01; 05

ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ ПОРИСТЫХ СРЕД ПРИ ДЕФОРМАЦИЯХ СЖАТИЯ

Е. Г. Фатеев

На основе усредненного рассмотрения частиц пористой среды и микропор, а также в приближении объемно-пластического течения найдена зависимость относительной проводимости от усилия при деформации сжатия. Приведены экспериментальные данные, подтверждающие расчет.

Исследованию электропроводности пористых сред при деформациях сжатия уделяется недостаточное внимание. Однако, как будет показано в данной работе, по проводимости пористых сред при их сжатии можно определить относительную плотность. Зная характерный размер частичек среды, легко определить среднюю площадь контакта между ними и объем микропор при сжатии.

Вопросам описания пористых структур и протеканию в них процессов переноса газовых и жидких сред, проводимости насыщенных электролитами рыхлых тел в последнее время посвящен ряд работ [1, 2]. Эти работы проведены по преимуществу в рамках теории фракталов [3-5]. Решать задачу электропроводности пористых сред при деформациях сжатия в рамках этой теории затруднительно. Действительно, фрактальные модели предполагают малую сжимаемость и незначительные деформации частиц среды, а растрескиванием и образованием новых частиц пренебрегают, иначе нарушается скейлинговая область распределения частиц по размерам, в рамках которого работает это приближение. Считается, что «скелет» среды остается неизменно заданным, а изменение распределения частиц и пор по размерам проводится итерационно с добавлением «новых» частиц скелета [1].

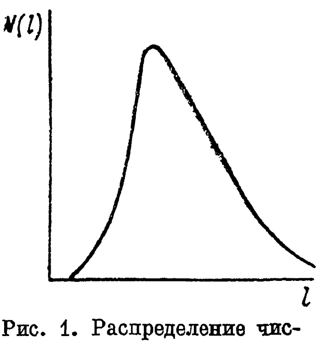

Рис. 1. Распределение числа частиц по размерам в реальных пористых средах.

Реально невозможно определить, с какими параметрами «рождаются» частицы при непредсказуемых в каждой точке среды упругопластических деформациях, когда характерный скелет пористой структуры не сохраняется. В этом случае удобно использовать статистическое рассмотрение среды с частицами и порами, не имеющими строгой геометричности форм. Распределение частиц по размерам в реальной пористой среде имеет вид, показанный на рис. 1 [6]. В пористых структурах частички образуют между собой разнообразные по форме контакты, изменяющиеся при деформациях и по существу определяющие проводимость. Далее попытаемся связать общую площадь контактов частиц среды в любом постоянном по форме сечении пористого тела (сечение проводимости) с изменением при сжатии его объема.

Рассмотрим частицу среды произвольной геометрии. Вокруг любой частицы всегда можно описать определенную пространственную фигуру так, чтобы сумма объемов описанных фигур совпадала с объемом исследуемого пространства пористой среды. Причем всегда можно подобрать такие фигуры произвольной формы, чтобы сумма площадей несоприкасаемых поверхностей описанных фигур была равна нулю. Таким образом, описанное пространство и будем далее рассматривать статистически. Простым усреднением по характерным размерам объемов описанных около частиц и их форм при вариации физических условий сведем реальное распределение частиц к линейному со средним характерным размером описанных объемов (рис. 2)

$$\langle l_1\rangle = \iiint_0^\infty l f_1(l, \xi, p)\, dl\, d\xi\, dp,$$

где $f_1(l, \xi, p)$ — функция совместной плотности распределения, нормирующейся на единицу, характеризующая распределение по размерам l и формам ξ описанных объемов при физических условиях p (т. е. при изменении параметра сжатия).

Аналогично определяется характерный размер свободного микрообъема (объем пор, приходящийся на одну частицу пористой среды) через функцию совместной плотности распределения для свободных микрообъемов. В принципе характерные размеры микрообъемов, описанных около частиц, и свободные микрообъемы можно рассчитать в эллипсоидальном приближении [7].

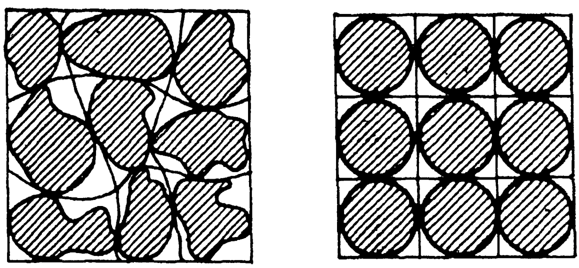

Рис. 2. Фрагменты сечений реального пористого тела с контурами объемов, описанных вокруг частиц (*а*), усредненного по параметрам пористого тела (*б*).

Усреднение позволит избавиться от непроизводительных расчетов в дальнейшем при нахождении среднестатистической площади межчастичных контактов. По определению

$$\langle v_1\rangle = \langle l_1^3\rangle, \quad \langle v_2\rangle = \langle l_2^3\rangle, \tag{1}$$

где $\langle v_1\rangle$ — характерный размер микрообъема, описанного около частицы среды при физических условиях p; $\langle v_2\rangle$ — характерный объем микропоры.

Свободный объем для всей пористой среды определяется следующим образом:

$$V_2 = V - V_0, \tag{2}$$

где V — объем исследуемой среды при физических условиях p; V_0 — критический объем исследуемой среды, при котором полностью схлопываются поровые пространства, но еще не нарушается характерная молекулярная структура исходного вещества.

По определению,

$$V = N\langle v_1\rangle, \quad V_2 = N\langle v_2\rangle, \tag{3}$$

где N — количество частиц в исследуемом объеме сжимаемой среды.

Очевидно, что в любом постоянном по форме сечении образца среды (есть сечения, в которых при изменении физических условий форма не сохраняется) площади среднего сечения описанного объема и для свободного микрообъема определяются

$$\langle s_1\rangle = \langle l_1^2\rangle, \quad \langle s_2\rangle = \langle l_2^2\rangle. \tag{4}$$

Из (1), (3) и (4) имеем

$$\langle s_1\rangle=\left(\frac{V}{N}\right)^{2/3},\quad \langle s_2\rangle=\left(\frac{V_2}{N}\right)^{2/3}.$$

Тогда сечение проводимости характерного микрообъема имеет вид

$$\langle s\rangle=\langle s_1\rangle-\langle s_2\rangle.$$

Перейдем от микросечений к макросечению проводимости S, определив количество характерных частиц в слое толщиной $\langle l_1\rangle$, следующим образом:

$$n=\frac{S_0}{\langle l_1^2\rangle},$$

где S_0 — площадь постоянного по форме сечения образца пористой среды.

Соотношение, связывающее макросечение проводимости со свободным и полным объемами пористого тела, имеет следующий вид:

$$S=n\langle s\rangle=S_0\left(1-\frac{\langle s_2\rangle}{\langle s_1\rangle}\right)=S_0\left[1-\left(\frac{V_2}{V}\right)^{2/3}\right].$$

Или с учетом (2) получим

$$S=S_0\left[1-\left(1-\frac{V_0}{V}\right)^{2/3}\right]. \tag{5}$$

Таким образом, в предельных случаях, когда $V_2\to 0$, сечение проводимости стремится к максимально возможному $S\to S_0$, а при $V_2\to V$, $S\to 0$ смесь находится во взвешенном состоянии.

Пористые среды при деформациях сжатия

При воздействии на пористые среды давлением штампа смеси деформируются, изменяется пластичность частиц и скольжение их относительно друг друга. В процессе деформаций изменяется одночастичное и полное сечение проводимости. Далее покажем, как можно связать электрическую проводимость с деформациями пористого тела.

Так как в процессе действия давления на пористую среду она упругопластично деформируется, то применение существующих положений механики затруднено. Действительно, в задачах механики деформации ограничены линейным участком, а вязкоупругие примеры решены только в самых простых случаях [8, 9]. Ояне в своей работе [10] предложил для описания деформаций пористых сред уравнение пластичности. Уравнение текучести предложено им в виде, удобном для коррекции по экспериментальным данным,

$$\sigma_0=\left(\frac{1}{\theta}\right)\left\{\frac{1}{2}\left[(\sigma_1-\sigma_2)^2+(\sigma_2-\sigma_3)^2+(\sigma_1-\sigma_3)^2+\left(\frac{\sigma_m}{F}\right)^2\right]\right\}^{1/2}, \tag{6}$$

где σ_0 — предел текучести материала частицы пористой среды, σ_m — гидростатическая компонента напряжения на исследуемое тело, причем она определяется

$$\sigma_m=\frac{1}{3}(\sigma_1+\sigma_2+\sigma_3).$$

Параметр F представляет собой положительную функцию относительной плотности

$$\Theta=\frac{V_0}{V},$$

удовлетворяющую предельному условию $\Theta\to 1$ и $F\to\infty$. В качестве F в работе [11] предложено

$$F=\frac{1}{2\sqrt{1-\Theta}}. \tag{7}$$

В случае осевой деформации можно положить $\sigma_1=\sigma_2=0$, тогда выражение (6) упрощается

$$|\sigma_3|=\left(1+\frac{1}{9F^2}\right)^{-1/2}\sigma_0\Theta. \tag{8}$$

С учетом (7) выражение (8) преобразуется к виду

$$P=P_0\Theta\left[1+\frac{4}{9}(1-\Theta)\right]^{-1/2}. \tag{9}$$

Далее будем пренебрегать противодавлением сорбированных в порошке газов, освобождающихся при деформациях [12]. Будем пренебрегать и переносом носителей тока через газовую фазу поровых пространств. Кроме того, не будут учитываться и эффекты, связанные с взаимодиффузией элементов частиц смеси; как показано в работе [13], этот механизм роста контактов не является определяющим при деформациях. Процесс деформации будет считаться изотермическим, т. е. скорость сжатия очень маленькая, а теплоотвод через наковальни большой. Пренебрегаем и возможным допингом носителей тока из материала электродов — деформаторов, а также межчастичным контактным сопротивлением. Тогда проводимость исследуемого пористого тела определяется просто

$$G=g\frac{S}{L},\quad G_0=g\frac{S_0}{L_0}, \tag{10}$$

где g — удельная проводимость материала, из которого получена пористая среда (считаем что $g=\text{const}$ на всем этапе деформации сжатия среды до деформационного спекания смеси в монолит); $L=V/S_0$ и $L_0=V_0/S_0$ — толщины тела в осевом направлении при деформации и критическая соответственно. Далее, сравнивая отношение S и S_0 с формулой (5), найдем соотношение, связывающее относительную плотность среды с относительной проводимостью,

$$\frac{G}{G_0}=\Theta\left[1-(1-\Theta)^{2/3}\right]. \tag{11}$$

Решая совместно (9) и (11), получим следующее выражение:

$$\frac{G}{G_0}=\frac{P}{P_0}\left[1-(1-\Theta)^{2/3}\right]\left[1+\frac{4}{9}(1-\Theta)\right]^{1/2}.$$

Решение квадратного уравнения (9) относительно $(1-\Theta)$ имеет вид

$$A=1-\Theta=1-\frac{1}{3}\left(\frac{P}{P_0}\right)^2\left[\sqrt{\frac{4}{9}+13\left(\frac{P_0}{P}\right)^2}-\frac{2}{3}\right]. \tag{12}$$

Таким образом, интересующая нас зависимость проводимости пористого тела от прилагаемого контактного давления запишется

$$\frac{G}{G_0}=\frac{P}{P_0}\left[1-A^{2/3}\right]\left[1+\frac{4}{9}A\right]^{1/2}. \tag{13}$$

Из выражения (13) вытекает, что функция проводимости от давления не определяется геометрическими параметрами частичек пористого тела в пределах сделанных допущений и необходимо знать лишь предельные значения P_0 и G_0. В точке (P_0, G_0) пористое тело имеет максимальную плотность и соответствует монолитному состоянию. Очевидно, в этой точке ход зависимости $G(P)$ должен качественно измениться. Место перегиба будет служить ориентиром при выборе реперных точек P_0 и G_0. Можно считать, что при деформациях пористых сред до предельных значений P_0 и G_0 не нарушается молекулярная структура исходного вещества. Таким образом, зная значение проводимости для монолитного образца до измельчения, можно найти проводимость пористой среды в процессе деформации сжатия. Очевидно, критическое давление P_0 определяется внутренним строением монолитного образца, из которого получено пористое тело.

Из формул (10)—(13) легко определяются следующие параметры: сечение проводимости $S(P)$, относительная плотность пористого тела и пористость исследуемого образца.

Сравнение с экспериментами

С целью проверки полученных выше зависимостей проводимости пористых тел от степени деформации сжатия были выполнены эксперименты. У исходного материала определялась проводимость, затем он подвергался диспергации. Порошок помещался между наковальнями так, чтобы вещество не вытекало за пределы рабочей части наковален. Проводимость пористого тела при сжатии измерялась через электроды — деформаторы (наковальни). Погрешность при измерениях давления на наковальнях составляла $\Delta P = \pm 3 \cdot 10^{-2}$ ГПа.

На рис. 3, *а*, *б* представлены зависимости относительной проводимости от

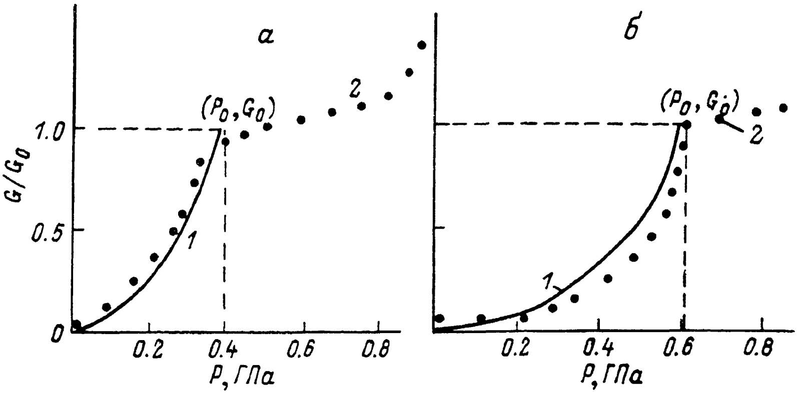

Рис. 3. Зависимость относительной проводимости от сжатия порошков сплавов As_2Se_3 (*а*) и NaCl (*б*) с критической точкой перехода пористое тело—монолит.

p_0, ГПа: *а* — 0.6, *б* — 0.4; G_0, $Ом^{-1} \cdot М$: *а* — $2 \cdot 10^{-3}$, *б* — $1.2 \cdot 10^{-10}$; *1* — расчет по формуле (13), *2* — экспериментальная зависимость.

усилия сжатия пористых тел, полученных из полупроводникового сплава As_2Se_3 и соли NaCl. Для этих материалов в точке перехода пористое тело—монолит четко проявляется изменение характера кривой зависимости $G(P)$. При деформациях сжатия в пористых телах идут конкурирующие процессы дальнейшего измельчения и синтеза частиц в монолит. Процессы измельчения и синтеза определяются внутримолекулярными силами притяжения и отталкивания. Силы таких взаимодействий в различных веществах отличаются, что отражается на ходе соответствующих зависимостей, но в данной работе учесть характер конкретного материала не представляется возможным. Однако сравнение экспериментальных данных с расчетными показывает удовлетворительную сходимость результатов, позволяющих сделать вывод о возможности практического приложения расчетов.

Автор глубоко благодарен В. Н. Чуканову и В. П. Хану за полезные советы и обсуждение результатов работы.

Список литературы

[1] *Мосолов А. Б., Динарев О. Ю.* // ЖТФ. 1987. Т. 57. Вып. 9. С. 1679—1685.
[2] *Ромм Е. С.* Структурные модели порового пространства горных пород. Л.: Недра, 1985. 240 с.
[3] *Stanley E. H.* // J. Statist. Phys. 1984. Vol. 36. N 5/6. P. 843—860.
[4] *Mandelbrot B. B.* Fractals. Form, Chance and Dimension. San Francisco: Freeman W. H., 1977. 283 p.
[5] *Зельдович Я. Б., Соколов Д. Д.* // УФН. 1985. Т. 146. № 3. С. 493—506.
[6] *Arakawa M., Yokoyama T., Ymaguchi T., Minami K.* // Soc. Mater. Sci. Jap. 1983. N 360. P. 966—970.
[7] *Чернявский К. С.* Стереология в материаловедении. М.: Металлургия, 1977. 277 с.
[8] *Галин Л. А.* Контактные задачи теории упругости и вязкоупругости. М.: Наука, 1980. 303 с.
[9] *Галин Л. А.* Упругопластические задачи. М.: Наука, 1984. 232 с.

[10] *Oyane M.*, *Shima H.* // Int. J. Mech. Sci., 1976. Vol. 18. N 6. P. 285—291.
[11] *Богоявленский К. Н.*, *Кузнецов П. А.*, *Мертенс К. К.* Высокоскоростные способы прессования деталей из порошковых материалов. Л.: Машиностроение, 1984. 168 с.
[12] *Ивенсен В. А.* Феноменология спекания и некоторые вопросы теории. М.: Металлургия, 1985. 247 с.
[13] *Скороход В. В.*, *Верменко Л. А.*, *Гетьман О. И.*, *Ракитин С. П.* Порошковая металлургия, 1987. № 6. С. 20—28.

Физико-технический институт
со специальным конструкторским бюро
и опытным производством АН СССР
Уральский научный центр
г. Ижевск

Поступило в Редакцию
10 февраля 1989 г.