

ПЛОТНАЯ УПАКОВКА ПОЛИДИСПЕРСНЫХ ЧАСТИЦ В КОМПОЗИТНЫХ СТРОИТЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛАХ

Королев Л.В., Лупанов А.П., Придатко Ю.М.

Ярославский государственный технический университет

Подробная информация об авторах размещена на сайте

«Учёные России» - <http://www.famous-scientists.ru>

В работе рассматривается задача о пространственной упаковке частиц, применяемых в композитных материалах, в рамках модели твердых сфер. На основе полученного выражения для плотности системы, образованной в результате последовательной укладки в заданный объем сфер разных радиусов, вычисляется фракционный состав смеси полидисперсных частиц, обеспечивающий ее наибольшую плотность.

Задача нахождения наиболее плотной упаковки твердых частиц в заданном объеме, возникает, как правило, при создании композиционных материалов, состоящих из жидкой и твердой фаз. При этом в качестве твердой фазы обычно используют материалы (гранит, речной песок, мрамор и т.д.), прочность которых существенно выше прочности связующих компонентов. В этих условиях прочность композита определяется прочностью материала связующего. Однако существует способ увеличения прочности композита, связанный с созданием структуры материала, обладающей минимальными зазорами между твердыми частицами, т.е. минимальной порозностью. Как показывает практика, уменьшение количества связующего в композите приводит к повышению его прочности. Это наиболее приемлемо для создания композитов в производстве строительных материалов, например, асфальтобетона, цементобетона, объемы производства которых, в масштабах страны, огромны.

Распространенным подходом к исследованию дисперсных материалов - коллоидов, аморфных металлов, бетонов, сыпучих смесей и др.[8, 11] - является моделирование их структуры с помощью системы твердых сфер. В рамках такой модели задача нахождения состава заполнителя композиционного материала, обладающего наибольшей плотностью, сводится к задаче о плотной пространственной упаковке сферических частиц. Случай монодисперсной упаковки, когда все сферы имеют

одинаковый радиус, достаточно подробно изучен как теоретически, так и экспериментально [2, 10, 13, 14]. Установлено, что если сферы заполняют выпуклый объем, характерные размеры которого многократно превышают радиус сфер, как мы и будем всегда предполагать в дальнейшем, то наибольшая плотность укладки частиц

сферической формы ϕ (доля объема, занятого сферами) будет достигаться при определенном упорядоченном расположении сфер в масштабах всего заполняемого объема. Максимальная плотность упаковки монодисперсной системы равна

$$\phi_c = \pi / \sqrt{18} \approx 0.74$$

. Она достигается при расположении центров сфер в узлах гранцентрированной кубической решетки или при плотной гексагональной укладке [13, 14]. Если упаковка сфер в объеме неупорядочена (аморфна), то, как показывают натурные и численные эксперименты,

ее плотность не превышает значения $\phi_a \approx 0.64$ [2, 10]. Это значение используют для практических оценок в тех случаях, когда в системе отсутствует механизм, обеспечивающий дальний порядок в расположении сфер.

Менее изученной является задача о плотной укладке полидисперсной системы, когда радиусы сфер лежат в диапазоне от r_{min} до r_{max} , причем $r_{min} \ll r_{max}$, и требуется найти такое расположение сфер в пространстве и их распределение по раз-

мерам, чтобы плотность укладки ϕ была наибольшей. Многие исследователи полагают, что наиболее плотное заполнение пространства полидисперсными сферами достигается при последовательной самоподобной (апполониевой) упаковке [1, 3, 5, 6]. Сначала в заданный объем максимально плотно (упорядоченно или аморфно, в зависимости от выбранной модели), укладываются сферы максимального радиуса, затем промежутки между ними заполняются максимальными подходящими по размеру более мелкими сферами, вновь образовавшиеся полости таким же образом заполняются еще более мелкими сферами и т. д., пока размер сфер не достигнет r_{min} . Радиусы сфер на каждом этапе заполнения вычисляются (при регулярной упаковке) или подбираются экспериментально. С помощью такой упаковки можно при $r_{min} \rightarrow 0$ достичь плотности заполнения ϕ сколь угодно близкой к 1. Рассматриваемое заполнение приводит к образованию самоподобной (фрактальной) структуры, которая допускает содержательное математическое исследование [1, 3]. В частности, установлено, что плотность распределения участвующих в укладке сфер по радиусам подчиняется степенному закону: $p(r) \sim r^{-b}$, где параметр b определяется моделью укладки.

Недостаток описанного способа заполнения заключается в том, что для его осуществления в реальной физической системе необходим эффективный механизм, обеспечивающий заполнение каждого образующегося между сферами промежутка именно максимальной подходящей по размеру сферой, а например, не несколькими более мелкими сферами. Другими словами, предполагаемое данным способом заполнения мономодальное распределение сфер по радиусам является, по видимому, термодинамически неустойчивым, на что указывают результаты [4, 12].

Другие подходы к решению задачи о наиболее плотном заполнении пространства полидисперсными сферами носят преимущественно экспериментальный харак-

тер. Один из них, который можно назвать параллельной укладкой, реализуется в форме численного эксперимента [7]. В ходе эксперимента сначала создается разреженный газ, состоящий из сфер различных радиусов (распределение сфер по радиусам на этом этапе выбирается произвольно, как правило, близкое к равномерному). Затем, с помощью различных алгоритмов, этот газ сжимают до максимально возможной плотности, одновременно изменяя радиусы сфер. Полученная таким путем плотная упаковка имеет некоторое отличное от начального распределение частиц по радиусам. Недостатком такого подхода является отсутствие теоретического обоснования как самих алгоритмов сжатия, так и выбора начального распределения частиц.

Другой подход к определению плотности заполнения объема полидисперсными сферическими гранулами реализован авторами [9], которые, используя аналогию с теорией вязкости суспензий, получили эмпирические формулы, позволяющие вычислить плотность заполнения для совокупности сферических частиц с заданным распределением по радиусам.

В настоящей работе для создания термодинамически устойчивой упаковки полидисперсных сферических частиц, которая может быть реализована на практике, мы предлагаем следующую модель последовательного заполнения объема сферами. Сначала в заданный объем максимально плотно укладываются сферы радиуса $r_0 = r_{max}$. Затем промежутки между ними заполняем сферами $r_1 < r_0$ с таким расчетом, чтобы в каждый промежуток между сферами r_0 входила не одна, а несколько частиц r_1 . Это условие и должно обеспечивать большую термодинамическую устойчивость получаемой упаковки по сравнению с апполониевой [4, 11, 12]. Вновь образовавшиеся полости таким же образом заполняются сферами $r_2 < r_1$ и т. д., пока размер сфер не достигнет r_{min} .

Рассмотрим плотность заполнения ϕ_n , которая получается в результате последовательной укладки сфер радиусов

$$\phi_n = \frac{1}{V_{tot}} \sum_{i=0}^n V_i n_i = \phi_0 \left(1 + \sum_{i=1}^n \frac{r_i^3}{r_0^3} \frac{n_i}{n_0} \right) \quad (1)$$

где V_{tot} - объем заполняемого пространства, n_i - количество сфер i -го радиуса, V_i - объем сферы, ϕ_0 - плотность укладки сфер максимального радиуса. Считая укладку неупорядоченной, можем положить $\phi_0 = \phi_a = 0.64$

Число сфер n_i , размещаемых на i -ом этапе заполнения, определяется всей предшествующей историей заполнения и его точное вычисление представляет собой сложную задачу. Элементарная оценка n_i может быть получена при следующих предположениях. Поскольку на каждом этапе укладки любой промежуток между

$r_0 = r_{max}, r_1, \dots, r_n$. Она вычисляется по формуле

сферами r_{i-1} заполнялся не одной, а многими сферами r_i , то можно считать, что сферы r_i , размещаемые на i -ом этапе, укладываются в основном в промежутках между сферами r_{i-1} , размещенными на предшествующем, $i-1$ -ом этапе, а число сфер r_i , непосредственно примыкающих к сферам r_{i-2}, r_{i-3} и т. д. сравнительно мало. При таком допущении количество сфер n_i пропорционально количеству сфер n_{i-1} , размещенных на предшествующем этапе

$$n_i \approx n_{i-1} \eta \left(\frac{r_i}{r_{i-1}} \right) \quad (2)$$

где η - коэффициент, не зависящий от этапа заполнения и определяемый только отношением радиусов сфер. Для его определения рассмотрим первый этап заполнения, на котором сферы r_1 размещаются между сферами r_0 . При $r_1 / r_0 \rightarrow 0$ можно пренебречь деталями конфигурации пустот между сферами r_0 и считать, что сферы r_1 заполняют весь объем этих пустот с максимальной плотностью. Тогда $n_1 = \phi_0 V_{tot} (1 - \phi_0) / (4\pi r_1^3 / 3)$, что, в сочетании с очевидным соотноше-

нием $\phi_0 V_{tot} = n_0 (4\pi r_0^3 / 3)$, дает $n_1 / n_0 = (r_0 / r_1)^3 (1 - \phi_0)$. При конечных значениях r_1 / r_0 мы должны ввести в это выражение поправочный коэффициент $\mu(r_1 / r_0)$ меньше единицы, учитывающий тот факт, что не весь объем пустот между сферами r_1 доступен для заполнения [7, 11]. В общем случае мы можем записать:

$$\frac{n_i}{n_{i-1}} = \eta \left(\frac{r_i}{r_{i-1}} \right) = \mu \left(\frac{r_i}{r_{i-1}} \right) \frac{r_{i-1}^3}{r_i^3} (1 - \phi_0) \quad (3)$$

где $\mu(x)$ - убывающая функция, принимающая значение 1 при $x \rightarrow 0$. Ее график,

полученный путем численных экспериментов по упаковке сфер двух различных радиусов, представлен на рис. 1.

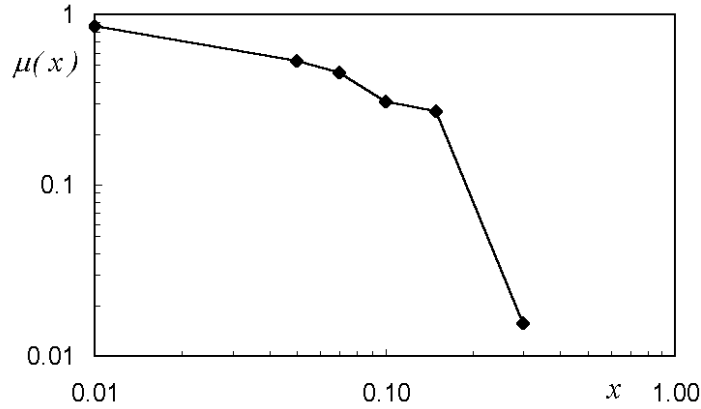


Рис. 1. График функции $\mu(x)$, построенный по экспериментальным точкам

С учетом (2), (3) мы можем записать выражение (1) для плотности заполнения ϕ_n в виде:

$$\phi_n = \phi_0 \left(1 + \sum_{k=1}^n (1 - \phi_0)^k \prod_{i=1}^k \mu(r_i / r_{i-1}) \right) \quad (4)$$

Выражение (4) дает заниженную оценку ϕ_n . В этом легко убедиться, если положить $r_i / r_{i-1} = x$ для всех i и устремить $n \rightarrow \infty$. Тогда из (4) следует

$$\phi_\infty = \frac{\phi_0}{1 - \mu(x)(1 - \phi_0)}$$

Это выражение равно 1 только при $x = 0$, в то время как плотность при бесконечном количестве последовательных укладок должна равняться 1 при конечных отношениях радиусов. Такой результат не противоречит нашему предположению (2), справедливому только для малых отношений r_i / r_{i-1} . Не нарушая общей логики

наших предположений, можно несколько увеличить значения ϕ_n , если в произведении, входящем в (4), положить все множители, кроме k -го, равными 1. Тогда выражение для плотности n -кратного последовательного заполнения принимает более простую форму:

$$\phi_n = \phi_0 \left(1 + \sum_{k=1}^n (1 - \phi_0)^k \mu(r_k / r_{k-1}) \right) \quad (5)$$

Получить более точную формулу для плотности при последовательном заполнении, хотя бы для нескольких первых этапов, пока не представляется возможным.

Перейдем к нахождению на основе полученных результатов распределения частиц по размерам, обеспечивающего

максимальную плотность заполнения. Пусть радиусы сфер лежат в диапазоне от r_{min} до r_{max} , причем $r_{min} \ll r_{max}$. Заменим непрерывный диапазон значений радиусов набором дискретных значений, определяя их по формуле:

$$r_i = r_{max} \delta^i, \quad i = 0, 1, 2, \dots, N, \quad N = \left\lceil \frac{\ln(r_{min} / r_{max})}{\ln(\delta)} \right\rceil \quad (6)$$

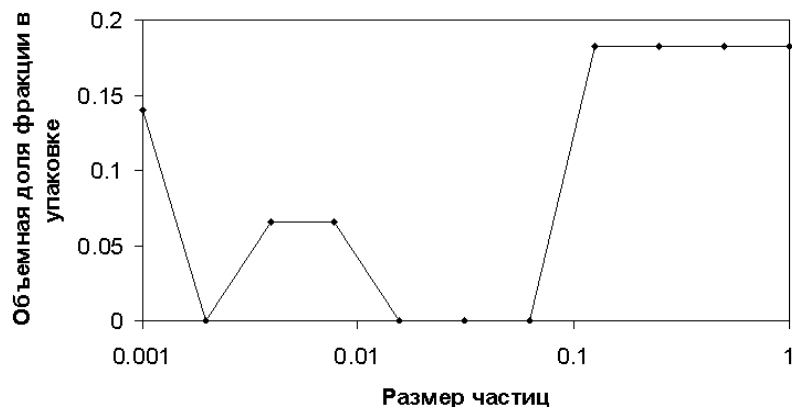


Рис. 2. Распределение частиц по размерам, обеспечивающее плотность упаковки не ниже 0.85 (по данным таблицы 1)

На рис. 2 представлены объемные доли фракций с размерами частиц из рассматриваемого примера, которые должны быть взяты для того, чтобы плотность полученной упаковки была не ниже 0.85 (нормированная на 1 сумма первых четырех строк Таблицы 1). Полученные значения плотности для данного фракционного состава согласуются с результатами экспериментальных исследований [9].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

1. Aste T. // Phys. Rev E 1996. v.53, p. 2571
2. Aste T. et al // Physica A 2004. v. 339, p. 16
3. Baram R. M., Herrmann H. J. // Fractals 2004. v. 12(3), p. 293
4. Blaak R. // J. Chem. Phys 2000. v. 112, p. 9041
5. Borkovec M. et al // Fractals 1994. v. 2(4), p. 521
6. Herrmann H. J. et al // Brazilian Journal of Physics 2003. v. 33(3), p. 591

7. Kansai A. R., Torquato S., Stillinger F. H. // J. Chem. Phys. 2002. v. 117, p. 8212

8. Larrard F. de, Concrete Mixture Proportioning, Eds. E&FN Spon, London, New York 1999, 941 p.

9. Picart D. et al // Powder and Grains 2001: Proceedings of the Fourth International Conference on Micromechanics, ed. by Y. Kishino, Lisse, 2001, p. 15

10. Torquato S. et al // Phys. Rev. Lett 2000. v 84, p. 2064

11. Torquato S. Random Heterogeneous Materials: Microstructure and Macroscopic Properties, Springer, New York, 2002, 820 p.

12. Zhang J. et al // J. Chem. Phys 1999. v. 110, p. 5318

13. Слоэн Н. Дж. А. // Scientific American, Издание на русском языке, 1984 т 3 с. 72

14. Тот Л. Ф. Расположения на плоскости, на сфере и в пространстве, М.: ГИФМЛ, 1958, 364 с.

CLOSE-PACKED ARRANGEMENT OF POLYDISPERSE PARTICLES IN COMPOSITE BUILDING MATERIALS

Korolev L.V., Lupanov A.P., Pridatko Yu.M.
The Yaroslavl state technical university

The spatial packaging problem of particles used in composite materials is considered within the framework of hard spheres model. On the basis of obtained expression for density of a system formed as a result of sequential filling with spheres of different radiuses, the fractional composition of dense polydisperse particles mixture is evaluated.

