

Р. И. АЮКАЕВ, В. К. КИВРАН

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ ПОРИСТЫХ ТЕЛ МЕТОДОМ МАТЕМАТИЧЕСКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ

(Представлено академиком М. М. Дубининым 29 XI 1973)

Использование глобулярной модели пористых тел вместо модели цилиндрических пор способствовало более глубокому пониманию физики явлений, происходящих в пористых средах. Так была объяснена зависимость адсорбции и капиллярной конденсации от геометрии пор, получено правильное истолкование результатов ртутной порометрии и т. д. ⁽¹⁾. Для построения глобулярной модели и изучения ее свойств используют, как правило, физические модели в виде упаковки равных сфер ⁽²⁾. Этот метод весьма трудоемок, имеет ограниченные возможности. Значительно больше информации, с меньшими затратами, может быть получено при переходе к математическому моделированию пористой среды и изучению ее свойств на ЭЦВМ.

Идея математического моделирования заключается в том, что для некоторого представительного объема пористой среды на ЭЦВМ производится имитация случайного заполнения пространства (цилиндр, сфера, куб и т. п.) составляющими ее частицами (сфера, эллипсоид, многогранник и т. п.) ⁽³⁾. Необходимые координаты частиц (число координат увеличивается с усложнением формы частиц) и числовые значения их физических свойств (в целом — обобщенные координаты) записываются и хранятся в запоминающем устройстве ЭЦВМ в виде матриц. Количество строк в матрице определяется числом элементов в представительном объеме, число столбцов — числом обобщенных координат. Матрица рассчитывается по специальным моделирующим программам, построение которых зависит от плотности заполнения и формы частиц. Исследование свойств построенной таким образом модели производится по другим программам на той же ЭЦВМ.

В данной работе на примере расчета основных параметров глобулярной модели — координации частиц n и плотности упаковки ρ показаны возможности метода математического моделирования и исследования пористой структуры. Форма частиц принята сферической. Заполнение производится в контейнер кубической формы с единичным ребром. Радиус сфер r выражается в долях ребра куба.

Координация частиц характеризует близость взаимного расположения структурных элементов, распределение частиц по числу контактов в случайном ансамбле. От нее зависят такие параметры пористой среды, как распределение пор по размерам, объем капиллярных колец при капиллярной конденсации, объем застойных зон при фильтрации, упругость, прочность адсорбентов и катализаторов и др. Координация частиц, в свою очередь, зависит от многих факторов формирования структуры: плотности заполнения, концентрации и распределения примесных фаз по размерам и пространству и т. д.

Определим координацию как среднее число ближайших соседей (или распределение их по примесным фазам), приходящееся на одну частицу, и рассмотрим зависимость ее от перечисленных факторов. Ближайшими соседями будем называть частицы, расстояние между центрами масс кото-

рых не превышает суммы их статистических радиусов на величину Δ , заданную ранее, т. е. когда

$$r_i + r_j \leq l \leq r_i + r_j + \Delta, \quad (1)$$

где $i \neq j$ — индексы любых сфер в упаковке; Δ — величина, определяющая качество контактов; l — расстояние между центрами масс частиц.

Для случая $\Delta=0$ ближайшие соседи образуют так называемые тесные контакты, а для $\Delta \neq 0$ — общие контакты. Понятие общего контакта неоднозначно, зависит от принятой допустимой величины Δ и цели исследований. Разделение контактов по величине Δ позволяет получать распределение частиц не только по числу, но и по качеству контактов.

Используемые в работе моделирующие алгоритмы позволяют рассчитывать координаты центров сфер с точностью до $0,01r$, где r — радиус сфер; в этом случае расстояние между поверхностями сфер Δ в модели может быть вычислено с точностью до $0,2(r_i + r_j)$. Поэтому в данном исследовании тесными контактами будем называть такие, у которых величина Δ не превышает $0,02(r_i + r_j)$; для общих контактов принято $\Delta \leq 0,05(r_i + r_j)$.

Алгоритм вычисления координации частиц следующей. В завершенной упаковке из центральной области (для исключения граничного эффекта) делается выборка из нескольких сотен сфер. Методом прямого перебора вычисляются расстояния между центрами каждой сферы из выборки и всеми сферами в упаковке

$$l_{ij} = \sqrt{(x_i - x_j)^2 + (y_i - y_j)^2 + (z_i - z_j)^2}; \quad i=1, 2, \dots, N, \quad j=1, 2, \dots, n; \quad i \neq j, \quad (2)$$

где N — число сфер в выборке, а n — число сфер в упаковке. Число расстояний сортируется согласно условию (1) и записывается в памяти ЭЦВМ по качеству и числу контактов.

С помощью таких расчетов на ЭЦВМ М-220 проведены исследования координации частиц по тесным и общим контактам в смесях с плотностями заполнения от 0,30 до 0,61. Модели этих заполнений были получены с помощью разработанных алгоритмов случайного заполнения как равных, так и распределенных по размерам сфер⁽⁴⁾. Та или иная структура формировалась с использованием различных соотношений размеров частиц и соответствующих частотей. При этом частоты задавались из условия сохранения постоянства среднеэффективного диаметра.

В цифровом эксперименте исследовались: 1) зависимость числа тесных и общих контактов в упаковках равных сфер от плотности заполнения; 2) для двух- и трехкомпонентных смесей — зависимость числа тесных и общих контактов (суммарных и разноименных) от плотности заполнения и соотношения размеров и частотей.

Результаты расчетов для равных сфер, а также некоторые опубликованные экспериментальные данные представлены на рис. 1 и 2. Очевидна зависимость распределения числа контактов n и их средней величины \bar{n} от принятого значения критерия близости Δ и плотности заполнения ρ : они увеличиваются с ростом Δ и ρ .

На возможность существования зависимости \bar{n} от Δ указывалось еще в 1941 г.⁽⁵⁾; трудности экспериментального определения качества контактов долгое время не давали возможности подтвердить это. В 1960 г. Д. Бернал⁽⁶⁾ экспериментально оценил качество контактов для двух плотностей упаковок ($\rho=0,60$ и $0,62$), однако критерий близости в его экспериментах не был достаточно строгим; этим, в том числе, можно объяснить большую дисперсию функции распределения числа как общих, так и тесных контактов (кривые 5 и 5' рис. 1). С увеличением плотности заполнения неточность критерия близости сказывается еще в большей степени (кривая 6 рис. 1). Математическое моделирование пористой структуры дает возможность строгой оценки качества контактов и, следовательно, более обосно-

ванного расчета параметров, зависящих от взаимного расположения частиц.

При общей тенденции к снижению среднего числа контактов с уменьшением плотности упаковки (рис. 1, 2) следует отметить неустойчивость системы при $\rho < 0,4-0,5$. Число контактов становится неоднозначным и при отсутствии каких-либо сил — гравитационных, ван-дер-ваальсовых, склеивающих и др., тесные контакты между сферами могут практически отсутствовать. Поэтому рекомендация А. П. Карнаухова ⁽⁷⁾ использовать для расчета случайных упаковок при $\rho < 0,4-0,5$ набор матричных упаковок

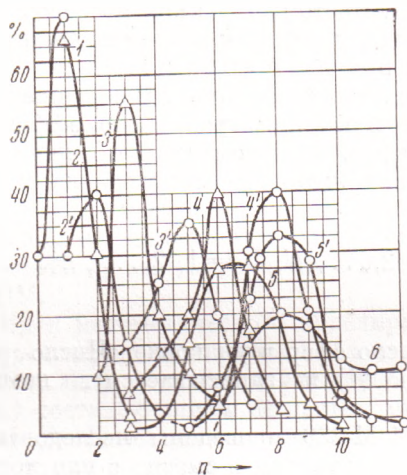


Рис. 1

Рис. 1. Распределение тесных \bar{n}_t общих \bar{n}_o контактов на равных сферах в случайных упаковках при плотности заполнения $\rho=0,30 \div 0,62$. 1 — общие контакты, $\rho=0,30$, $\bar{n}_o=0,7$; 2, 2' — тесные и общие контакты, $\rho=0,40$, $\bar{n}_t=1,25$, $\bar{n}_o=2,30$; 3, 3' — то же, $\rho=0,50$, $\bar{n}_t=2,45$, $\bar{n}_o=4,7$; 4, 4' — то же, $\rho=0,61$, $\bar{n}_t=5,5$, $\bar{n}_o=8,0$; 5, 5' — то же, $\rho=0,62$, $\bar{n}_t=0,64$, $\bar{n}_o=8,5$ по ⁽⁸⁾; 6 — общие контакты, $\rho=0,64$, $\bar{n}_o=9,3$ по ⁽⁸⁾

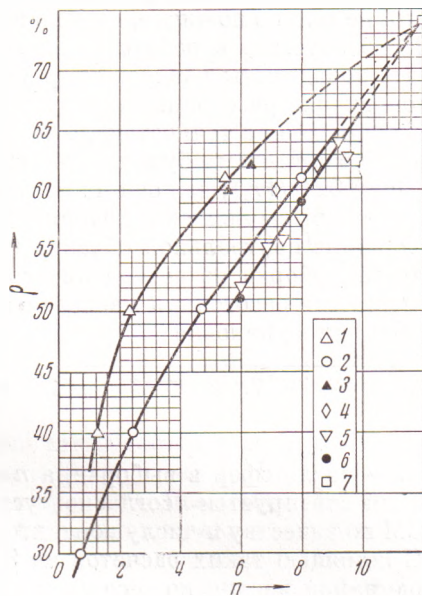


Рис. 2

Рис. 2. Среднее число общих и тесных контактов в функции плотности заполнения равными сферами. 1, 2 — тесные и общие контакты по данным настоящей работы; 3, 4 — то же по ⁽⁸⁾; 5, 6 — общие контакты по ⁽⁸⁾ и ⁽²⁾ соответственно; 7 — матричная, гексагональная упаковка по ⁽⁹⁾

должна быть в каждом конкретном случае обусловлена характеристикой связующих сферы сил.

Рассмотренным в статье методом математического моделирования структуры пористых материалов могут решаться задачи для широкого класса материалов — от моноатомарных жидкостей до материалов типа бетонов с различными размерами и формами элементов композиций ⁽¹⁰⁾.

На математических моделях пористой структуры с высокой достоверностью могут быть исследованы практически все структурные свойства любых типов структур: это важнейшие структурные характеристики — функция радиального распределения и связанная с ней функция радиальной плотности, рассмотренная в статье функция координации частиц, функция распределения пар частиц по расстоянию между ними; такие общеструктурные характеристики, как плотность заполнения и дисперсность всей структуры и отдельные ее компоненты, распределение пор по размерам и т. д. Часть из названных структурных характеристик практически невозможно исследовать экспериментальными методами.

Наибольший практический интерес вызывает расчет и исследование физико-структурных свойств пористых материалов: электро- и теплопроводность, диэлектрическая и магнитная проницаемость и др. Для адсорбционных процессов движения многофазных жидкостей большой интерес представляет расчет объема и формы капиллярных колец, для процессов гетерогенного катализа и фильтрации — объема застойных зон. Метод математического моделирования структуры пористых материалов представляет возможность таких расчетов.

Сложными являются вопросы деформативности и прочности пористых материалов. Сложность эта заключается в отсутствии модели механизма их образования. Часть этих вопросов может быть решена косвенными методами. Так, оценку механической прочности можно получить определением участков локальной перенапряженности, приводящих к локальным напряжениям структуры. Критерий близости этих участков поможет оценить величину механической прочности.

Приведенный (далеко не полный) перечень задач, решаемых методом математического моделирования структуры пористых материалов, позволяет считать его перспективным и многоплановым методом, с помощью которого можно решать важные практические задачи как в научном плане, так и в техническом приложении.

Куйбышевский инженерно-строительный институт

Поступило
29 XI 1973

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ М. М. Дубинин, Сборн. Методы исследований катализаторов и каталитических реакций, Новосибирск, т. 4, 1971. ² Л. В. Радужкевич, Сборн. Основные проблемы теории физической адсорбции, «Наука», стр. 270, 1970. ³ В. К. Кивран, И. Э. Наац и др., Изв. Томск. политехн. инст. им. С. М. Кирова, 213, 105 (1972). ⁴ Р. И. Аюкаев, В. К. Кивран, Сборн. Вопр. надежности железобетонных конструкций, Куйбышев, т. 2, 1973, стр. 229. ⁵ J. Hrubíšek, Koll. Zs., V. 53, N. 11-12, 385 (1941). ⁶ J. D. Bernal, J. Mason, Nature, 10, 488, 910 (1960). ⁷ А. П. Карнаузов, Кинетика и катализ, т. 12, 4, 5, 1025, 1235 (1971). ⁸ B. W. O. Smit, P. D. Foote, P. F. Busarg, Phys. Rev., v. 34, 1271 (1929). ⁹ В. Зигель, Фильтрация, М., 1939. ¹⁰ Р. И. Аюкаев, В. К. Кивран, Сборн. Вопр. проектирования оснований и фундаментов зданий и сооружений, Куйбышев, т. 1, 1973, стр. 76.