

## Моделирование топологического пространства внутренней структуры дисперсной системы дигидрата сульфата кальция

С точки зрения структурной топологии как науки о составе и наиболее общих геометрических (топологических) свойствах и уровнях организации структур топологического беспорядка, дискретность в общем случае определяется наличием в неупорядоченных или упорядоченных системах элементов создаваемых структур: зерен заполнителя в различных видах бетонов и растворов, пор в ячеистых материалах, либо частиц наполнителя в матричной основе.

Применительно к безобжиговым композиционным материалам элементами структуры негидратационного твердения будут являться частицы дигидрата разного размера.

Рассматриваемая в работе дисперсная система представляет собой упаковку элементов топологической структуры с упорядоченным размещением.

Основными топологическими характеристиками, как было указано выше, в п.1.4, являются величина плотности упаковки элементов в системе и координационное число.

Расчетами плотности упаковки и координационного числа занимались, начиная с XVIII века, немецкий геометр Р. Гоппе, С. Гюнтер, Бартель Леенберг, Ван дер Варден, Карл Шютте, Ласло Фейеш, Джон Лич. И. Ньютоном было установлено, что к центральному шару можно приложить 12 идентичных соприкасающихся с ним шаров. Предлагались и экспериментальные решения по исследованию наиболее плотных упаковок. Так, например Дж. Скотт исследовал плотность упаковки стальных и свинцовых шариков в сферических бутылках при свободной (рыхлой) засыпке и при уплотнении утряской. Координационное число определяется количеством зёрен (частиц), соприкасающихся (контактирующих) с центральным зерном по отношению к его ближайшему окружению, т.е. числом зёрен в ближайшем окружении центрального зерна. Величина координационного числа является усреднённой характеристикой и зависит от плотности упаковки.

Величины этих параметров топологических структур безразмерные, а многие из них – относительные. Чем больше плотность упаковки элементов структуры, тем большее их число будет в ближайшем окружении центрального зерна. Однако

плотность упаковки при случайной засыпке в общем случае определяется линейными размерами и формой предоставленного объема (сосуда) с дисперсным материалом, от размера и формы частиц в объеме (сосуде).

Наибольшее координационное число для мономерной системы, в соответствии с рисунком 3.4, состоящей из сфер одного размера равно 12.

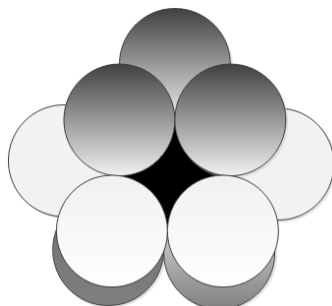


Рисунок 3.4 – Координационные элементы структуры регулярной плотнейшей укладки шаров

Плотность упаковки при этом изменяется от 0,5236 до 0,7405 в зависимости от регулярной укладки шаров (рис.3.5).

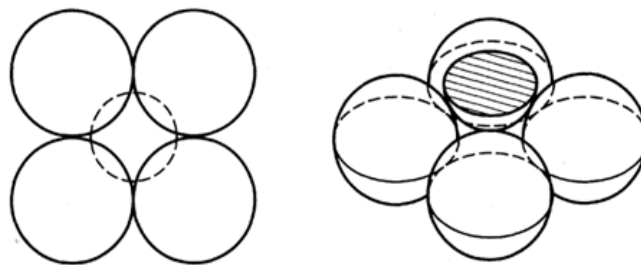
Исследуя бимодальные упаковки – зернистые смеси, состоящие из двух фракций (наиболее крупной и мелкой) – автор пришёл к выводу, что плотность упаковки частиц, в такого рода системах, увеличивается с уменьшением размера частиц мелкой фракции

$$\sigma_2 = \eta_1 + (1 - \eta_1)\psi_{i,j}^{(m)} \quad (3.4)$$

где  $\psi_{i,j}^{(m)}$  – степень заполнения свободного объёма в крупной фракции частицами мелкой;  $(1-\eta_1)$  – свободный объём в слое крупной фракции, заполняемый мелкой фракцией,  $\eta_1$  – объемная доля элементов в системе.

Анализ результатов показывает, что с уменьшением плотности упаковки частиц крупной фракции степень заполнения её свободного объёма мелкими частицами возрастает. При бимодальной упаковке максимальное координационное число также равно 12, а плотность упаковки 0,840 – 0,866. При использовании бидисперсной смеси частиц, как показано в работе, при увеличении плотности упаковки от 0,56 до 0,62 координационное число возрастает с 7 до 10. При дальнейшем увеличении плотности упаковки до 0,64 максимальное координационное число достигает 12.

а)



б)

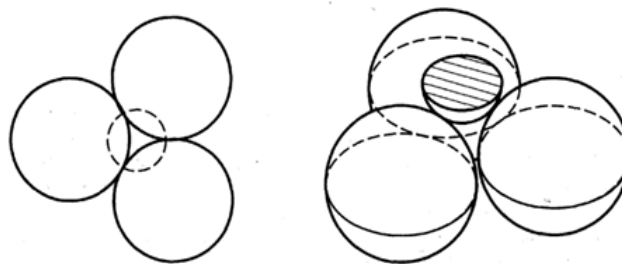


Рисунок 3.5 – Регулярные укладки шаров: а – кубическая упаковка,  
б – гексагональная упаковка

Математическое определение координационного числа в дисперсных системах является весьма трудной задачей. Это объясняется различными взаимодействиями элементов структуры (электростатическими, когезионными, капиллярными и др.). Кроме того, на реальные элементы системы влияют внешние факторы, такие как утряска, давление при полусухом формовании. Экспериментальное определение координационного числа в случае неупорядоченной системы сводилось к заливке сосуда со свинцовыми шариками уксусной кислотой с образованием темных пятен в местах контактов, компьютерного моделирования в суспензиях и др.

В отличие от организации упаковки большинства строительных композитов, производимой из условия получения максимальной плотности, оптимизация системы негидратационного твердения производится с точки зрения получения максимального количества активных центров кристаллизации в соответствии с принципами формирования фазовых контактов и физико-химической моделью их образования в структуре дигидрата.

Оптимальная структура композита (с точки зрения образования максимального количества активных центров кристаллизации) формируется при условии наличия одного зерна с малым диаметром  $d$  между зернами с большими размерами (диаметрами)  $D$ . Образование структуры такого типа возможно, согласно расчетов, в

бинарной дисперсной системе при соотношении диаметров крупных и мелких частиц  $D/d \geq 16$ . При таком соотношении размеров зерен бинарную смесь квазибазального типа можно получить при минимальном времени перемешивания, поскольку зерна с размерами  $d$  заполняют объем пустот подобно жидкости, т.к. они свободно проходят между зернами больших размеров. В этом случае фракция с размерами  $d$  расходуется на заполнение межзерновых пустот фракции с размерами зерен  $D$  в соответствии с рисунком 3.6.

На основе теоретических предпосылок, приведенных в п. 3.1, были проведены вычислительные эксперименты по разработке математической модели внутренней структуры дисперсной системы негидратационного твердения на системе, содержащей частицы сферической формы, расположенные в гексагональной структуре в расчетной ячейке в соответствии с рисунком 3.7. Система имеет сложную внутреннюю организацию, которая формируется под воздействием факторов, определяющих механизм негидратационного твердения. Основными характеристиками внутренней структуры дисперсной системы, как было сказано выше, являются плотность упаковки и координационное число.

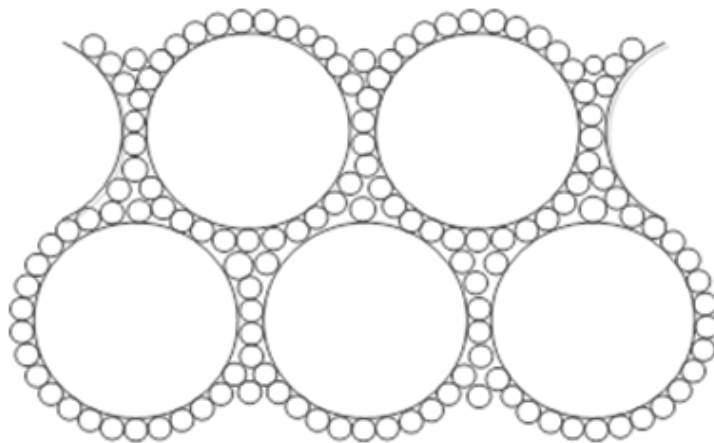


Рисунок 3.6 – Оптимальная структура бинарной дисперсной системы квазибазального типа

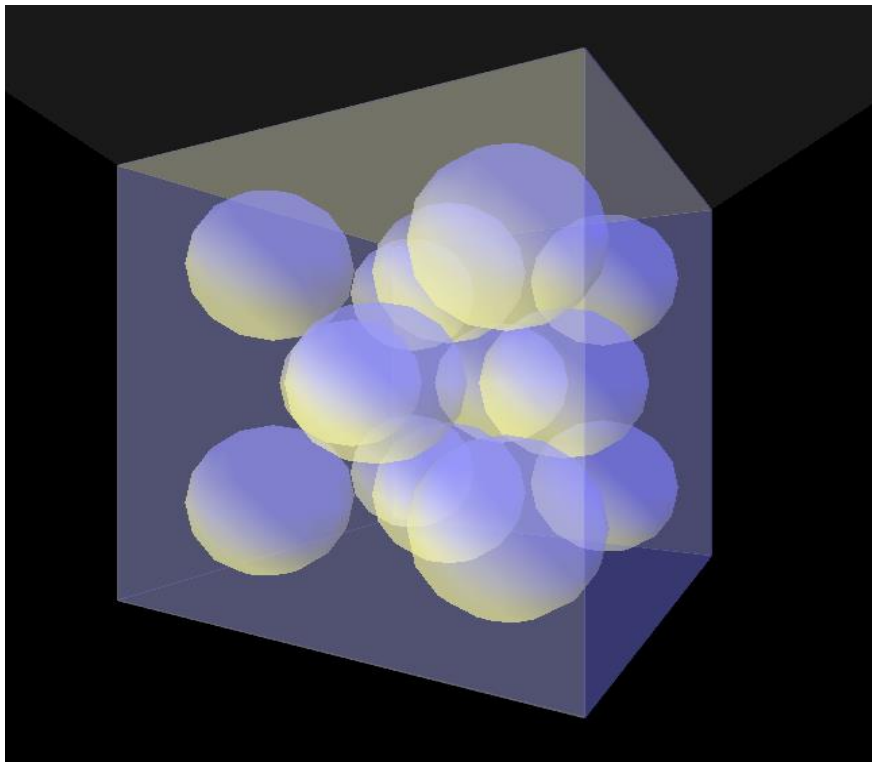


Рисунок 3.7 – Расчетная ячейка компьютерной модели

В данной работе в качестве объекта моделирования выбрана дисперсная система, полученная на основе двух монофракций дигидрата сульфата кальция. Соотношение размеров (диаметров) элементарных частиц в составе бинарной системы колеблется от 1 до 16.

Задача решалась путем создания математической модели, описывающей распределение твердых частиц в единице объема (элементарной ячейке) с учетом образования максимального количества активных центров, отвечающих теории негидратационного твердения – мелкая частица должна располагаться в промежутке между двумя крупными частицами.

Для изучения структуры дисперсной системы и построения модели топологического пространства была разработана компьютерная модель, описывающая процесс формирования структуры в единичном объеме в соответствии с рисунком 3.8. Визуализация компьютерной модели выполнена в среде Blitz3D.

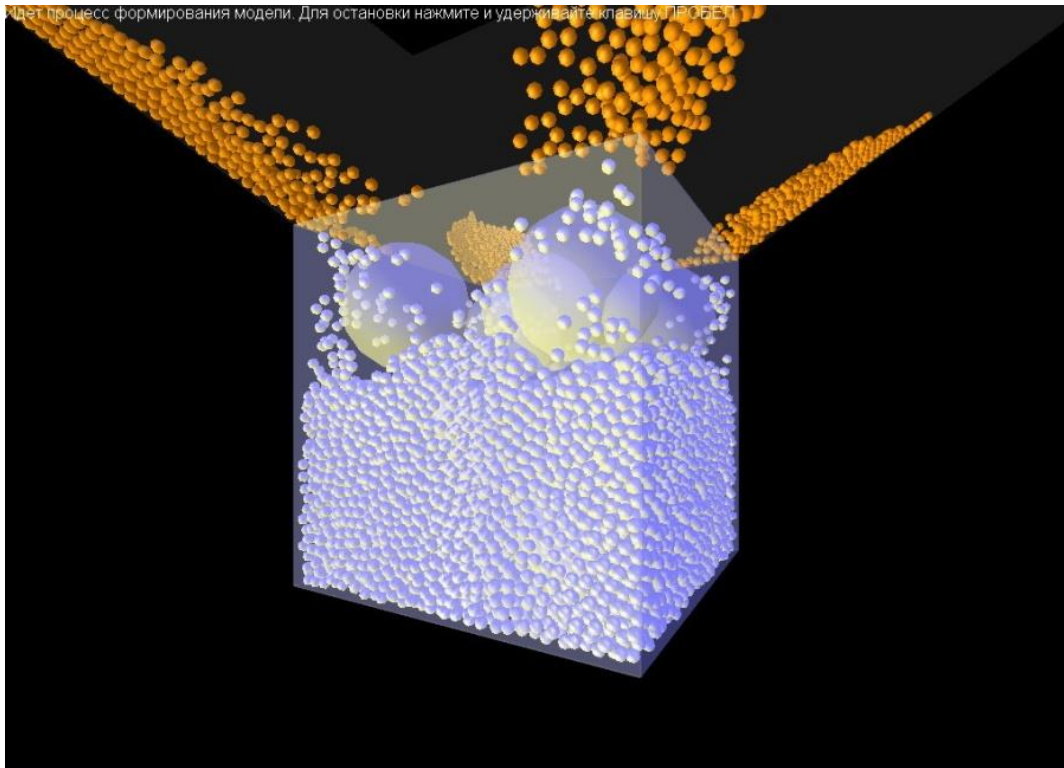


Рисунок 3.8 – Моделирование процесса формирования внутренней структуры дисперсной системы негидратационного твердения в единичном объеме

В качестве входных параметров были выбраны соотношение диаметров частиц и количество заполняющих сферических частиц.

Выходными параметрами в вычислительных экспериментах являлись количество и относительные размеры упакованных частиц, их суммарный объем и объем пустот в соответствии с выбранной моделью структуры.

Внутренняя структура дисперсной системы негидратационного твердения в соответствии с рисунком 3.9 имеет вид.

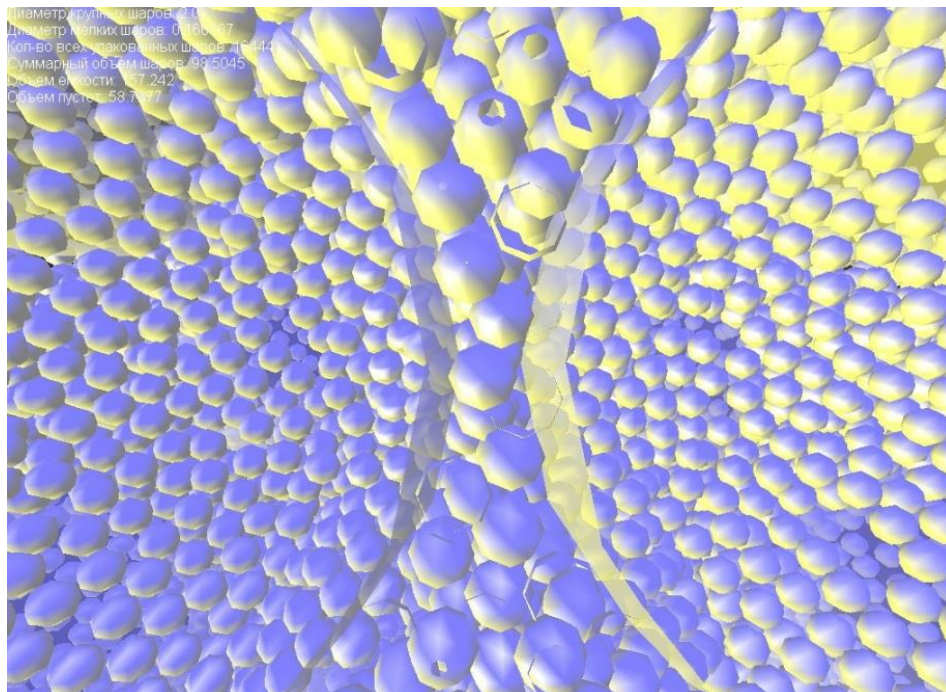


Рисунок 3.9 – Фрагмент внутренней структуры дисперсной системы

Координационное число рассчитывалось по методике А.Н. Хархардина. В результате аппроксимации методом наименьших квадратов экспериментальных данных, полученных с помощью компьютерного моделирования, получено уравнение 3.5, описывающее одну из фундаментальных характеристик дисперсной системы – координационное число элементов топологической структуры (рис. 3.10)

$$B = 3,24m^2 - 0,96m + 1,94, \quad (3.5)$$

где  $m$  – соотношение диаметров крупной и мелкой частиц,  $B$  – суммарное координационное число. Установлена зависимость, показывающая в соответствии с рисунком 3.11, что с увеличением разности в размерах возрастает количество активных центров в расчетной ячейке.

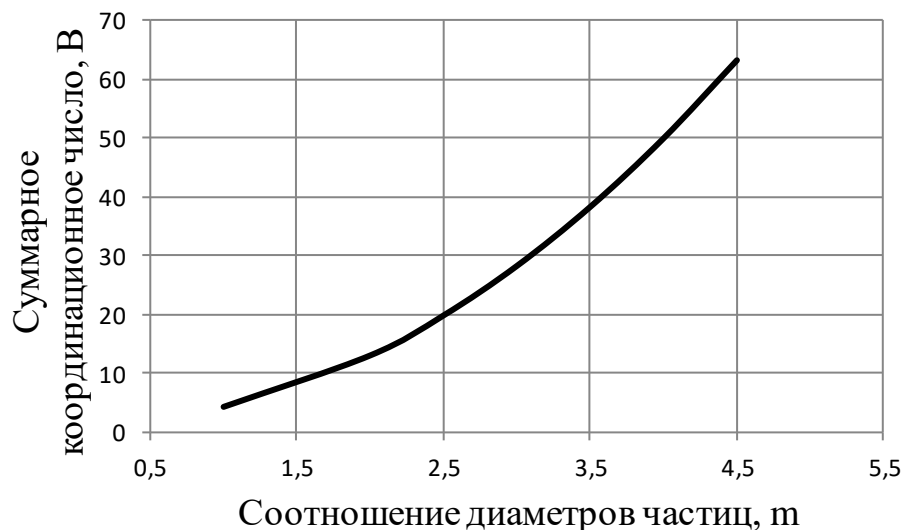


Рисунок 3.10 – Зависимость суммарного координационного числа от соотношения размеров (диаметров) частиц в бинарной дисперсной системе

Созданная математическая модель, описывающая распределение твердых частиц в единице объема (элементарной ячейке  $V_{ras}$ ) с учетом образования максимального количества активных центров, имеет вид

$$\varphi_1 = \frac{d \cdot \sqrt{\frac{B}{\pi}}}{1 - \sqrt{\frac{B}{\pi}}} \left( \frac{4 \cdot \pi \cdot n}{V_{ras} \cdot 3 \cdot \varphi} - \frac{\varphi}{d} \right) \quad (3.6)$$

где  $\varphi_1$  – объемное наполнение частиц крупного размера;  $n$  – общее количество частиц в модели;  $\varphi$  – общее объемное наполнение частиц;  $d$  – размер частиц,  $B$  – суммарное координационное число,  $V_{ras}$  – объем расчетной ячейки.

Увеличение суммарного координационного числа частиц системы, характеризующего количество активных центров кристаллизации, должно приводить, в частности, к увеличению прочности структур, полученных на основе бинарных смесей нормированного состава.

Разработанная модель внутренней структуры предназначена для бинарной смеси монофракций дигидрата сульфата кальция.



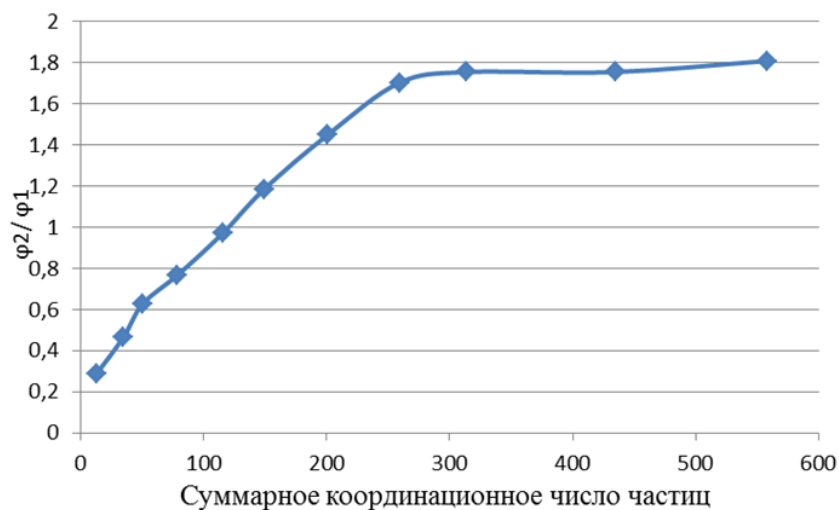


Рисунок 3.11 – Зависимость суммарного координационного числа от соотношения объёмных наполнений крупных и мелких частиц в бинарной дисперсной системе

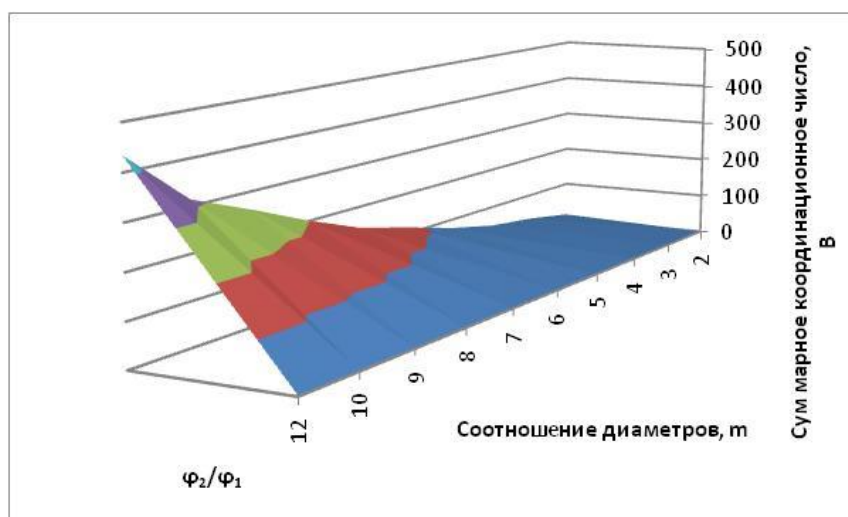


Рисунок 3.12 – Зависимость суммарного координационного числа от размеров частиц и соотношения объёмных наполнений крупных и мелких частиц в бинарной дисперсной системе

Получение таких смесей в реальных условиях затруднительно и требует больших затрат, вследствие чего необходима экспериментальная проверка работоспособности данной модели на реальных полидисперсных системах.