменьшении температуры давление заполнения слабо растет, давление вытекания уменьшается, а объем оставшейся в пористом теле жидкости увеличивается.

- Разработана методика и создан стенд для исследования динамики заполнения пористого тела несмачивающей жидкостью.

- Впервые установлено, что для исследованной системы Либерсорб-23 – вода при скорости увеличения давления  $> 1 \cdot 10^3$  МПа/с заполнение нанопор пористого тела начинается и протекает при постоянном давлении, превышающем давление перколяционного

перехода. Обнаружено, что это давление не зависит от энергии удара, а зависимости величины заполненного объема пор и времени заполнения от энергии удара близки к линейным, а средний поток жидкости в порах не зависит от энергии удара.

- Проведен анализ энергетике процесса заполнения–вытекания несмачивающей жидкости из гидрофобного нанопористого тела и обнаружена дополнительная по сравнению с медленным заполнением диссипация энергии.

- Впервые при исследовании динамики заполнения нанопористого тела Либерсорб-23 25%-ным водным раствором  $\text{CaCl}_2$  в зависимости от температуры системы (вязкости жидкости) в интервале от  $-30$  до  $+50$  °C показано, что зависимости давления от времени и изменения объема системы от времени при ударном воздействии не изменяются при изменении температуры и, как следствие, изменении более чем в пять раз коэффициента вязкости жидкости.

- Показано, что все полученные зависимости заполнения пористого тела при ударном воздействии описываются моделью динамического перколяционного перехода заполнения.

- Предложены способ поглощения энергии ударного воздействия с использованием системы пористое тело – несмачивающая жидкость и методика расчета системы нанопористое тело – несмачивающая жидкость для трех различных динамических устройств с заданными параметрами работы.

Предложенные способ поглощения энергии ударного воздействия и полученные методики расчета системы нанопористое тело – несмачивающая жидкость для динамических устройств с заданными параметрами работы могут быть использованы при создании бамперов и амортизаторов для транспорта и демпферов гидродинамических ударов в трубопроводах.

#### **Личный вклад автора**

Автор выполнил экспериментальные исследования и установил закономерности заполнения–вытекания, гистерезиса и явления невытекания при медленном квазистатическом повышении давления для различных гидрофобных нанопористых тел, отличающихся материалом каркаса, размером пор и жидкостями – водными растворами ЭГ и солей с различной поверхностной энергией в широком температурном интервале. При его непосредственном участии проведено сравнение этих результатов с перколяционной теорией,

учитывающей нескейлинговую функцию распределения кластеров заполненных (пустых) пор по их размерам. Диссертант разработал методику измерений, провел эксперименты и установил новые закономерности динамики процесса заполнения несмачивающей жидкостью нанопористого тела. Им предложена физическая модель и методика расчета устройств поглощения энергии ударного воздействия на основе системы нанопористое тело – несмачивающая жидкость с заданными параметрами работы.

### **Основные положения, выносимые на защиту**

1. Результаты исследования влияния поверхностной энергии несмачивающей жидкости (водных растворов этиленгликоля) на процессы заполнения и вытекания ее в квазистатическом режиме из ряда нанопористых тел, имеющих различную структуру, материал каркаса, поверхность и размер пор.

2. Разработанная методика и сконструированный стенд для исследования динамики заполнения нанопористых тел несмачивающими жидкостями при различных энергиях ударного воздействия.

3. Результаты исследования динамики заполнения нанопористого тела Либерсорб-23 водой в зависимости от энергии ударного воздействия и массы пористого тела.

4. Результаты анализа энергетики процесса заполнения–вытекания несмачивающей жидкости из нанопористого тела, показавшего дополнительную диссипацию энергии в случае ударного воздействия.

5. Результаты исследования динамики заполнения нанопористого тела Либерсорб-23 25%-ным водным раствором  $\text{CaCl}_2$  в зависимости от температуры системы.

6. Результаты исследования процесса медленного заполнения нанопористого тела Либерсорб-23 25%-ным водным раствором  $\text{CaCl}_2$  при различных температурах.

7. Разработанная методика расчета систем нанопористое тело – несмачивающая жидкость для динамических устройств с заданными характеристиками.

### **Апробация работы**

Основные положения работы докладывались и обсуждались на следующих научных семинарах, совещаниях и конференциях: 4<sup>th</sup> INTAS Interdisciplinary Symp. (г. Москва, 2001); «Научная сессия

МИФИ» (г. Москва, 2002, 2005); XI International Scientific Conference “Physical and Chemical Processes on Selection of Atoms and Molecules and in Laser, Plasma and Nanotechnologies” (г. Звенигород, 2006); Международный форум по нанотехнологиям (г. Москва, 2008).

#### **Публикации:**

По теме диссертации опубликовано 8 работ в научных журналах и сборниках трудов конференций, в том числе 4 статьи в рецензируемых журналах.

#### **Структура и объем диссертации**

Диссертация состоит из введения, четырех глав, выводов и библиографии. Работа изложена на 159 страницах, содержит 94 рисунка, 14 таблиц и список цитируемой литературы из 97 наименований.

### **Основное содержание работы**

Во **введении** обоснована актуальность исследования механизмов аккумуляции и диссипации механической энергии; сформулированы цель работы и решаемые задачи, указаны новизна и практическая значимость, изложены основные положения, выносимые на защиту.

В **первой главе** диссертации, посвященной анализу литературных данных, показано, что температура фазового перехода плавления и отвердевания жидкости в порах ниже, чем для объемной жидкости, причем температура фазового перехода уменьшается с уменьшением размера пор. Это определяет выбор жидкости для низкотемпературных исследований и применений.

Одним из методов исследования структуры пористых тел является ртутная порометрия. Вдавливание ртути под давлением в поры используется в ртутной порометрии для определения распределения пор по размерам. Выполненные в последние годы исследования показали, что наблюдаемые гистерезис и явление невытекания ртути зависят от размера гранул пористого тела и времени установления равновесия в эксперименте. Однако, несмотря на многолетние исследования, вопрос о причинах гистерезиса и невытекания остается в ртутной порометрии открытым, поскольку единая модель, объясняющая и описывающая гистерезис и явление невытекания не разработана. Не принимается во внимание влияние пер-



коляционных свойств пористых тел и перколяционного порога протекания.

Проведенный анализ моделей описывающих заполнение–вытекание несмачивающей жидкости из пористого тела показал, что давления заполнения и вытекания принимаются равными давлению Лапласа для цилиндрического канала  $P_{л} = -2 \cdot \sigma \cdot \cos(\theta) / r$ , где  $r$  – размер пор,  $\sigma$  – поверхностное натяжение жидкости,  $\theta$  – угол смачивания. Для объяснения эффекта гистерезиса и явления невытекания вводят феноменологически различные углы «смачивания» для заполнения и вытекания, особую геометрию системы пор, предположения о «бутылочных» порах, для чего наряду с распределением пор по размерам вводится распределение горловин пор размерам. Наряду с этими предположениями некоторыми авторами используется статистический подход в рамках теории перколяции. Было показано, что заполнение и вытекание несмачивающей жидкости из нанопористого тела может быть описано как перколяционный переход с флуктуационным образованием и ростом фрактальных кластеров, заполненных и пустых пор, а устойчивость жидкости в капиллярах зависит от значений энергии поверхности раздела между жидкостью и пористым телом и энергии поверхности жидкости. В рамках предложенной модели качественно объяснены явление невытекания несмачивающей жидкости (жидкого сплава ВУДа) из пористого тела и гистерезис процессов заполнения и выхода жидкости. Показано, что в отличие от квазистатического заполнения, при быстром сжатии системы увеличивается давление заполнения и возникают нерегулярные осцилляции давления при заполнении. Также показано, что возможно практическое использование процесса заполнения–вытекания несмачивающей жидкости в нанопористом теле в устройствах для аккумулялирования и диссипации механической энергии.

Во **второй главе** описывается установка для исследования квазистатических процессов заполнения и вытекания жидкости из пористых тел, методика измерений. Приводятся результаты экспериментального исследования процессов заполнения и вытекания дистиллированной воды, ЭГ и водных растворов ЭГ из промышленно изготавливаемых гидрофобных пористых тел – Силасорб-С18, Силасорб-С8, Полисорб-1, а также опытных образцов Либерсорб-2У и Либерсорб-2У-8. Первые два представляют собой модифици-

рованный сорбент Силасорб-300 с материалом каркаса  $\text{SiO}_2$ , имеющим удельную поверхность пор  $\sim 300 \text{ м}^2/\text{г}$ , средний радиус пор  $\sim 5 \text{ нм}$  и размер гранул  $\sim 7,5 \div 10 \text{ мкм}$ . Пористый полимерный сорбент Полисорб-1 имеет удельную поверхность  $\sim 220 \text{ м}^2/\text{г}$ , средний радиус пор  $\sim 6.5 \text{ нм}$  и размер гранул  $\sim 250 \div 500 \text{ мкм}$ . Пористые тела Либерсорб-2У и Либерсорб-2У-8 получены в лаборатории профессора Г.В. Лисичкина (МГУ). В качестве исходного пористого тела был выбран силикагель марки КСК-Г производства Горьковского опытного завода ВНИИ НП, который имеет материал каркаса  $\text{SiO}_2$  и следующие характеристики: удельная поверхность –  $400 \pm 20 \text{ м}^2/\text{г}$ , объем пор –  $0,73 \text{ см}^3/\text{г}$ , средний диаметр пор –  $8 \text{ нм}$ . Гидрофобизация поверхности силикагеля КСК-Г осуществлялась химическим модифицированием поверхности алкилсиланами  $\text{C}_8\text{SiMe}_2\text{Cl}$  (Либерсорб-2У-8) и  $\text{C}_{16}\text{SiMe}_2\text{Cl}$  (Либерсорб-2У). По полученным зависимостям были определены: удельный объем пор ( $V_{\text{por}}$ ); пористость ( $\phi$ ); сжимаемость незаполненного пористого тела ( $\chi$ ); давление заполнения пор ( $p$ ) (в максимуме восприимчивости системы), доля жидкости, оставшейся в порах пористого тела после уменьшения давления до атмосферного ( $\psi$ ); удельная энергия ( $E$ ), затраченная на заполнение пористого тела несмачивающей жидкостью (табл. 1).

Обнаружено, что давления заполнения и вытекания и удельная энергия заполнения уменьшаются с уменьшением поверхностной энергии жидкости, а объем невытекающей жидкости увеличивается. Из табл. 1 видно, что при заполнении пористого тела Либерсорб-2У-8 водными растворами ЭГ при относительном изменении поверхностной энергии раствора на 32% характерная величина давления заполнения  $p$  уменьшается более чем на 70%. Это свидетельствует о том, что зависимость давления заполнения от величины поверхностной энергии не описывается соотношением Лапласа.

Для объяснения наблюдаемых зависимостей, явления гистерезиса и невытекания предложена физическая модель, развивающая ранее предложенную<sup>1</sup>. Новым в предложенной модели, основанной на перколяционной теории, является последовательный учет образования кластеров заполненных и пустых пор произвольного размера.

---

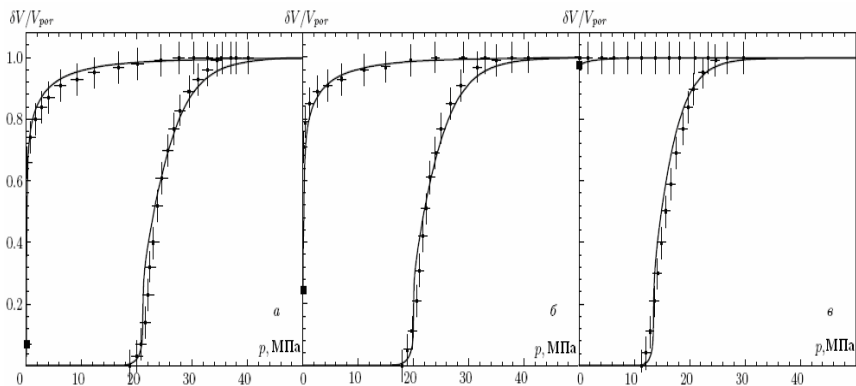
<sup>1</sup> В.Д. Борман и др. ЖЭТФ, 118, 193 (2000)

Таблица 1.

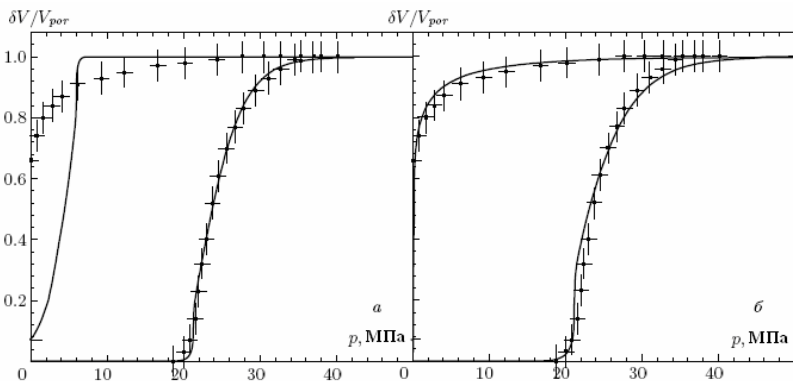
Результаты исследований квазистатического заполнения-вытекания растворов ЭГ из пористых тел

Конц-ия ЭГ в р-ре, %	$\sigma$ , мДж/м <sup>2</sup>	$p$ , атм	$\psi$	$E$ , Дж/г
Либерсорб-2У-8				
$V_{por} = 0,38 \pm 0,03 \text{ см}^3/\text{г}$ , $\varphi = 0,33$ , $\chi = (0,8 \pm 0,1) \cdot 10^{-8} \text{ Па}^{-1}$				
0	72,0	220	0,05	8,9
5	69,0	200	0,24	8,1
10	66,0	190	0,66	7,7
15	64,0	175	0,76	7,2
30	61,0	160	1,00	6,5
50	56,0	125	1,00	6,1
70	53,0	105	1,00	4,9
100	49,0	65	1,00	3,3
Либерсорб-2У				
$V_{por} = 0,24 \pm 0,03 \text{ см}^3/\text{г}$ , $\varphi = 0,21$ , $\chi = (0,8 \pm 0,1) \cdot 10^{-8} \text{ Па}^{-1}$				
0	72,0	265	0,13	6,0
50	55,6	135	1,00	3,9
Силасорб-С8				
$V_{por} = 0,40 \pm 0,04 \text{ см}^3/\text{г}$ , $\varphi = 0,45$ , $\chi = (1,2 \pm 0,2) \cdot 10^{-8} \text{ Па}^{-1}$				
0	72,0	135	1,00	6,6
50	55,6	90		4,0
Силасорб С18				
$V_{por} = 0,48 \pm 0,05 \text{ см}^3/\text{г}$ , $\varphi = 0,45$ , $\chi = (1,2 \pm 0,2) \cdot 10^{-8} \text{ Па}^{-1}$				
0	72,0	100	1,00	6,9
50	55,6	55		3,8
Полисорб 1				
$V_{por} = 0,95 \pm 0,07 \text{ см}^3/\text{г}$ , $\varphi = 0,55$ , $\chi > 10^{-7} \text{ Па}^{-1}$				
0	72,0	30	1,00	3,7
50	55,6	15		2,4

Для этого была найдена нескейлинговая функция распределения фрактальных кластеров по количеству пор в них, которая использовалась при вычислении зависимости  $V(p)$  и объема оставшейся в порах жидкости. Данная модель позволяет количественно описать наблюдаемые зависимости при медленном квазистатическом заполнении пор (рис. 1 и 2).



**Рис. 1.** Зависимость изменения относительного объема жидкости в пористом теле от давления для системы Либерсорб-2У-8: а) вода; б) 5%-ный раствор ЭГ; в) 50%-ный раствор ЭГ (точки – эксперимент, сплошная линия – расчет)



**Рис. 2.** Зависимость изменения относительного объема жидкости в пористом теле от давления для системы Либерсорб 2У-8 – вода (точки – эксперимент, сплошная линия – расчет для скейлинговой функции распределения кластеров (а), для нескейлинговой функция распределения кластеров (б))

В рамках перколяционной теории с учетом энергетического барьера развития флуктуаций заполнения–вытекания описано невытекание несмачивающей жидкости из пористого тела без предположений о специальной геометрии пространства пор. При этом остаются заполненными при понижении давления энергетически выгодно для малых пор, для которых работа вытекания изменяет

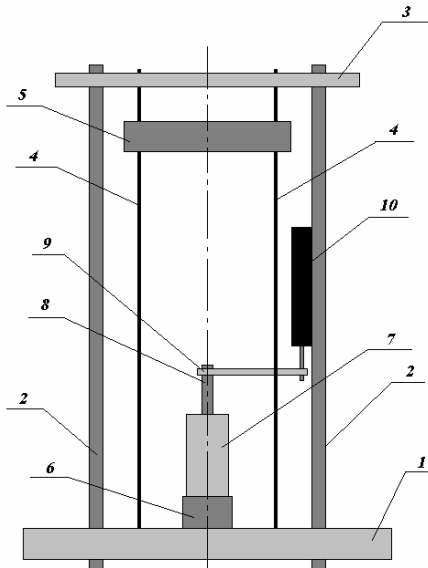
знак лишь при давлении выхода жидкости меньше атмосферного. Гистерезис процесса обусловлен разностью давлений заполнения и вытекания. Разница давлений определена начальными энергетическими условиями флуктуационного заполнения доступной поры и вытекания из заполненной поры при достижении перколяционных переходов заполнения пустого пористого тела и вытекания из заполненного пористого тела.

Из проведенного сравнения экспериментальных данных с теорией следует, что энергия аккумуляирования определяется разностью между энергией образования границы раздела пористое тело – жидкость и энергией образования менисков. Диссипация энергии связана с образованием менисков при заполнении и вытекании жидкости из пор.

Оценки тепловых эффектов, связанных с процессом заполнения и вытекания жидкости из пор, показали, что в полном цикле заполнения–вытекания изменение температуры системы может быть связано с диссипируемой при образовании менисков энергией и составляет  $< 0,1$  К при поглощении удельной энергии  $\sim 10$  Дж/г.

В **третьей главе** описаны методика и сконструированный стенд для исследования динамики заполнения нанопористых тел несмачивающими жидкостями при различных режимах ударного воздействия со скоростями роста давления  $> 10^3$  МПа/с. Исследования были проведены на разработанном и созданном экспериментальном стенде, представленном на рис. 3. На массивной горизонтальной плите 1 закреплены четыре вертикальные, стальные трубы 2, которые сверху жестко связаны стальной пластиной 3. Между пластиной 3 и плитой 1 натянуты стальные тросы 4. Груз 5 массой  $m_g = 10,3$  кг, обеспечивал ударное воздействие на шток, свободно двигался вдоль тросов 4. К плите 1 прикреплен тензометрический датчик силы 6, на котором была установлена камера высокого давления 7, заполненная пористым телом и несмачивающей жидкостью. Датчик позволял измерять величину силы ( $F$ ) от 10 до  $10^4$  Н с погрешностью измерения  $< 5\%$  при значении силы  $> 100$  Н. Шток камеры 8 с помощью стальной пластины 9 был жестко связан со штоком датчика перемещений 10. Датчик 10 позволял регистрировать перемещение штока 8 при ударе до 14,0 см. При площади штока  $S = 7,85 \cdot 10^{-1}$  см<sup>2</sup> (диаметр штока  $D = 1$  см) изменение объема системы ( $-\Delta V$ ) достигало 11 см<sup>3</sup> с погрешностью  $< 5\%$ . При этом

датчик 6 регистрировал силу ( $F$ ), с которой груз действовал на шток и, следовательно, давление в камере ( $p=F/S$ ).



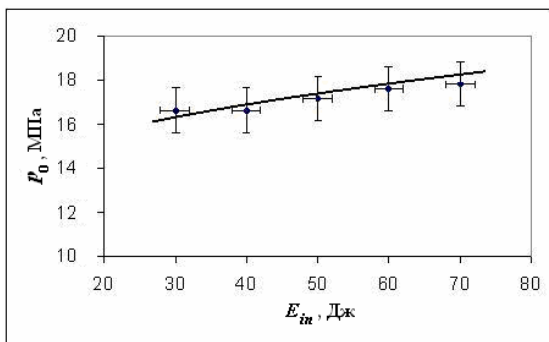
**Рис. 3. Схема стенда ударного воздействия**

При ударе груза 5 шток 8 входил в камеру, что приводило к уменьшению объема системы и увеличению давления в камере 7. Начало записи показания датчиков силы и перемещения происходило при превышении программно задаваемого порогового значения сигнала с датчика силы (в проведенных экспериментах 50 Н). Это исключало возможность срабатывания датчика силы из-за вибраций установки при падении груза. После запуска показания датчиков силы и перемещения через усилитель подавались на АЦП компьютера и записывались в массив, содержащий до 11000 измерений. При этом фиксировалось время начала и окончания измерений по внутреннему таймеру компьютера. После заполнения массива определялось среднее время между записанными сигналами датчиков и время съема данных. Каждому значению сигнала присваивалось соответствующее время. Точность временной развертки получаемых с помощью разработанной программы съема данных, была тестирована на генераторе низкой частоты в диапазоне от 0,1 до 10 кГц. Погрешность в определении времени поступ-

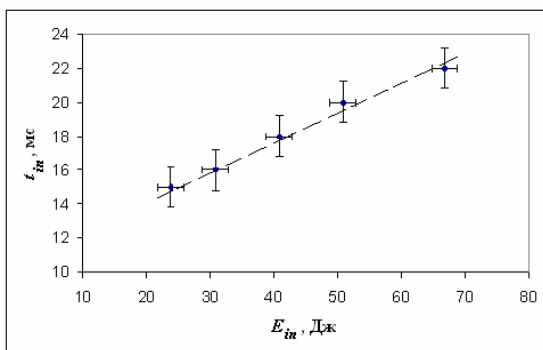
ления сигнала составила менее 3%. Полученные данные обрабатывались и строились графики зависимости силы и перемещения от времени. Скорость увеличения давления в опытах составляла  $\dot{p} = (1 \div 8) \cdot 10^3$  МПа/с.

Было проведено исследование динамики заполнения нанопористого тела Либерсорб-23 (опытный образец получен в лаборатории профессора Г.В. Лисичкина (МГУ)) водой и водным раствором  $\text{CaCl}_2$ . Пористое тело – химически модифицированный силикагель КСК-Г с материалом каркаса  $\text{SiO}_2$ , удельной поверхностью  $\sim 200$  м<sup>2</sup>/г, средним радиусом пор  $\sim 6,5$  нм, удельным объемом  $\sim 0,56$  см<sup>3</sup>/г и средним размером гранул порошка пористого тела  $\sim 10$  мкм. Характеристики пористого тела измерены на высокоскоростном анализаторе площади поверхности и размеров пор NOVA 1200e (Quantachrome) по адсорбции азота. Исследованы зависимости изменения давления и объема системы от времени для пористого тела массой  $2 \div 7$  г с энергией ударного воздействия  $20 \div 90$  Дж.

Для всех проведенных измерений согласно разработанной методике были определены: время заполнения пор пористого тела, время вытекания, характерное давление заполнения (среднее по нерегулярным осцилляциям при заполнении пористого тела), объем жидкости вошедшей в поры пористого тела и доля заполненного объема пористого тела. По результатам обработки экспериментальных данных было обнаружено: заполнение пористого тела начинается при давлении, большем давления перколяционного перехода в квазистатике; при фиксированной энергии воздействия доля заполненных пор уменьшается при увеличении массы пористого тела; при увеличении энергии и фиксированной массе доля заполненных пор возрастает; характерное давление, при котором заполняется пористое тело, уменьшается с увеличением массы пористого тела; при увеличении энергии удара давление заполнения остается постоянным в пределах погрешности измерений (рис. 4); время заполнения пористого тела не зависит от массы пористого тела при фиксированной энергии удара; при фиксированной массе с увеличением энергии удара время заполнения увеличивается (рис. 5).



**Рис. 4.** Зависимость давления заполнения пор от энергии заполнения для системы Либерсорб-23 – вода: точки – эксперимент, сплошная линия – расчет

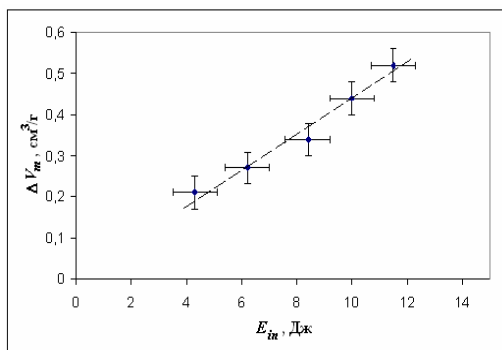


**Рис. 5.** Зависимость времени заполнения пористого тела от энергии заполнения для системы Либерсорб-23 – вода: точки – эксперимент, пунктир – расчет

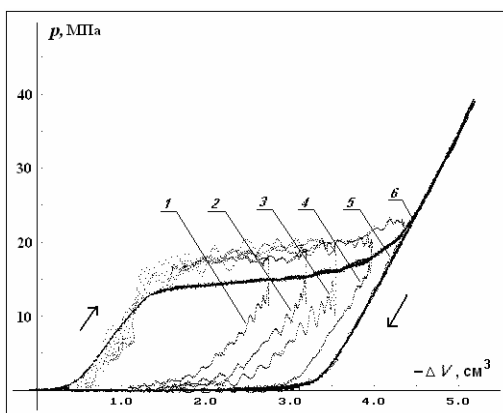
По полученным экспериментальным зависимостям были рассчитаны энергетические параметры процессов заполнения и вытекания жидкости из пор: энергия, затраченная на заполнение пор пористого тела; энергия вытекания жидкости из пор; диссипированная энергия в цикле заполнения–вытекания жидкости и их удельные величины. Проведенный анализ энергетики процесса заполнения–вытекания несмачивающей жидкости из нанопористого тела показал, что энергия заполнения пористого тела и диссипированная энергия не зависят от массы пористого тела для фиксированной энергии удара; с увеличением энергии удара энергия заполнения и диссипированная энергия увеличиваются при заполнении



пористого тела, не превышающем объем пор. В проведенных исследованиях было диссипировано от 40 до 90 % энергии удара. Показано, что величина удельного заполненного объема с увеличением удельной энергии заполнения при постоянной массе пористого тела растет (рис. 6), а удельная энергия заполнения при ударном воздействии превышает удельную энергию заполнения в квазистатическом режиме. Об этом свидетельствует большая площадь петли гистерезиса (рис. 7).



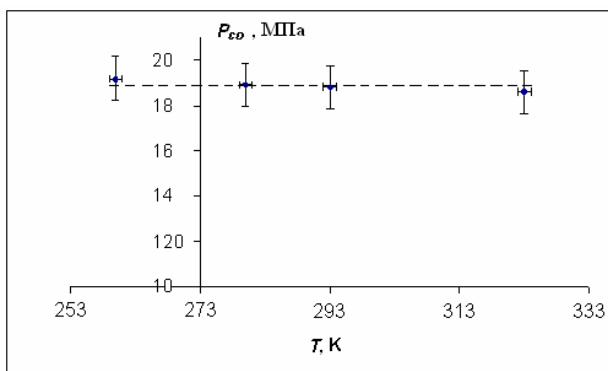
**Рис. 6.** Зависимость максимального удельного заполненного объема пор от удельной энергии заполнения для системы Либерсорб 23 – вода: точки – эксперимент, пунктир – расчет



**Рис. 7.** Сравнительные кривые гистерезиса при различных энергиях ударного воздействия ( $E$ ): 1 –  $E=30$  Дж, 2 –  $E=50$  Дж, 3 –  $E=60$  Дж, 4 –  $E=70$  Дж, 5 –  $E=80$  Дж, 6 – гистерезис в случае квазистатического изменения давления

Из рис. 7 следует, что при  $\dot{p} > 1 \cdot 10^3$  МПа/с имеет место дополнительный механизм диссипации энергии. Естественно было предположить, что этим механизмом является вязкая диссипация при течении жидкости в пористом теле. Для проверки полученных результатов было проведено исследование влияния вязкости жидкости на характеристики заполнения–вытекания системы Либерсорб-23 – 25%-ный водный раствор  $\text{CaCl}_2$  как при медленном, так и при быстром изменении давления. Изменение коэффициента вязкости достигалось изменением температуры системы.

В случае медленного роста давления в интервале температур  $260 \div 323$  К величина давления заполнения в точке максимума восприимчивости и следовательно величины поверхностных энергий  $\sigma$  и  $\Delta\sigma$  не изменяются в пределах погрешности измерений (рис. 8).

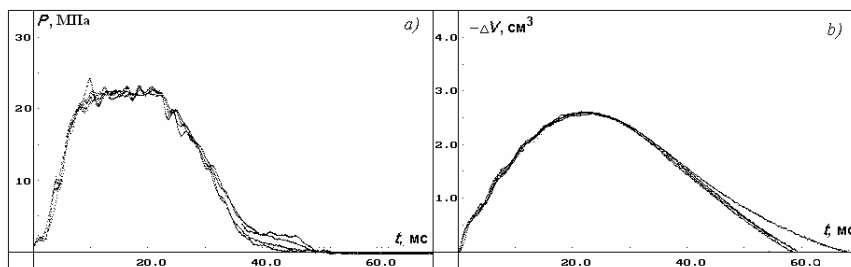


**Рис. 8. Зависимость давления заполнения системы Либерсорб-23 – 25%-ный водный раствор  $\text{CaCl}_2$  в условиях квазистатического изменения давления от температуры**

В случае ударного воздействия зависимости  $p(t)$  и  $V(t)$ , полученные при различных температурах и энергии удара  $E = 40 \pm 2$  Дж (рис. 9), совпадают в пределах погрешности измерений на временах заполнения. Из этого следует, что для исследованной системы Либерсорб-23 – раствор  $\text{CaCl}_2$  в интервале температур  $260 \div 323$  К течение жидкости в порах нанометрового размера не зависит от вязкости жидкости.

Для описания полученных экспериментальных данных была использована физическая модель динамики заполнения разработанная В.Д. Борманом и В.Н. Трониным. В этой модели динамика за-

полнения гранулы пористого тела жидкостью представляется как формирование среды для заполнения, т.е. как формирование системы кластеров доступных пор с последующим заполнением части этих кластеров, а процесс заполнения гранулы рассматривается как однородный и одновременно протекающий во всем пространстве пор гранулы процесс образования кластеров заполненных пор при доле доступных пор за известным порогом перколяции.



**Рис. 9. Зависимости давления (а) и изменения объема (б) от времени для системы Либерсорб-23 – 25%-ный водный раствор  $\text{CaCl}_2$  со значениями вязкости ( $10^{-3}$  Па·с):  $\eta = 1,27$  ( $T = 323$  К),  $\eta = 2,38$  ( $T = 293$  К),  $\eta = 3,29$  ( $T = 280$  К),  $\eta = 7,13$  ( $T = 260$  К)**

Задача описания заполнения пористого тела сформулирована как задача о вычислении не зависящих от координат функций распределения кластеров доступных и заполненных пор по числу пор с последующим вычислением зависимости от времени объема жидкости  $V(t)$  в пористом теле при давлении  $p(t)$ . В данной модели процесс заполнения при постоянном давлении является результатом возникновения нового состояния системы несмачивающая жидкость – нанопористое тело, которое является нелинейным откликом системы на внешнее воздействие. При быстром изменении давления заполнение пористого тела происходит путем быстрого, проходящего одновременно по всему объему гранулы, заполнения кластеров конечного размера и медленного процесса заполнения бесконечного кластера доступных пор жидкостью, протекающей через кластеры заполненных пор конечного размера. Увеличение давления компенсируется увеличением числа этих кластеров, и в результате давление заполнения остается постоянным, а поток не зависит от вязкости жидкости.

Из решения системы кинетических уравнений было получено уравнение для доли объема ( $x = v/v_0$ ) заполненных пор:

$$\frac{dx}{dt} = \frac{x \cdot (1-x)}{\tau_v}, \quad (1)$$

где  $\tau_v = \varepsilon^{-2/3} \cdot \tau_p$  – характерное время изменения заполненного объема,  $\varepsilon = |\theta_c - \theta_0|$ ,  $\theta_c = 0,28$  – порог динамического перколяционного перехода,  $\theta_0$  – доля доступных пор, соответствующих давлению заполнения  $p_0$ ,  $\tau_p = \left(\frac{1}{p} \cdot \frac{dp}{dt}\right)^{-1}$  – характерное время роста

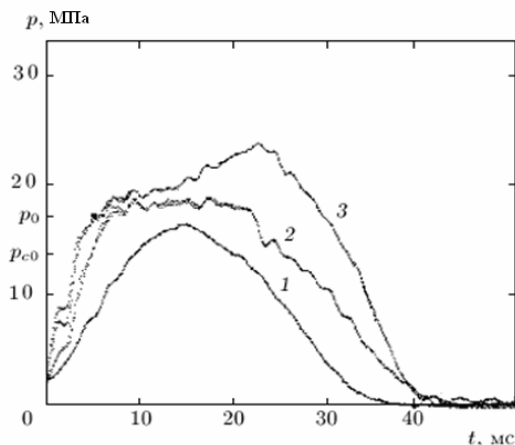
давления. Из выражения (1) следует, что процесс заполнения не зависит от вязкости жидкости, а характерное время заполнения определяется временем изменения давления. В рамках данной модели динамического заполнения получены следующие зависимости от энергии заполнения для давления заполнения  $p_0$ , максимального заполненного удельного объема  $\Delta V_m$  и полного времени заполнения  $\tau_{in}$ :

$$p_0 - p_c \sim E_{in}^{1/(1+\zeta)}, \quad \zeta = 0,8, \quad \tau_{in} \sim E_{in}, \quad \Delta V_m \sim E_{in}. \quad (2)$$

Зависимости (2) в пределах погрешности измерений описывают экспериментальные данные (см. рис. 4-6).

В рамках модели динамического перколяционного перехода, при быстром сжатии и давлении  $p$  таком, что выполняется неравенство  $p_{c0} < p < p_c$ , пористое тело не заполняется. Существование такого режима «заполнения» подтверждается результатами экспериментов, приведенных на рис. 10. Видно, что при заполнении пористого тела достигалось максимальное давление  $p = 16$  МПа (рис. 10, зависимость 1). Эта величина больше порога квазистатического заполнения  $p_{c0} = 15$  МПа, но меньше нового порога динамического перколяционного перехода  $p_c = 18$  МПа. При этом величина изменения объема системы в пределах погрешности измерений совпадает с изменением объема за счет деформации. С другой стороны, режим заполнения при постоянном давлении не реализуется, если энергия сжатия превышает максимальное

значение ( $E = 60$  Дж, зависимость 3 на рис. 10), определяемое удельной энергией заполнения всех пор пористого тела. В этих условиях при уменьшении расхода жидкости по мере заполнения пористого тела не достигается значение  $J_{\min} = J(E) = const$ , и поэтому не обеспечивается необходимая скорость поглощения энергии при характерном времени роста давления. Поэтому откликом системы несмачивающая жидкость – нанопористое тело является возрастание давления до максимума за счет упругого сжатия и последующее вытекание (см. рис. 10, зависимость 3).



**Рис. 10.** Зависимость давления заполнения  $p$  от времени для системы Либберсорб-23 массой 4 г – вода при различных энергиях сжатия:  
 1 –  $E=10$  Дж, 2 –  $E=35$  Дж, 3 –  $E=65$  Дж

В четвертой главе были проанализированы способы демпфирования механической энергии на основе гидродинамического и упругого сопротивления рабочей среды и способ демпфирования с использованием системы нанопористое тело – несмачивающая жидкость. Обоснована возможность применения системы нанопористое тело – несмачивающая жидкость в демпфирующих устройствах и показано, что применение системы пористое тело – несмачивающая жидкость позволит упростить конструкцию демпфирующего устройства по сравнению с демпфирующими устройствами, основанными на принципе перетекания жидкости. Показана также возможность уменьшения мощности воздействия

на объект за счет постоянного во времени усилия с увеличением времени демпфирования. Приведены методики расчета и результаты расчетов демпфирующих устройств для двух типов динамических систем. Показана возможность варьировать параметры демпфирования энергии отдачи в рамках заданных силовых, энергетических и временных характеристик, а также возможность уменьшения массы, при соблюдении требуемых условий демпфирования.

### **Основные выводы:**

1. Установлены закономерности заполнения – вытекания (гистерезиса) и явления невытекания для исследованных систем гидрофобных пористых тел Силасорб-С8, Силасорб-С18, Либерсорб-2У, Либерсорб-2У-8, Либерсорб-23, Полисорб-1 и жидкостей воды, водных растворов этиленгликоля и водных растворов  $\text{CaCl}_2$  в условиях медленного (квазистатического) –  $\dot{p} \leq 0,1$  МПа/с и быстрого –  $\dot{p} \approx 1 \cdot 10^3$  МПа/с сжатия систем при температурах от – 30 до + 50 °С.

2. Обнаружено, что для исследованных систем в условиях медленного (квазистатического) изменения давления при уменьшении поверхностного натяжения жидкости уменьшаются характерные давления заполнения и вытекания жидкости из пор, удельная энергия заполнения и увеличивается величина объема жидкости оставшейся в порах после уменьшения избыточного давления до нуля. Увеличение температуры в системе приводит к слабой зависимости давления заполнения и энергии заполнения от температуры, увеличению давления вытекания и уменьшению объема жидкости, оставшейся в пористом теле.

3. Полученные зависимости  $V(p)$  и величина оставшегося в пористом теле объема жидкости  $V_0$  для исследованных систем описываются в рамках перколяционной теории с учетом энергетического барьера флуктуационного образования, взаимодействия и роста фрактальных кластеров, заполненных и пустых пор. Для описания процессов использована нескейлинговая функция распределения кластеров доступных и заполненных пор, учитывающая образование кластеров пор произвольного размера.

4. Разработана методика, сконструирован и изготовлен стенд для измерения зависимостей давления и объема системы от времени при исследовании динамики заполнения нанопористых тел не-

смачивающими жидкостями при скорости роста давления  $\dot{p} > 1 \cdot 10^3$  МПа/с.

5. Для исследованных систем при быстром сжатии, когда скорость увеличения давления  $> 1 \cdot 10^3$  МПа/с обнаружено:

- заполнение нанопор пористого тела начинается при достижении нового порогового давления, превышающего давление перколяционного перехода в случае медленного сжатия;

- в процессе заполнения давление остается постоянным, и в пределах погрешности измерений не зависит от энергии удара;

- зависимости величины заполненного объема пор и времени заполнения от энергии близки к линейным, а средний поток жидкости в порах не зависит от энергии удара;

- увеличение массы пористого тела при неизменной энергии воздействия приводит к снижению характерного давления заполнения, увеличению времени заполнения и доли диссипированной энергии.

6. Установлено, что зависимости давления и объема системы от времени при быстром сжатии системы не изменяются при изменении температуры и увеличении более чем в пять раз коэффициента вязкости жидкости. Это обеспечивает возможность создания быстродействующих устройств поглощения энергии удара при низких температурах.

7. Полученные зависимости описываются в рамках модели динамического перколяционного перехода, в которой заполнение описывается как самоорганизованный, пространственно неоднородный процесс, не зависящий от вязкости жидкости.

8. Разработана методика расчета системы несмачивающая жидкость – нанопористое тело для динамических устройств с заданными характеристиками и оценена возможность применения демпфирующего устройства с системой пористое тело – несмачивающая жидкость для трех динамических систем. Показана возможность уменьшения массы откатных частей при соблюдении требуемых условий демпфирования, и уменьшения габаритов демпфера.

### Основные публикации по теме диссертации:

1. В.Д. Борман, А.А. Белогорлов, А.М. Грехов, В.Н. Тронин, В.И. Троян. Наблюдение динамических эффектов при перколяционном переходе в системе несмачивающая жидкость – нанопористое тело // Письма в ЖЭТФ, 2001, т. 74, вып. 5, с. 287-290.
2. А.А. Белогорлов. Исследование динамики заполнения пористой среды несмачивающей жидкостью // В сб.: Труды научной сессии МИФИ-2002, т. 9, с. 44.
3. В.Д. Борман, А.А. Белогорлов, А.М. Грехов, В.Н. Тронин, В.И. Троян, Г.В. Лисичкин. О механизме аккумуляирования механической энергии системой несмачивающая жидкость – нанопористое тело // Письма в ЖТФ, 2004, т. 30, вып. 23, с. 1-7.
4. В.Д. Борман, А.А. Белогорлов, А.М. Грехов, В.Н. Тронин, В.И. Троян, Г.В. Лисичкин. Перколяционный переход при заполнении нанопористого тела несмачивающей жидкостью // ЖЭТФ, 2005, т. 127, вып. 2, с. 431-444.
5. А.А. Белогорлов. Энергетика процесса заполнения – вытекания в системе несмачивающая жидкость – нанопористое тело // В сб.: Труды научной сессии МИФИ-2005», т. 9, с. 18.
6. V.D. Borman, A.A. Belogorlov, A.M. Grekhov, G.V. Lisichkin, V.N. Tronin, V.I. Troyan. Nanotechnology of absorption and accumulation of mechanical energy // In: Proc. of XI Intern. Sci. Conf. “Physical and Chemical Processes on Selection of Atoms and Molecules and in Laser, Plasma and Nanotechnologies”, Zvenigorod, 2006, p. 89-94.
7. В.Д. Борман, А.А. Белогорлов, А.М. Грехов, В.Н. Тронин, В.И. Троян, Г.В. Лисичкин, Е.В. Грибанов, В.В. Конюков. Способ поглощения энергии ударного воздействия с использованием гетерогенной системы // Патент РФ RU 2309307 от 27.10.2007.
8. В.Д. Борман, А.А. Белогорлов, В.Н. Тронин, В.И. Троян, Г.В. Лисичкин. Исследование динамики перколяционного перехода при быстром сжатии системы нанопористое тело – несмачивающая жидкость // ЖЭТФ, 2009, т. 135, вып. 3, с. 446-469.