

УДК: 519.676

Перколяционное моделирование гидравлического гистерезиса в пористой среде

П. В. Москалев

Воронежский государственный аграрный университет,
Россия, 394087, г. Воронеж, ул. Мичурина, д. 1

E-mail: moskalefff@gmail.com

Получено 20 февраля 2014 г.

В работе рассматриваются различные модели гидравлического гистерезиса, возникающего при инвазивной ртутной порометрии. Для моделирования гидравлического гистерезиса используется изотропная перколяция узлов на трехмерных квадратных решетках с $(1, \pi)$ -окрестностью. Феноменологически исследуется взаимосвязь данных инвазивной порометрии с параметрами перколяционной модели. Реализация перколяционной модели основана на библиотеках SPSL и SECP, выпущенных под лицензией GNU GPL-3 с использованием свободного языка программирования R.

Ключевые слова: инвазивная ртутная порометрия, гидравлический гистерезис, перколяция узлов, квадратная решетка, неметрическое расстояние Минковского, окрестность Мура, массовая фрактальная размерность, язык программирования R, библиотека SPSL, библиотека SECP

Percolation modeling of hydraulic hysteresis in a porous media

P. V. Moskalev

Voronezh State Agricultural University, 1 Michurin street, Voronezh, 394087, Russia

Abstract. — In this paper we consider various models of hydraulic hysteresis in invasive mercury porosimetry. For simulating the hydraulic hysteresis is used isotropic site percolation on three-dimensional square lattices with $(1, \pi)$ -neighborhood. The relationship between the percolation model parameters and invasive porosimetry data is studied phenomenologically. The implementation of the percolation model is based on libraries SPSL and SECP, released under license GNU GPL-3 using the free programming language R.

Keywords: invasive mercury porosimetry, hydraulic hysteresis, site percolation, square lattice, non-metric Minkowski distance, Moore neighborhood, mass fractal dimension, R programming language, SPSL package, SECP package

Citation: *Computer Research and Modeling*, 2014, vol. 6, no. 4, pp. 543–558 (Russian).

Введение

Гидравлический гистерезис относится к одним из наиболее интересных явлений, возникающих при исследовании пористых структур. Явление гистерезиса вообще появляется в динамических системах, состояние которых определяется совокупностью воздействий не только в текущий, но и в предшествующие моменты времени. Наиболее ярко это свойство проявляется в системах, обладающих двумя предельными состояниями с переходной областью между ними. Причиной появления гистерезиса обычно является асимптотический характер реакции системы на внешнее воздействие [Красносельский, Покровский, 1983]. В результате при переменном внешнем воздействии на такую систему ее текущее состояние начинает отставать от вызывающих его воздействий, что приводит к зависимости состояния от совокупности предшествующих воздействий и порождает неоднозначность параметров, характеризующих динамическую систему.

Инвазивная ртутная порометрия

Инвазивная ртутная порометрия представляет собой типичный пример комплексного физического процесса, тесно связанного с гистерезисными явлениями. В экспериментальных исследованиях пористых структур метод инвазивной ртутной порометрии относится к числу наиболее распространенных и хорошо изученных методов. В его основе лежит высказанная Е. Уошбурном [Washburn, 1921] идея создания контролируемого перепада давления Δp в окружающей пористое тело жидкой ртути для вдавливания некоторого ее объема Δv в капилляры последнего. Квазистатическое увеличение перепада давлений Δp позволяет ртути постепенно проникать во все более мелкие капилляры пористого тела, эквивалентный диаметр d которых будет соответствовать величине вынуждающей силы Δp , а приращение удельного объема инжектируемой жидкости Δv — суммарному объему пор данного диаметра на единицу массы исследуемого образца. Зависимость $\Delta v(\Delta p)$, получаемая в результате порометрических испытаний, называется порограммой.

Для перехода от перепада давлений Δp к эквивалентному диаметру капилляров d используется [Washburn, 1921] модифицированное уравнение Юнга–Лапласа

$$\Delta p = -\sigma \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) = -\frac{4\sigma \cos \theta}{d}, \quad (1)$$

где $\Delta p = p_i - p_o$ — перепад между внутренним p_i и внешним p_o давлениями в инжектируемой жидкости; σ — коэффициент поверхностного натяжения для инжектируемой жидкости; например, при температурах 20–25 °С коэффициент поверхностного натяжения σ_{Hg} для межфазной границы «ртуть–вакуум» составляет 0.480–0.485 Н/м; $r_{1,2}$ — главные радиусы кривизны мениска инжектируемой жидкости; θ — краевой угол смачивания твердой поверхности пористого тела инжектируемой жидкостью; d — эквивалентный диаметр капилляров пористого тела.

Очевидно, что в соотношении (1) между перепадом давлений Δp в инжектируемой жидкости и эквивалентным диаметром заполняемых капилляров наблюдается обратно пропорциональная зависимость $\Delta p = -\frac{4c}{d}$, где $c = \sigma \cos \theta$ — постоянная, определяемая свойствами инжектируемой жидкости. Преимущественное использование при инвазивной порометрии жидкой ртути обусловлено тем, что краевой угол смачивания ртутью θ_{Hg} для значительного числа природных и искусственных материалов составляет 138–156° со средним значением 141° [Ethington, 1990; Rouquérol et al., 1994]. Помимо ртути для инвазивной порометрии может применяться и любая

другая жидкость с краевым углом смачивания θ для твердой поверхности образца, превышающим 90° . В частности, для исследования пористых серебряных катализаторов более целесообразным представляется использование глицерина, а для песчаников и катализаторов на основе пирогенного кремнезема — сплава Вуда [Плаченков, Колосенцев, 1988; Борман и др., 2000].

Инвазивная ртутная порометрия позволяет оценивать поры с эквивалентным гидравлическим диаметром d от 3.5 нм до 500 мкм [Giesche, 2006]. Для снижения влияния на результирующие данные низкой связности тупиковых пор и «захвата» во внутрипоровом пространстве посторонних газов и/или жидкостей пористый образец перед испытаниями подвергается вакуумированию, а вдавливаемая жидкость — фильтрованию и двойной перегонке для очистки от посторонних частиц и исключения газовой выделения в процессе испытаний.

Одним из существенных источников ошибок метода инвазивной порометрии является необходимость обеспечения заданной точности при измерении перепадов давлений Δp в весьма широком диапазоне. Например, для равноточной оценки с помощью инвазивной ртутной порометрии распределения пор по размерам d на интервале от 4 нм до 400 мкм в пористом теле с $\theta_{Hg} = 141^\circ$ при температуре 25°C потребуется обеспечить равноточное измерение перепадов давлений Δp в диапазоне от 3.8 до 376915.8 кПа.

Еще одним источником ошибок метода инвазивной жидкостной порометрии является гипотеза о постоянстве произведения коэффициента поверхностного натяжения на косинус краевого угла смачивания для всех капилляров исследуемого пористого тела $c = \sigma \cos \theta$. Даже для макроскопически изотропных пористых тел в зависимости от условий их образования свойства поверхности в различных точках могут существенно различаться. Это приводит к появлению ненулевой дисперсии в распределении параметра θ по внутрипоровой поверхности тела, что и порождает ошибку в определении эквивалентного диаметра капилляров d .

Важное значение при проведении порометрических испытаний имеет характер изменения перепада давлений Δp . Если испытания проводятся при изменении перепада от минимального Δp_{\min} к максимальному Δp_{\max} , то полученную порограмму $\Delta v(\Delta p)$ называют кривой интрузии, а при обратном направлении изменения перепада давлений — кривой экструзии.

Примеры кривых «интрузии–экструзии» $\Delta v(\Delta p)$, полученные с помощью инвазивной ртутной порометрии образца мелкозернистого крупнопористого силикагеля марки МСК-400 по данным [Плаченков, Колосенцев, 1988], приведены на рисунке 1.

Символы «○» и «●» соответствуют кривым интрузии $\Delta v_i(\Delta p)$ и экструзии $\Delta v_e(\Delta p)$. Значения перепадов давлений Δp по оси абсцисс указаны в МПа, а значения удельного объема Δv по оси ординат — в $\text{см}^3/\text{г}$. Хорошо заметно, что кривая экструзии располагается выше кривой интрузии $\Delta v_e(\Delta p) > \Delta v_i(\Delta p)$ при $\Delta p < \Delta p_{\max} \approx 330$ МПа, а после снижения перепада давлений до минимального уровня не возвращается в начальную точку: $\Delta v_e - \Delta v_i \approx 0.04 \text{ см}^3/\text{г}$ при $\Delta p = \Delta p_{\min} \approx 27$ МПа. Последнее свидетельствует о захвате некоторого объема ртути во внутрипоровом пространстве образца силикагеля.

Указанные несоответствия являются проявлениями гидравлического гистерезиса в пористой среде. В современных обзорах по инвазивной ртутной порометрии выделяют две основных модели формирования гидравлического гистерезиса [Giesche, 2002; Giesche, 2006]: контактного и структурного гистерезиса.

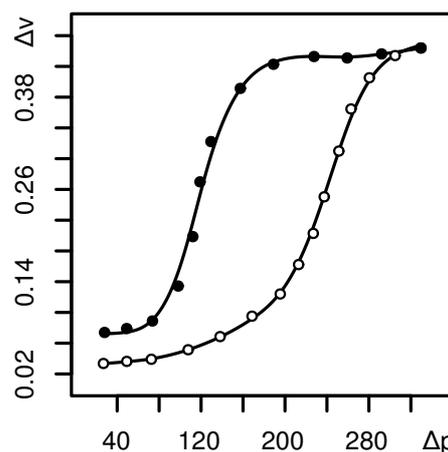


Рис. 1. Порограммы Δv , $\text{см}^3/\text{г}$ от Δp , МПа для силикагеля МСК-400 [Плаченков, Колосенцев, 1988]

Модель контактного гистерезиса

В модели контактного гистерезиса в качестве основной причины расхождения кривых интрузии и экструзии постулируется изменение краевого угла смачивания θ при возрастании перепада давлений Δp в инжектируемой ртути и при его убывании $\theta_i \neq \theta_e$.

На рисунке 2а, б показаны примеры обработки результатов порометрических испытаний $\Delta v_i(\Delta p)$ и $\Delta v_e(\Delta p)$ для пористого кремнезема по данным [León y León, 1998] с использованием уравнения (1) при идентичных или различных углах смачивания для кривых интрузии — экструзии: (а) $\theta_i = \theta_e = 140^\circ$; (б) $\theta_i = 140^\circ$, $\theta_e = 140 - 33.5 = 106.5^\circ$ (графики черного цвета) и $\theta_i = 140 + 20 = 160^\circ$, $\theta_e = 140 - 29.5 = 110.5^\circ$ (графики серого цвета). Символы «○» и «●» соответствуют кривым интрузии $\Delta v_i(d)$ и экструзии $\Delta v_e(d)$. Значения эквивалентных диаметров капилляров d по оси абсцисс указаны в мкм, а значения удельного объема Δv по оси ординат — в $\text{см}^3/\text{г}$.

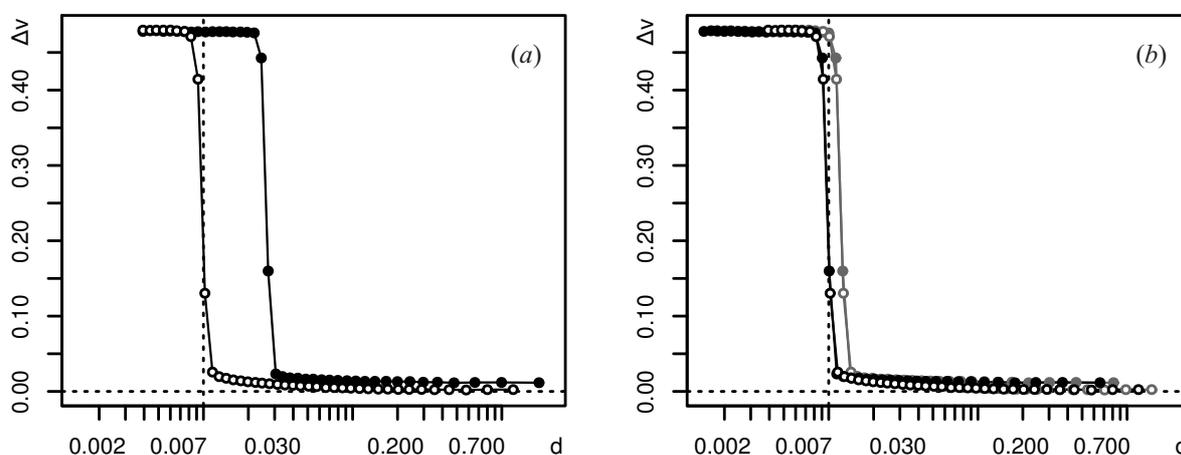


Рис. 2. Результаты обработки интегральных программ для пористого кремнезема по данным [León y León, 1998] при: (а) $\theta_i = \theta_e = 140^\circ$; (б) $\theta_i = 140^\circ$, $\theta_e = 106.5^\circ$ (черный цвет) и $\theta_i = 160^\circ$, $\theta_e = 110.5^\circ$ (серый цвет)

На рисунке 2б хорошо видно, что использование различных углов смачивания $\theta_i \neq \theta_e$ позволяет без усложнения базового уравнения (1) получить вполне удовлетворительное совпадение кривых интрузии — экструзии, но некоторые вопросы остаются открытыми.

Во-первых, совмещение кривых $\Delta v_i(d)$ и $\Delta v_e(d)$, показанных на рисунке 2б черным цветом, достигнуто за счет изменения значения угла смачивания $\theta_e = 140 - 33.5 = 106.5^\circ$ при сохранении неизменным угла $\theta_i = 140^\circ$. Того же эффекта можно достичь за счет изменения значений обоих углов θ_i и θ_e . К примеру, серым цветом на рисунке 2б показаны кривые $\Delta v_i(d)$ и $\Delta v_e(d)$ при $\theta_i = 140 + 20 = 160^\circ$ и $\theta_e = 140 - 29.5 = 110.5^\circ$. Очевидно, что в каждом случае мы будем получать различные распределения удельных объемов пор по размерам $\Delta v(d)$, что порождает неоднозначность при интерпретации непосредственных результатов порометрических испытаний.

Во-вторых, применение уравнения Юнга–Лапласа с различными значениями углов смачивания $\theta_i \neq \theta_e$ с геометрической точки зрения эквивалентно простому смещению кривых $\Delta v_i(d_i)$ и/или $\Delta v_e(d_e)$ по оси абсцисс на некоторую величину $d_e - d_i$, что оставляет открытым вопрос о причинах приращения удельного объема ртути в процессе интрузии — экструзии $\Delta v_e - \Delta v_i = 0.0095 \text{ см}^3/\text{г}$ при $0.59 \leq \Delta p \leq 0.76 \text{ МПа}$.

Модель структурного гистерезиса

В качестве основной причины появления захваченного объема жидкости в моделях структурного гистерезиса постулируется различие в перепадах давлений, требуемых для интрузии и экструзии несмачивающей жидкости в каналах переменного диаметра. Поровое пространство в моделях структурного гистерезиса обычно представляется в виде совокупности изолированных пор большего эквивалентного диаметра, соединенных между собой системой каналов меньшего диаметра. А поскольку экструзия несмачивающей жидкости в такой структуре происходит при перепадах давлений, определяемых меньшими эквивалентными диаметрами соединительных каналов, то жидкость в порах большего диаметра может задерживаться при нарушении условия неразрывности. Это нарушение тем более вероятно, чем меньше отношение эквивалентного диаметра соединительного канала к эквивалентному диаметру поры. Из сделанных в модели определений следует, что отношение эквивалентных диаметров соединительных каналов d_t к порам d_p является безразмерной величиной, ограниченной отрезком $\frac{d_t}{d_p} \in [0, 1]$ и допускающей вероятностную интерпретацию.

Эффект захвата несмачивающей жидкости (ртути) был экспериментально продемонстрирован на физической модели пористой среды в работе [Wardlaw and McKellar, 1981]. На рисунке 3 представлены проекции порового пространства этой модели, выполненной в виде нескольких последовательностей цилиндрических пор, соединенных каналами прямоугольного сечения. Размеры масштабного отрезка соответствуют длине 10 мм. Нетрудно видеть, что поперечные и продольные размеры соединительных каналов постоянны для всей модели, а диаметры пор — в пределах каждой последовательности. В таком случае поперечные размеры соединительных каналов модели можно оценить как $h_t \approx 0.5$ мм, а диаметры цилиндрических пор — от $h_p \approx 1$ мм до $h_p \approx 3.5$ мм. В результате оценка соотношения линейных размеров проекции наиболее узкой части канала к наиболее широкой изменяется в пределах от $\frac{h_t}{h_p} \approx 0.14$ (верхний канал на рисунке 3) до $\frac{h_t}{h_p} \approx 0.5$ (нижний канал на рисунке 3).

На рисунке 3а показана интрузия ртути в поровое пространство физической модели при максимальном перепаде давлений, а на рисунке 3б — экструзия ртути из порового пространства при $\Delta p = 0$. На рисунке 3б хорошо видно, что даже в столь простой модели часть порового пространства после экструзии остается заполненной ртутью, причем эта часть оказывается тем большей, чем больше отношение эквивалентных диаметров в наиболее широкой и наиболее узкой частях данного канала. Так, для нижних на рисунке 3а, б каналов с отношением $\frac{h_t}{h_p} \approx 0.5$ видимая объемная доля оставшейся после экструзии ртути равна нулю $\frac{v_{\text{Hg}}}{v_0}(\Delta p = 0) \approx 0$, в то время как для верхних каналов при $\frac{h_t}{h_p} \approx 0.14$ объемная доля остаточной ртути явно превышает половину $\frac{v_{\text{Hg}}}{v_0}(\Delta p = 0) > \frac{1}{2}$.

Приведенный пример наглядно показывает, что структурный гистерезис может оказывать значимое влияние на физические процессы при инвазивной порометрии пористой среды. В то же время используемые для приложений сетевые модели склонны к переоценке остаточного объема несмачивающей жидкости, захватываемой в процессе испытаний пористой средой [Giesche, 2006]. Причина указанной переоценки кроется в том, что эффект захвата несмачивающей жидкости сильно зависит от связности пористой структуры. В пористых структурах, подобных показанной на рисунке 3, связность невысока и для захвата ненулевого объема несмачивающей жидкости достаточно двух нарушений условия неразрывности в пределах одного канала. Однако, для значительного числа испытываемых пористых материалов связность порового пространства оказывается выше модельной, что приводит к снижению объемной доли захватываемой жидкости.

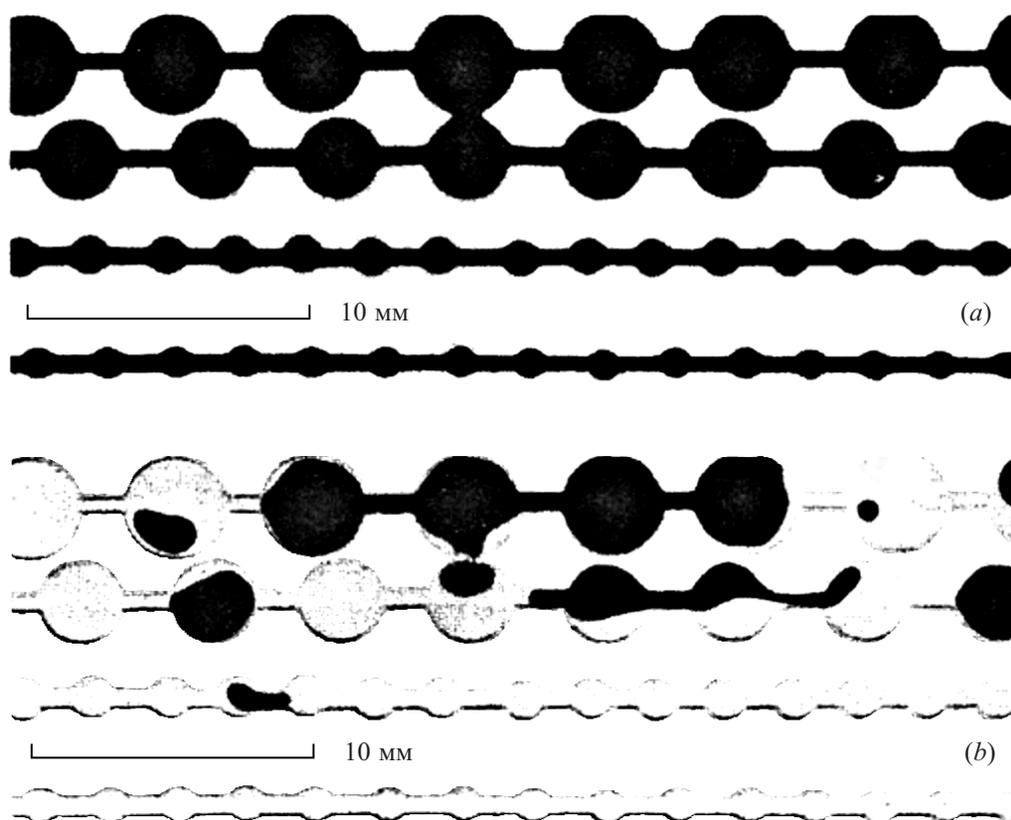


Рис. 3. Физическая модель пористой среды с каналами переменного сечения после интрузии (a) и экстразии (b) ртути по данным [Wardlaw and McKellar, 1981]

Модель перколяционного гистерезиса

Как было отмечено в нашей работе [Москалев и Шитов, 2007], топологическая структура порового пространства в случайно-неоднородной пористой среде может характеризоваться как множество самопересечений, так и наличием частично или полностью изолированных областей, что приводит к выделению связности порового пространства в качестве одной из ключевых характеристик пористой среды. В таком случае, для успешного моделирования физических процессов, протекающих при инвазивной порометрии, адекватное описание связности фрагментов, формирующих поровое пространство анализируемой среды, является существенно необходимым.

Для формирования модели гистерезисных явлений, возникающих при инвазивной ртутной порометрии, воспользуемся описанной в [Москалев, 2013b] моделью изотропной перколяции узлов на трехмерной квадратной решетке с $(1, \pi)$ -окрестностью. Процессы интрузии — экстразии ртути будем моделировать для кубического образца мелкозернистого крупнопористого силикагеля марки МСК-400, интегральные порограммы $\Delta v(\Delta p)$ которого показаны на рисунке 1.

Для оценки характерного размера трехмерной перколяционной решетки l воспользуемся отношением максимального эквивалентного гидравлического диаметра d_{\max} к минимальному d_{\min} : $l = \frac{k_l d_{\max}}{d_{\min}}$, где $k_l = 8 \dots 12$ — безразмерный эмпирический коэффициент усреднения. Используя соотношение (1) нетрудно перейти от отношения эквивалентных диаметров d к отношению соответствующих им перепадов давлений: $l = \frac{k_l \Delta p_{\max}}{\Delta p_{\min}}$, где Δp_{\min} и Δp_{\max} — наименьший и наибольший перепады давлений ртути по данным порометрических испытаний. Тогда для модели-

рования процессов интрузии — экструзии ртути в кубическом образце силикагеля МСК-400 при перепадах давлений от $\Delta p_{\min} \approx 26$ МПа до $\Delta p_{\max} \approx 330$ МПа потребуются трехмерная квадратная перколяционная решетка с $(1, \pi)$ -окрестностью размером порядка $l = \frac{10 \cdot 330}{26} \approx 127$ узлов.

Учитывая, что физический процесс интрузии ртути будет распространяться от внешних границ образца внутрь пористого тела, стартовое подмножество для перколяционной модели будем формировать из достижимых узлов вдоль внешних границ решетки: $(\pm \frac{l}{2}, y, z)$; $(x, \pm \frac{l}{2}, z)$; $(x, y, \pm \frac{l}{2})$, где изменение координат x, y, z ограничено интервалом $(-\frac{l}{2}, \frac{l}{2})$.

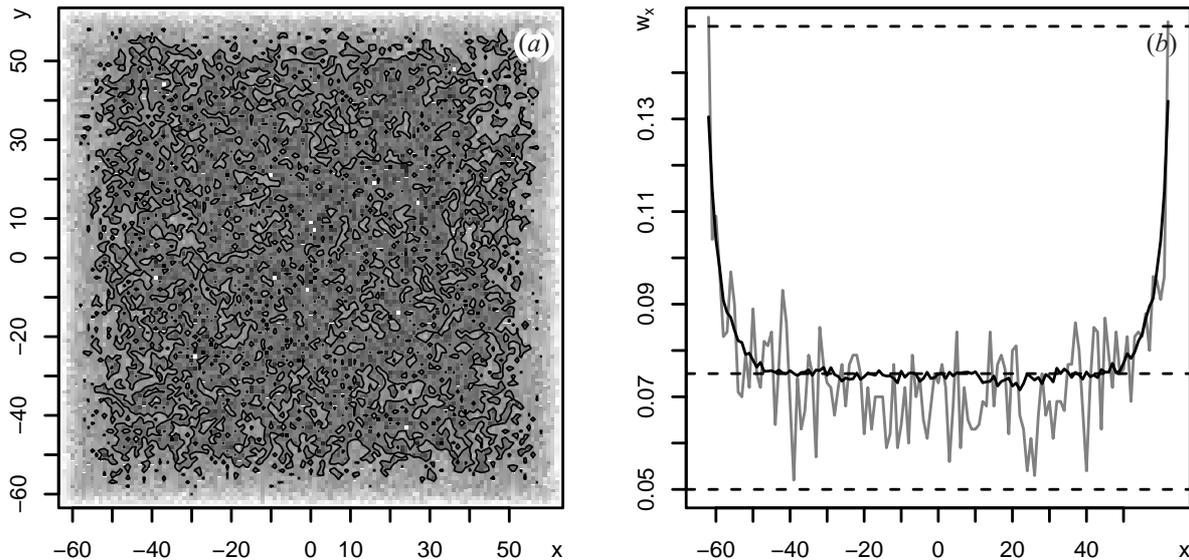


Рис. 4. Распределения относительных частот w_{xy} (a) и усредненные по оси Oy распределения относительных частот w_x (b) в сечении $z = 0$ трехмерной перколяционной решетки с $(1, 1)$ -окрестностью при $p = 0.1765$ и $n = 1000$

На рисунке 4a представлено распределение относительных частот узлов w_{xy} в среднем горизонтальном сечении $z = 0$ трехмерной перколяционной решетки размером $l = 127 + 2 = 129$ узлов с $(1, \pi)$ -окрестностью по выборке объемом $n = 1000$ изотропных реализаций при показателе Минковского $\pi = 1$ и критической доле достижимых узлов $p = 0.1765 \approx p_c(1)$, примерно соответствующей порогу перколяции на решетке с $(1, 1)$ -окрестностью [Москалев, 2013a]. Увеличение ранее определенного размера решетки на два узла вызвано использованием непроницаемых граничных условий, исключающих возможность выхода при построении кластера за границу решетки, что снижает трудоемкость статистического моделирования. Линии уровня на рисунке 4a соответствуют медианному сечению $w_{xy} = 0.075$, отображенному на рисунке 4b горизонтальной штриховой линией $w_x = 0.075$. Белый цвет на рисунке 4a соответствует узлам с наибольшими относительными частотами $w_{xy} = 0.15$, а черный — узлам с наименьшими относительными частотами $w_{xy} = 0.05$. Все узлы с относительными частотами, выходящими за пределы указанного интервала, на рисунке 4a условно не показаны. На рисунке 4b верхняя и нижняя границы интервала отображаемых частот показаны горизонтальными штриховыми линиями $w_x = 0.05$ и $w_x = 0.15$.

Сплошными линиями на рисунке 4b показаны усредненные по оси Oy относительные частоты узлов w_x в среднем сечении $z = 0$ (ломаная черного цвета), а также распределение относительных частот узлов w_x в сечении $z = 0$ и $y = 0$ (ломаная серого цвета). Хорошо заметно, что медианная оценка уровня w_x оказывается устойчивой к локальным максимумам относительных частот во внутренней окрестности внешней границы решетки. На рисунках не показаны распре-

деления относительных частот узлов w_{yz} и w_{xz} в средних вертикальных сечениях $x = 0$ и $y = 0$ перколяционной решетки, но с учетом пространственной изотропности выборочной совокупности кластеров значимых различий в их статистических характеристиках не ожидается.

В приведенных выше расчетах была использована функция «ssi3d()» из состава библиотеки SPSL [Moskalev, 2012b], выпущенной автором под лицензией GNU GPL-3 и доступной для свободной загрузки через систему репозитория CRAN.

При минимальных перепадах давлений $\Delta p \approx \Delta p_{\min}$ могут быть заполнены лишь наиболее крупные капилляры, эквивалентный диаметр которых будет сопоставим с размерами перколяционной решетки, а соответствующая им доля достижимых узлов близка к нулю $p \approx 0$. По мере увеличения Δp эквивалентный диаметр заполняемых капилляров падает, а соответствующая им доля достижимых узлов возрастает. При максимальных перепадах давлений $\Delta p \approx \Delta p_{\max}$ заполняемыми становятся даже наиболее мелкие капилляры, эквивалентный диаметр которых сопоставим с радиусом единичной окрестности перколяционной решетки, а соответствующая им доля достижимых узлов близка к единице $p \approx 1$. Тогда с учетом равномерности взвешивающего распределения узлов перколяционной решетки $u_{xyz} \sim U(0, 1)$ можно предположить, что доля достижимых узлов p будет соответствовать нормированному перепаду давлений ртути Δp при проведении порометрических испытаний $p \sim \frac{\Delta p - \Delta p_{\min}}{\Delta p_{\max} - \Delta p_{\min}}$. Так же как и перепад давлений Δp доля достижимых узлов p является неаддитивной величиной, которая с точностью до статистической ошибки сохраняет свое значение при разбиении исходной системы (перколяционной решетки) на части.

Интегральная кривая интрузии $\Delta v_i(\Delta p)$ показывает, как возрастает удельный объем связанного с внешним периметром порового пространства Δv_i образца при изменении перепада давлений в инжектируемой ртути от минимального до максимального $\Delta p_{\min} \leq \Delta p \leq \Delta p_{\max}$. Аналогично, интегральная кривая экструзии $\Delta v_e(\Delta p)$ показывает, как убывает удельный объем связанного с внешним периметром порового пространства Δv_e образца при изменении перепада давлений в ртути от максимального до минимального $\Delta p_{\max} \geq \Delta p \geq \Delta p_{\min}$.

Эмпирическая нормировка приращений связанного с внешней поверхностью объема порового пространства ΔV_c по массе образца M_t по всей видимости была выбрана из соображений простоты и точности выполнения измерений $\Delta v = \frac{\Delta V_c}{M_t}$. При макроскопически изотропной структуре анализируемого материала его кажущаяся плотность является постоянной величиной $\rho_t = \text{const}$ и масса образца M_t будет прямо пропорциональна его объему $M_t = \rho_t V_t$. В моделях решеточной перколяции приращение эффективного объема порового пространства ΔV_c оказывается пропорциональным приращению числа узлов кластера ΔN_c , образуемого из подмножества достижимых узлов решетки, связанных с заданным стартовым подмножеством $\Delta V_c = V_{\min} \Delta N_c$, где $V_{\min} = \frac{V_t}{N_t}$ — объем образца пористого тела, соответствующий единичному узлу решетки; N_t — общее число узлов перколяционной решетки. Тогда, массовая фрактальная размерность d , определяемая приращением числа узлов изотропного кластера ΔN_c , усредненного по приращениям характерных размеров Δr элементов покрывающего перколяционную решетку множества, будет соответствовать нормированному приращению удельного эффективного объема порового пространства $d \sim \frac{\Delta v - \Delta v_{\min}}{\Delta v_{\max} - \Delta v_{\min}}$.

Построение модели для отдельных реализаций

Для статистически изотропных реализаций кластеров узлов на трехмерной квадратной решетке неподвижная точка покрывающего множества должна быть расположена в центре решетки $(0, 0, 0)$. Для оценки зависимости массовой фрактальной размерности d от доли достижимых узлов p воспользуемся вначале отдельными реализациями изотропных кластеров узлов с $(1, \pi)$ -окрестностью при $\pi = 1$ и стартовым подмножеством вдоль внешних границ трехмерной квадратной решетки размером $l = 129$ узлов.

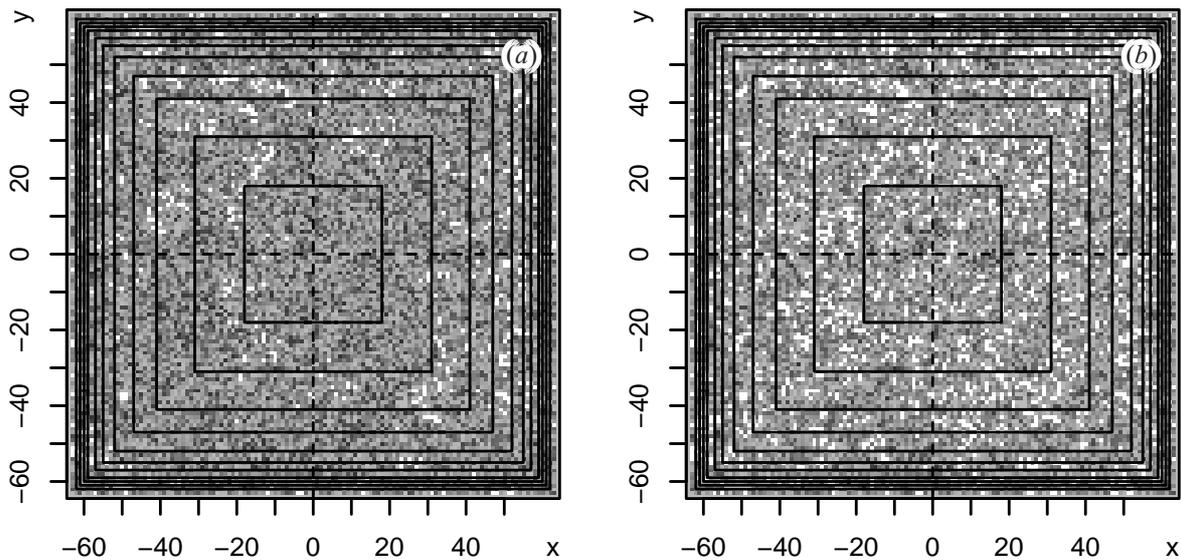


Рис. 5. Покрывание реализаций изотропных кластеров узлов с $(1, 1)$ -окрестностью на трехмерной квадратной решетке размером $l = 129$ узлов при: (a) $p = 0.1565 < p_c(1)$; (b) $p = 0.1965 > p_c(1)$

На рисунках 5a, b показаны средние сечения $z = 0$ трехмерных реализаций изотропных кластеров для до- и сверхкритических значений долей достижимых узлов: (a) $p = 0.1565 < p_c(\pi = 1)$; (b) $p = 0.1965 > p_c(\pi = 1)$. Тогда при стартовом подмножестве, состоящем из достижимых узлов вдоль внешних границ решетки: $(\pm \frac{l}{2}, y, z)$; $(x, \pm \frac{l}{2}, z)$; $(x, y, \pm \frac{l}{2})$, покрывающее множество будет строиться из оболочек кубических элементов с фиксированным внешним размером l_0 и переменной толщиной $r_i = l_0 - l_i$, где l_i — переменный размер исключаемой области. Практически это означает, что выборка абсолютных частот $\{n_i\}$ покрываемых узлов кластера будет определяться разностью абсолютных частот всех узлов перколяционной решетки и узлов, покрываемых масштабируемой областью исключения. В примерах, показанных на рисунке 5, множество областей исключения образуется двенадцатью симметрично сжимаемыми кубическими элементами с неподвижной точкой в центре решетки $(0, 0, 0)$.

В листинге 1 показана реализация на языке R функции «isc3s()» из состава библиотеки «SECP» [Moskalev, 2012a], обеспечивающей построение изотропного покрывающего множества требуемого объема «k» для трехмерной квадратной решетки заданного размера «x», с неподвижной точкой «o».

Листинг 1. Реализация функции «isc3s()» на языке R

```

1 | isc3s <- function(k=12, x=rep(95, times=3), o=(x+1)/2, r=min(o-2)^(seq(k)/k)) {
2 |   r <- unique(round(r))
3 |   return(rbind(r=2*r+1,
4 |               x1=o[1]-r, x2=o[1]+r,
5 |               y1=o[2]-r, y2=o[2]+r,
6 |               z1=o[3]-r, z2=o[3]+r))
7 | }

```

На рисунках 6a, b показаны линейные модели, позволяющие получить оценки коэффициентов линейной регрессии: (a) $I_{0.95}(\rho_n) = (0.506; 0.748)$ при $p = 0.1565 < p_c(1)$; (b) $I_{0.95}(\rho_n) = (0.700; 0.937)$ при $p = 0.1965 > p_c(1)$. Символы «o» соответствуют выборочным значениям $(\ln r_i, \ln n_i)$ для суммарных абсолютных частот узлов n_i , покрываемых оболочкой текущего размера r_i .

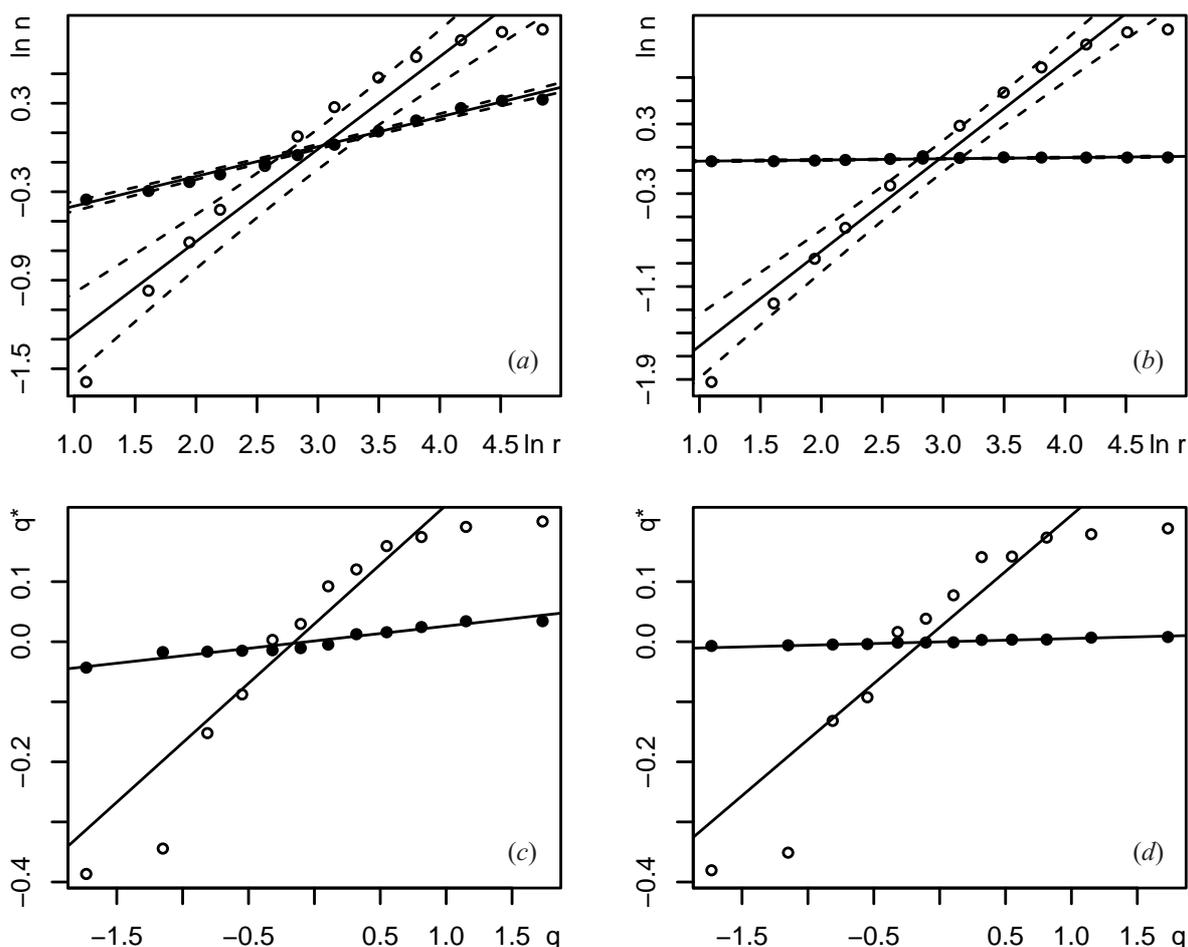


Рис. 6. Линейные регрессионные модели (a, b) и квантильные графики остатков (c, d), используемые при оценке фрактальной размерности для показанных на рисунке 5 реализаций изотропных кластеров

В листинге 2 показана реализация на языке R функции «`fdc3s()`» из состава библиотеки «SECP» [Moskalev, 2012a], обеспечивающей статистическую оценку массовой фрактальной размерности заданной реализации кластера узлов на трехмерной квадратной решетке «acc» с заданным покрывающим множеством «bnd».

Листинг 2. Реализация функции «`fdc3s()`» на языке R

```

1 require(SPSL)
2 fdc3s <- function(acc=ssi30(x=95), bnd=isc3s(k=12, x=dim(acc))) {
3   n <- rep(0, times=ncol(bnd))
4   for (i in seq(ncol(bnd)))
5     n[i] <- sum(acc[bnd["x1",i]:bnd["x2",i],
6                 bnd["y1",i]:bnd["y2",i],
7                 bnd["z1",i]:bnd["z2",i]] > 1)
8   r <- log(bnd["r",])
9   n <- log(n)
10  return(lm(n ~ r))
11 }

```

Полученные в [Москалев и др., 2011] результаты, позволяют предположить, что при увеличении доли достижимых узлов $p \in (0, 1)$ точечные оценки коэффициента регрессии абсолютных частот будут монотонно возрастать на промежутке $\rho_n \in (0, 1)$. При этом толщина оболочки r_i

будет возрастать по i как функция, выпуклая вниз, а численность узлов n_i — как функция, выпуклая вверх, что обусловлено наличием ограничения на текущее число узлов $n_i \leq l_0^3$ по мере увеличения толщины оболочки $r_i \leq l_0$ при фиксированном размере решетки l_0 . В результате, несмотря на достаточно высокие значения коэффициентов детерминации $R_a^2 > 0.8$, адекватность линейной модели при $p \rightarrow 1-$ будет оставаться слабой.

Для решения указанной проблемы вместо суммы абсолютных частот узлов оболочки n_i воспользуемся суммой их отклонений $\Delta n_i = n_x - n_i$ от предельного числа узлов n_x для оболочки текущего размера r_i при $p \rightarrow 1-$. Линейные модели, позволяющие получить оценки коэффициентов регрессии отклонений, показаны на рисунке 6: (a) $\mathbf{I}_{0.95}(\rho_{\Delta n}) = (0.187; 0.216)$ при $p = 0.1565 < p_c(\pi = 1)$; (b) $\mathbf{I}_{0.95}(\rho_{\Delta n}) = (0.007; 0.013)$ при $p = 0.1965 > p_c(\pi = 1)$. Символы «•» соответствуют выборочным значениям $(\ln r_i; \ln \Delta n_i)$ для отклонений суммарных абсолютных частот узлов Δn_i , покрываемых оболочкой текущего размера r_i .

По рисунку 6a, b можно предположить, что адекватность линейной модели выборочным данным $(\ln r_i, \ln \Delta n_i)$ будет возрастать при $p \rightarrow 1-$, а радиусы доверительных интервалов для коэффициента регрессии $\rho_{\Delta n}$ — снижаться до $\varepsilon_{\Delta n} \rightarrow 0+$. Действительно, оценивая нормальность распределения остатков e_{n_i} и $e_{\Delta n_i}$ линейных моделей по приведенным на рисунке 6c, d квантиль-квантильным графикам нетрудно заметить, что показанное символами «•» распределение остатков $e_{\Delta n_i}$ значительно лучше соответствует показанному сплошными линиями теоретическому нормальному распределению, чем распределение остатков e_{n_i} , показанное символами «o». Кроме того, с учетом сделанных определений можно показать, что при увеличении доли достижимых узлов на $p \in (0, 1)$ точечные оценки коэффициента регрессии $\rho_{\Delta n}$ отклонений абсолютных частот Δn будут монотонно убывать на промежутке $\rho_{\Delta n} \in (0, 1)$.

Построение модели для выборочных совокупностей

Статистические оценки коэффициента регрессии $\rho_{\Delta n}$, полученные для отдельных реализаций при докритических долях достижимых узлов решетки $p < p_c(\pi)$, будут зависеть от репрезентативности выбранной реализации, что существенно снижает ценность полученных результатов. Как было показано в [Москалев и др., 2011], одним из эффективных способов для преодоления указанного недостатка является переход от оценки коэффициента $\rho_{\Delta n}$ по отклонениям абсолютных частот для отдельных реализаций кластеров к оценке коэффициента $\rho_{\Delta v}$ по отклонениям относительных частот для их выборочной совокупности.

Тогда для оценки зависимости массовой фрактальной размерности d от доли достижимых узлов p воспользуемся выборочными совокупностями реализаций изотропных кластеров узлов с $(1, \pi)$ -окрестностью при $\pi = 1$ и стартовым подмножеством вдоль внешних границ трехмерной квадратной решетки размером $l = 129$ узлов. На рисунках 7a, b показаны средние сечения $z = 0$ распределений относительных частот узлов трехмерной перколяционной решетки по выборкам объемом $n = 200$ реализаций изотропных кластеров для до- и сверхкритических значений долей достижимых узлов: (a) $p = 0.1565 < p_c(\pi = 1)$; (b) $p = 0.1965 > p_c(\pi = 1)$. Белый цвет на рисунках 7a, b соответствует наибольшему значению относительной частоты текущего узла решетки $v = 1$, а темно-серый цвет — усредненному по выборке значению относительной частоты $\bar{v}(p)$, которая в данном случае будет функцией доли достижимых узлов решетки: (a) $\bar{v}(0.1565) \approx 0.0185$; (b) $\bar{v}(0.1965) \approx 0.1265$.

В листинге 3 показана реализация на языке R функции «`fds3s()`» из состава библиотеки «SECP» [Moskalev, 2012a], обеспечивающей статистическую оценку массовой фрактальной размерности для заданного распределения относительных частот узлов на трехмерной квадратной решетке «`r3c`» с заданным покрывающим множеством «`bnd`».

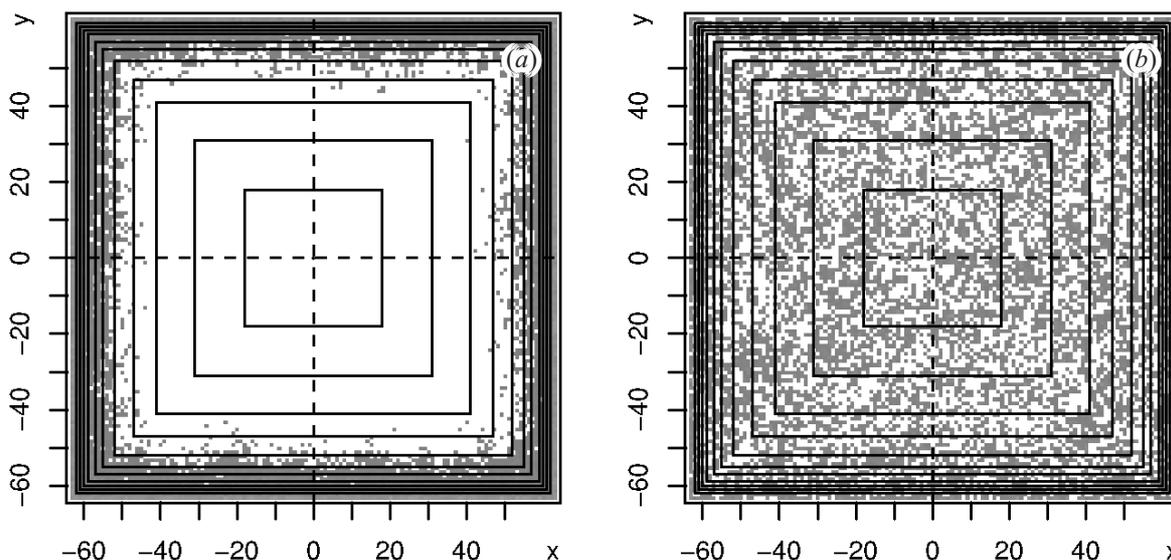


Рис. 7. Покрывание выборки объемом $n = 200$ реализаций изотропных кластеров узлов с $(1, 1)$ -окрестностью на трехмерной решетке размером $l = 129$ узлов при: (a) $p = 0.1565 < p_c(1)$; (b) $p = 0.1965 > p_c(1)$

Листинг 3. Реализация функции «fds3s()» на языке R

```

1 | require(SPSL)
2 | fds3s <- function(rfq=fssi30(x=95), bnd=isc3s(k=12, x=dim(rfq))) {
3 |   w <- rep(0, times=ncol(bnd))
4 |   for (i in seq(ncol(bnd)))
5 |     w[i] <- sum(rfq[bnd["x1",i]:bnd["x2",i],
6 |               bnd["y1",i]:bnd["y2",i],
7 |               bnd["z1",i]:bnd["z2",i]])
8 |   r <- log(bnd["r",])
9 |   w <- log(w)
10 |   return(lm(w ~ r))
11 | }

```

На рисунке 8a, b показаны линейные модели, позволяющие получить интервальные оценки коэффициентов линейной регрессии: (a) $\mathbf{I}_{0.95}(\rho_v) = (0.253; 0.520)$ при $p = 0.1565 < p_c(\pi = 1)$; (b) $\mathbf{I}_{0.95}(\rho_v) = (0.672; 0.893)$ при $p = 0.1965 > p_c(\pi = 1)$. Символы « \circ » соответствуют выборочным значениям $(\ln r_i; \ln v_i)$ для суммарных относительных частот узлов v_i , покрываемых оболочкой текущего размера r_i .

Как и ожидалось, неопределенность интервальных оценок $\mathbf{I}_{0.95}(\rho_v)$, найденных для выборочных совокупностей объемом $n = 200$ реализаций, по сравнению с отдельными реализациями изотропных кластеров узлов значимо не изменилась. Действительно, $\varepsilon_n(0.1565) \approx 0.1242$, что вполне сопоставимо с $\varepsilon_v(0.1565) \approx 0.1334$, а $\varepsilon_n(0.1965) \approx 0.1184$, что также сопоставимо с $\varepsilon_v(0.1965) \approx 0.1104$. Это подтверждает гипотезу о недостаточной адекватности линейной функции при аппроксимации эмпирических точек $(\ln n_i; \ln r_i)$ или $(\ln v_i; \ln r_i)$.

Для решения указанной проблемы вместо суммы относительных частот узлов оболочки v_i воспользуемся суммой их отклонений $\Delta v_i = v_x - v_i$ от предельной суммы частот узлов v_x для оболочки текущего размера r_i при $p \rightarrow 1^-$. На рисунках 8a, b показаны линейные модели, позволяющие получить интервальные оценки коэффициентов регрессии отклонений: (a) $\mathbf{I}_{0.95}(\rho_{\Delta v}) = (0.403; 0.480)$ при $p = 0.1565 < p_c(\pi = 1)$; (b) $\mathbf{I}_{0.95}(\rho_{\Delta v}) = (0.035; 0.057)$ при $p = 0.1965 > p_c(\pi = 1)$. Символами « \bullet » показаны выборочные точки $(\ln r_i; \ln \Delta v_i)$ для отклонений суммарных относительных частот узлов v_i , покрываемых оболочкой текущего размера r_i .

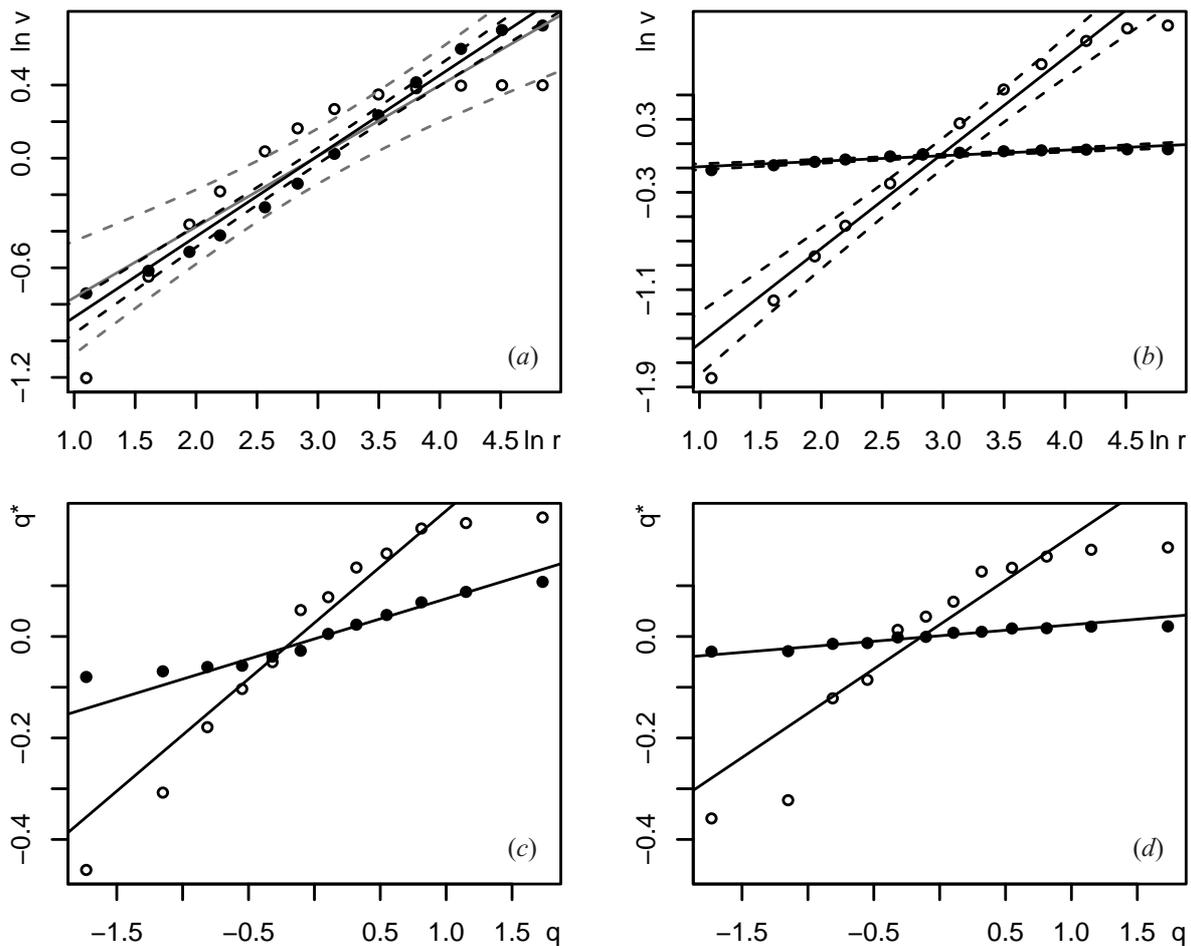


Рис. 8. Линейные регрессионные модели (a, b) и квантильные графики остатков (c, d), используемые при оценке фрактальной размерности для показанных на рисунке 7 выборок реализаций изотропных кластеров

По рисункам 8a, b также можно предположить, что адекватность линейной модели выборочным данным ($\ln r_i; \ln \Delta v_i$) при $p \rightarrow 1-$ будет возрастать, а радиусы доверительных интервалов для коэффициента регрессии $\rho_{\Delta v}$ — снижаться до $\varepsilon_{\Delta v} \rightarrow 0+$. Действительно, оценивая нормальность распределения остатков e_{v_i} и $e_{\Delta v_i}$ линейных моделей по приведенным на рисунке 8c, d квантиль-квантильным графикам нетрудно заметить, что показанное символами «●» распределение остатков $e_{\Delta v_i}$ по-прежнему лучше соответствует показанному сплошными линиями теоретическому нормальному распределению, чем распределение остатков e_{v_i} , показанное символами «○». Кроме того, с учетом сделанных определений также можно показать, что при увеличении доли достижимых узлов на $p \in (0, 1)$ точечные оценки коэффициента регрессии $\rho_{\Delta v}$ отклонений относительных частот Δv будут монотонно убывать на промежутке $\rho_{\Delta v} \in (0, 1)$.

Результаты перколяционного моделирования

Воспользуемся описанной в предыдущих разделах методикой для анализа зависимости интервальных оценок коэффициента регрессии отклонений относительных частот $(\rho \pm \varepsilon)_{\Delta v}(p|\pi)$ от доли достижимых узлов p и показателя Минковского π по выборочной совокупности объемом $n = 200$ реализаций изотропных кластеров узлов с $(1, \pi)$ -окрестностью и стартовым подмножеством вдоль внешних границ трехмерной квадратной решетки размером $l = 129$ узлов. Из

сделанных определений следует, что статистические оценки для центров $\rho_{\Delta v}(p|\pi)$ и радиусов $\varepsilon_{\Delta v}(p|\pi)$ доверительных интервалов коэффициента регрессии отклонений относительных частот Δv оболочек формируемых в указанных условиях кластеров будут монотонно убывать как по p , так и по π от некоторого максимального значения $\rho_{\Delta v}(p|\pi) \rightarrow \rho_{\max} > 0$ при $p \rightarrow 0+$ и $\pi \rightarrow 0+$ до нуля $\rho_{\Delta v}(p|\pi) \rightarrow 0+$ при $p \rightarrow 1-$ и $\pi \rightarrow \infty$.

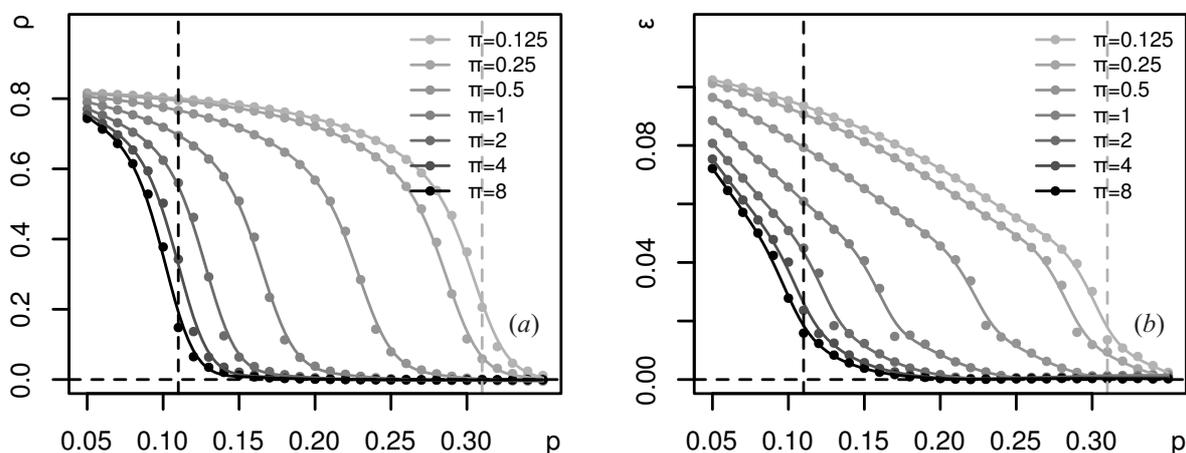


Рис. 9. Зависимости для 0.95-доверительных интервалов коэффициента регрессии $(\rho \pm \varepsilon)_{\Delta v}$ от доли достижимых узлов p и показателя Минковского π по выборке объемом $n = 200$ реализаций кластеров узлов с $(1, \pi)$ -окрестностью

На рисунке 9 показаны зависимости для центров (a) и радиусов (b) 0.95-доверительных интервалов коэффициента регрессии $I_{0.95}(\varrho) = (\rho \pm \varepsilon)_{\Delta v}$ отклонений относительных частот Δv от доли достижимых узлов p и показателя Минковского π по выборке объемом $n = 200$ реализаций изотропных кластеров узлов с $(1, \pi)$ -окрестностью при $p = 0.05; 0.06; \dots; 0.35$ и $\pi = 2^{-3}, 2^{-2}, \dots, 2^3$. Символы «●» черного цвета на рисунке 9a, b соответствуют зависимостям $\rho(p|\pi)$ и $\varepsilon(p|\pi)$ при наибольшем значении показателя Минковского $\rho(p|8)$, а светло-серого цвета — при его наименьшем значении $\rho(p|\frac{1}{8})$. При этом вертикальная штриховая линия черного цвета соответствует критическому значению доли достижимых узлов $p_c(\pi)$ при наибольшем значении показателя Минковского $p_c(8) \approx 0.11$, а светло-серого цвета — при его наименьшем значении $p_c(\frac{1}{8}) \approx 0.31$.

Для перехода от оценки коэффициента регрессии к оценке массовой фрактальной размерности заметим, что рост оболочки при масштабировании области исключения ограничен лишь одним измерением — ее толщиной r . Это приводит к получению монотонно возрастающей по p оценки фрактальной размерности d , ограниченной интервалом $d \in [0, 1]$, с граничными значениями $d \rightarrow 0+$ при $p \rightarrow 0+$ и $d \rightarrow 1-$ при $p \rightarrow 1-$. С учетом вышеизложенного, искомую оценку можно будет определить как нормированное отклонение статистической оценки коэффициента регрессии отклонений относительных частот $\rho_{\Delta v}$ от достигаемого при минимальном p максимального значения ρ_{\max} : $d_{\Delta v} = \frac{\rho_{\max} - \rho_{\Delta v}}{\rho_{\max}} \in [0, 1]$. Нетрудно проверить, что в соответствии с ранее полученными результатами новая оценка $d_{\Delta v}$ также обеспечивает монотонный рост по p с граничными значениями $d_{\Delta v} \rightarrow 0+$ при $p \rightarrow 0+$ и $d_{\Delta v} \rightarrow 1-$ при $p \rightarrow 1-$. Полученные в результате нормировки зависимости $d_{\Delta v}(p|\pi)$ показаны на рисунке 10a.

Для сопоставления результатов моделирования с данными порометрических испытаний произведем нормировку перепадов давлений $\Delta p^* = 0.08 + 0.27 \frac{\Delta p - \Delta p_{\min}}{\Delta p_{\max} - \Delta p_{\min}}$ и приращений удельного объема пор $\Delta v^* = \frac{\Delta v - \Delta v_{\min}}{\Delta v_{\max} - \Delta v_{\min}}$. Нормированные кривые $\Delta p^*(\Delta v^*)$ интрузии и экструзии ртути для образца силикагеля МСК-400 при характерных значениях: $\Delta p_{\min} = 27$ и $\Delta p_{\max} = 330$ МПа; $\Delta v_{\min} = 0.033$ и $\Delta v_{\max} = 0.435$ см³/г показаны на рисунке 10b.

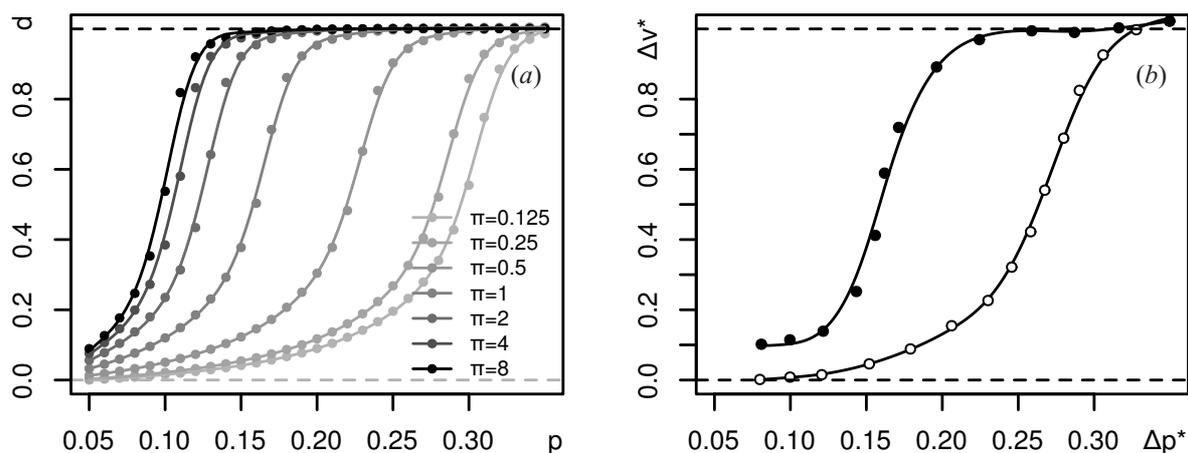


Рис. 10. Нормированные результаты перколяционного моделирования и порометрических испытаний: (a) зависимости $d_{\Delta v}(p|\pi)$; (b) зависимости $\Delta p^*(\Delta v^*)$

Заключение

Сравнивая графики на рисунках 10a, b можно заметить, что на качественном уровне результаты перколяционного моделирования $d_{\Delta v}(p|\pi)$ демонстрируют удовлетворительное согласование с данными порометрических испытаний $\Delta p^*(\Delta v^*)$. К примеру, вполне ясно, что кривая интрузии соответствует меньшему значению показателя Минковского, чем кривая экструзии: $d_{\Delta v}(p|\pi)_i < d_{\Delta v}(p|\pi)_e$, где $\pi_i < \pi_e$. Для показанных на рисунке 10b кривых наиболее близкие значения показателей Минковского составят $\pi_i \approx \frac{1}{4}$ и $\pi_e \approx 1$. С вероятностной точки зрения это означает, что средняя вероятность протекания для узлов из $(1, \pi)$ -окрестности внутреннего узла трехмерной перколяционной решетки при построении кластера экструзии $\bar{p}_1 = \frac{22p}{39}$ оказывается в $\frac{4752}{2219} \approx 2.14$ раза выше, чем при построении кластера интрузии $\bar{p}_{\frac{1}{4}} = \frac{2219p}{8424}$, что и обеспечивает более высокие значения фрактальной размерности d при тех же долях достижимых узлов p . С физической точки зрения это приводит к выводу об увеличении средних значений эффективного гидравлического диаметра при переходе от интрузии к экструзии несмачивающей жидкости из поровых каналов [Москалев, 2013с].

Список литературы

- Борман В. Д., Грехов А. М., Троян В. И. Исследование перколяционного перехода в системе несмачивающая жидкость — нанопористое тело // Журнал экспериментальной и теоретической физики. — 2000. — Т. 118, № 1. — С. 193–206.
- Красносельский М. А., Покровский А. В. Системы с гистерезисом. — М.: Наука, 1983. — 271 с.
- Москалев П. В., Гребенников К. В., Шитов В. В. Статистическое оценивание характеристик перколяционного кластера // Вестник Воронежского государственного университета. Серия: Системный анализ и информационные технологии. — 2011. — № 1. — С. 29–35.
- Москалев П. В., Шитов В. В. Математическое моделирование пористых структур. — М.: ФИЗМАТЛИТ, 2007. — 120 с.
- Москалев П. В. Оценки порога и мощности перколяционных кластеров на квадратных решетках с $(1, \pi)$ -окрестностью. — Препринт arXiv:1311.6748, 2013a. — URL: <http://arxiv.org/abs/1311.6748>.
- Москалев П. В. Структура моделей перколяции узлов на трехмерных квадратных решетках // Компьютерные исследования и моделирование. — 2013b. — Т. 5, № 4. — С. 607–622.

- Москалев П. В.* О перколяционном моделировании гидравлического гистерезиса // Нелокальные краевые задачи и родственные проблемы математической биологии, информатики и физики: материалы IV Международной научной конференции. — Нальчик–Терскол: НИИ ПМА КБНЦ РАН, 2013с. — С. 188–191.
- Плаченов Т. Г., Колосенцев С. Д.* Порометрия. — М.: Химия, 1988. — 176 с.
- Ethington E.F.* Interfacial contact angle measurements of water, mercury, and 20 organic liquids on quartz, calcite, biotite, and Ca-montmorillonite substrates. Open-File Report 90-409. — Golden, Colorado: U.S. Geological Survey, 1990. — 18 p.
- Giesche H.* Mercury porosimetry // Handbook of porous solids / Ed. by K.S.W. Sing, F. Schüth, T. Weitkamp. — Wiley-VCH, Germany, 2002. — Vol. 1. — P. 309–351.
- Giesche H.* Mercury porosimetry: a general (practical) overview // Particle & particle systems characterization. — 2006. — Vol. 23, No. 1. — P. 9–19.
- León y León C.A.* New perspectives in mercury porosimetry // Advances in Colloid and Interface Science. — 1998. — Vol. 76. — P. 341–372.
- Moskalev P.V.* SECP: Statistical Estimation of Cluster Parameters. — 2012a. — R package version 0.1-4. — URL: <http://cran.r-project.org/package=SECP>.
- Moskalev P.V.* SPSL: Site percolation on square lattice. — 2012b. — R package version 0.1-8. — URL: <http://cran.r-project.org/package=SPSL>.
- Recommendations for the characterisation of porous solids (Technical report) / J. Rouquérol, D. Avnir, C.W. Fairbridge et al. // Pure and Applied Chemistry. — 1994. — Vol. 66. — P. 1739–1758.
- Wardlaw N.C., McKellar M.* Mercury porosimetry and the interpretation of pore geometry in sedimentary rocks and artificial models // Powder Technology. — 1981. — Vol. 29, No. 1. — P. 127–143.
- Washburn E.* Note on a method of determining the distribution of pore sizes in a porous material // Proceedings of the National Academy of Sciences of the USA. — 1921. — Vol. 7. — P. 115–116.