О.І. ГЕРАСИМОВ, А.Я. СПІВАК

Одеський державний екологічний університет
(Вул. Львівська, 15, Одеса 65016; e-mail: ogerasymov@mail.ru)

УДК 538.9:539.215

КІНЕТИЧНА МОДЕЛЬ КОМПАКТИЗАЦІЇ ГРАНУЛЬОВАНИХ МАТЕРІАЛІВ

Для моделі твердих сфер, яка задовольняє рівняння стану Карнахана–Старлінга, сформульовано просте кінетичне рівняння, яке описує релаксацію фактора компактизації до асимптотичного квазістаціонарного стану. Користуючись підходом Ландау знайдені аналітичні розв'язки моделі, які описують однорідну релаксацію відповідно визначеного параметра впорядкування у послідовній кусково-безперервній низці інтервалів значень параметра впакування. Характерний час релаксації ступеня впорядкування визначено в термінах параметрів моделі. Показано, що задовільний опис компактизації може бути здійснений за допомогою моделі фракційної кінетики, яка у відповідних границях відтворює відомі асимптотичні закони релаксації. Отримані результати добре узгоджуються із даними експериментів, в яких безпосередньо вимірюється компактизація гранульованих матеріалів під впливом зовнішніх збурень.

Ключові слова: гранульовані матеріали, компактизація, параметр впорядкування.

1. Вступ

Гранульовані матеріали є конгломераціями великої кількості мікрочастинок, які взаємодіють між собою лише шляхом відштовхування, внаслідок яких вони втрачають частку енергії. Фізичні властивості, які показують такі системи під впливом зовнішніх збурень, створюють вагомий сектор сучасних як теоретичних, так і експериментальних досліджень [1–4].

Так, компактизація гранульованих матеріалів під впливом зовнішніх струсів, яка має безпосереднє ефективне практичне застосування, детально вивчалася у низці робіт (див., наприклад, [5–12]). Експериментально встановлено, що кінетична фазова діаграма, яка описує компактизацію, показує асимптотичне насичення до квазірівноважних станів, які відповідають максимальній (або такі, що близькі до неї) щільності впакування. У загальному випадку найпростіших систем (твердих кульок) закон релаксації із достатньою точністю відтворює відомий однорідний сценарій Колмогорова–Фогеля–Фулчера [6, 7]. Теоретичні підходи до опису кінетики впакування, серед яких достатньо вказати кінетичну модель вільного об'єму [7–9, 11, 12] в цілому, задовільно описують асимптотичну поведінку відповідного параметра впорядкування. Водночас, для параметризації експериментальних даних бракує підходів, які враховували б матеріальні співвідношення, які належать до фізичної природи та конструкції системи, яка розглядається. У запропонованій роботі ми зосередимо увагу на вивченні саме деяких аспектів, які належать саме до цього останнього питання.

Як було показано у роботі [5], навіть мінімальна деталізація в описі структури систем із складною внутрішньою морфологією (якими як раз і є гранульовані матеріали) приводить до формулювання рівняння стану у вигляді диференціального рівняння Абеля, яке не інтегрується в квадратурах і припускає розв'язки лише в окремих визначених інтервалах значень параметра впакування.

В даній роботі буде розглянуто систему твердих сфер, яка задовольняє рівняння стану Карнахана–Старлінга [13], що формулюється у термінах параметрів компактизації. Просте кінетичне рівняння для відповідно визначеного параметра впорядкування буде проаналізоване за допомогою підходу Ландау [14, 15]. В рамках запропонованого підходу буде проаналізовано вплив параметрів (зокрема – компактизації), які визначають стан системи та її кінетику, на характерні часи релаксації системи до асимптотичного квазістаціонарного стану [8, 16]. На цьому шляху наближення до квазістаціонарного стану відбувається шляхом кусково-неперервних однорідних релаксаційних циклів, які заповнюють повний інтервал впакувальної фракції.

2. Вільна енергія для моделі твердих кульок Карнахана–Старлінга

Рівняння стану Карнахана–Старлінга для твердих сфер має вигляд [13]:

$$PV = NkT\,\frac{1+\eta+\eta^2-\eta^3}{(1-\eta)^3}, \tag{1}$$

де P – тиск, V – об'єм, N – кількість частинок, kT – добуток, який, покладемо, нехай визначає масштаб енергії частинок, $\eta = \frac{1}{6}\pi\sigma^3\frac{N}{V}$ – параметр компактизації, σ – діаметр частинок.

Користуючись співвідношенням для визначення тиску $P = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T$, енергію F, яка відповідає (1), в термінах параметра η, отримуємо у такому вигляді:

$$F = NkT\left(\frac{3-2\eta}{(1-\eta)^2} - \frac{3-2\eta_1}{(1-\eta_1)^2} + \ln\frac{\eta}{\eta_1}\right), \tag{2}$$

де η, η_1 – відповідно, поточне та початкове значення параметра компактизації. У граничному випадку, коли розміри частинок прямують до нуля, із (2) випливає відоме співвідношення для енергії ідеального газу:

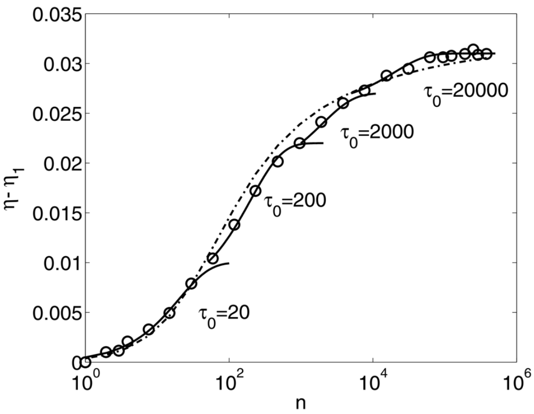
$$F = -NkT\ln\frac{V}{V_1}.$$

Експериментальні спостереження [7] показують, що система асимптотично насичується (шляхом впакування) до деякого граничного квазістаціонарного стану (див. рисунок).

Для дослідження процесу релаксації системи поблизу насиченого стану введемо параметр впорядкування за таким правилом:

$$\phi(t) = \frac{\eta_\infty - \eta(t)}{\eta_\infty - \eta_1}, \tag{3}$$

де $\phi(0) = 1$ – відповідає початковому, а $\phi(\infty) = 0$ – відповідає асимптотичному квазістаціонарному станам системи. Надане вище визначення параметра впорядкування дозволяє у подальшому скористатися підходом Ландау [14] у описі релаксації поля впорядкування у околі асимптотичного стаціонарного стану.



Експериментальна залежність (○) впакування ($\eta-\eta_1$) у гранульованій системі [7], де n – кількість струсів; апроксимація експериментальних даних за законом оберненого логарифма (крапка-тире) [7] та кусково-безперервна (суцільні лінії) з використанням отриманого тут простого експоненціального закону релаксації (12). Дані експерименту [7]: $\eta_1 = 0{,}56$, $\eta_\infty = 0{,}591$

Вільну енергію F, яка дається співвідношенням (2) (і не враховує флуктуаційні ефекти), як функцію параметра ϕ перепишемо у такому вигляді:

$$\frac{F(\phi)}{NkT} = \frac{3-2\eta_\infty+2(\eta_\infty-\eta_1)\phi}{(1-\eta_\infty+(\eta_\infty-\eta_1)\phi)^2} - \frac{3-2\eta_1}{(1-\eta_1)^2} + $$
$$+\ln\frac{\eta_\infty-(\eta_\infty-\eta_1)\phi}{\eta_1}. \tag{4}$$

Розкладаючи $F(\phi)$ у степеневий ряд:

$$\frac{F(\phi)}{NkT} = A_0 + A\phi + B\phi^2 + C\phi^3 + D\phi^4 + ..., \tag{5}$$

і користуючись (4), (5), отримуємо рівняння

$$\frac{F(\phi)}{NkT} = A_0 + \sum_{k=1}^{\infty}\phi^k(\eta_\infty-\eta_1)^k \times$$
$$\times\left[\frac{(3+k)-2\eta_\infty}{(1-\eta_\infty)^{k+2}}(-1)^k - \frac{1}{k\eta_\infty^k}\right], \tag{6}$$

де $A_0 = \ln\frac{\eta_\infty}{\eta_1} + \frac{3-2\eta_\infty}{(1-\eta_\infty)^2} - \frac{3-2\eta_1}{(1-\eta_1)^2}$. Можна показати, що сума у виразі (6) безпосередньо не залежить від початкового значення впакування η_1 твердих сфер. Сказане вище свідчить про можливість переходу системи, шляхом впакування до одного і того ж асимптотичного квазістаціонарного стану починаючи з різних початкових станів.

3. Кінетичне рівняння

Запишемо кінетичне рівняння для параметра впорядкування ϕ у такому вигляді:

$$\frac{\partial \phi}{\partial t} = -\Gamma \frac{\delta F}{\delta \phi}, \tag{7}$$

де Γ – кінетичний коефіцієнт.

Аналіз отриманого для F виразу показує, що функції, отримані обмеженням ряду (6) з урахуванням внесків до квадратичного степеня включно, мають у фізичній області значень параметра впакування η один екстремум (а саме мінімум). У околі таких станів можна очікувати сповільнення процесів релаксації модельної системи. Розглянемо у ролі прикладу рівняння (7) з урахуванням ряду (6), обмеженого врахуванням до квадратичного внеску включно.

Відповідне кінетичне рівняння у визначенному вище наближенні набуває вигляду

$$\frac{\partial \phi}{\partial \tau} = \alpha - \beta \phi, \tag{8}$$

де $\alpha = -A$, $\beta = 2B$, $\tau = t \cdot (\Gamma N k T)$.

Рівняння (8) має тривіальний розв'язок:

$$\phi = \frac{\alpha}{\beta} + \left(1 - \frac{\alpha}{\beta}\right) e^{-\beta \tau}. \tag{9}$$

Підстановка (3) до (9) дає

$$\eta(\tau) = \eta_1 + (\eta_c - \eta_1)\left(1 - e^{-\tau/\tau_0}\right), \tag{10}$$

де $\tau_0 = \beta^{-1}$ – характерний час релаксації,

$$\eta_c = \eta_\infty - (\eta_\infty - \eta_1)\frac{\alpha}{\beta}. \tag{11}$$

Звернемо увагу на самоузгоджене (в рамках моделі) визначення величин η_c.

Рівняння (10) показує, що характер релаксації, який описує вище побудована спрощена модель, задовольняє однорідний сценарій Колмогорова–Фогеля–Фулчера [7].

Положення мінімумів залежно від рангу полінома $F(\eta)$

N	2	4	6	8	10	12	$\to \infty$
η_c	0,647	0,620	0,602	0,589	0,579	0,570	0,48

4. Загальні риси релаксації параметра компактизації

Як випливає з визначення τ_0 (див. (8)–(10)), із урахуванням виразів (8), (5) та (6), випливає: $\tau_0 \backsim (\eta_\infty - \eta_1)^{-2}$. Тобто, із збільшенням початкового впакування системи ($\eta_1 \to \eta_\infty$), характерний час релаксації τ_0 зростає, помітно уповільнюючи процес ущільнення.

Із співвідношення (10) можна бачити, що параметр впакування $\eta(\tau)$ асимптотично прямує до визначеного значення η_c, величина якого дорівнює 0,647. Відхилення значення η_c від $\eta_\infty = 0{,}74$ пов'язане з обмеженнями при завданні функції F за рахунок обривання степеневого ряду на квадратичному доданку. Врахування у F внесків до 4-го ступеня включно, веде до формулювання нелінійного рівняння, розв'язок якого, у першому наближенні також, як і у випадку лінійного рівняння, показує асимптотичне наближення до впакування η_c, величина якого дорівнює 0,62. Врахування у (7) доданків до третього порядку включно, дозволяє сформулювати кінетичне диференціальне рівняння з квадратичною нелінійністю.

Вище визначені нелінійні рівняння можуть бути розв'язані у лінійному наближенні. Остання процедура веде до появи поправок (уточнень) в виразах для α, β, η_c.

Отримані результати показують, що в рамках запропанованої моделі впакування відбувається за немонотонним сценарієм. Використання у кінетичному рівнянні (7) поліномів з парними степенями, показують, що існують певні значення впакування η_c, поблизу яких система наближується до асимптотичного квазістаціонарного стану.

Використання поліномів з непарним степенем у кінетичному рівнянні (7), не дає розв'язків з насиченням впакування системи до асимптотичних станів та добре апроксимуються лінійними функціями.

Останнє пов'язано з наявністю мінімуму у поліномів парного степеня та відсутністю його у поліномів непарного степеня у фізичній (для впакування твердих сфер) області. Положення мінімумів у залежності від розміру полінома показані у таблиці.

Значення $\eta_c = 0{,}647$, яке було розраховано за формулою (11) з використанням у ролі максимально можливого впакування величини $\eta_m = 0{,}74$,

ISSN 2071-0194. Укр. фіз. журн. 2015. Т. 60, № 3

знаходиться у межах відомого для твердих сфер значення η_{RCP} (random close packing) від 0,63 до 0,65. Зауважимо, що рівняння стану Карнахана–Старлінга, яким ми скористалися для отримання цього результату не враховує деяких присутніх у реальній гранульованій системі чинників: таких як дисипацію енергії, відхилення від сферичності частинок та стан їх поверхні, дисперсію розмірів, інтенсивність та тип збурення системи, а також наявність зовнішніх полів (наприклад, тяжіння). Вкажемо, що у багатьох експериментах асимптотичні значення впакування гранульованих матеріалів мають різні значення [7, 17–22].

Таким чином, наближено для використання отриманого результату (10) з метою параметризації експериментальних даних, можна замінити розраховане критичне значення впакування η_c на асимптотичне η_∞, яке, наприклад, спостерігається експериментально. З урахуванням вище зроблених зауважень, простий експоненціальний закон релаксації може бути надано у такому вигляді [1]:

$$\eta(\tau) = \eta_1 + (\eta_\infty - \eta_1)\left(1 - e^{-\tau/\tau_0}\right). \qquad (12)$$

Як можна бачити з рисунка, кусково-безперервна апроксимація експериментальних даних експоненціальними законами релаксації параметра впакування (η) з характерними часами (τ_0), що відрізняються один від одного майже на порядок при переході між сусідніми ділянками кінетичної функції впакування, задовільно дозволяє описати експеримент за допомогою характерних ділянок [23]. Останній результат свідчить про немонотонний (нелінійний) характер релаксації. Серед розв'язків нелінійних кінетичних рівнянь, які описують релаксацію параметра впакування, можна вказати, наприклад, так званий стретч-експоненціальний розв'язок [7]:

$$\eta(\tau) = \eta_1 + (\eta_\infty - \eta_1)\left(1 - e^{-[\tau/\tau_0]^\alpha}\right) \qquad (13)$$

та обернений логарифм [1]:

$$\eta(\tau) = \eta_\infty - \frac{\eta_\infty - \eta_1}{1 + B\ln(1 + \tau/\tau_0)} \qquad (14)$$

(див. рисунок), які, як правило, використовуються для параметризації відповідних експериментів. Одним з адекватних методів є застосування моделі фракційної кінетики до опису процесу релаксації до асимптотичного квазістаціонарного стану. Результат розв'язку відповідного кінетичного рівняння для поля впакування, в такому підході, має такий вигляд [22]:

$$\eta = \eta_\infty - \Delta\eta E_\alpha\left(-\left(\frac{t}{\tau}\right)^\alpha\right), \qquad (15)$$

де $\Delta\eta = \eta_\infty - \eta_1$; E_α – функція Міттаг–Леффлера порядку α, $0 < \alpha < 1$; η_∞ та η_1, відповідно, параметр впакування у асимптотичному квазістаціонарному стані (поблизу якого відбувалося розкладання функціонала вільної енергії) та параметр впакування у початковому стані; $\tau = k\Gamma$; Γ – параметр збудження; k – матеріальна стала.

Асимптотично, коли ($\alpha \to 1$), розв'язок (15) перетворюється на простий експоненціальний закон релаксації (12):

$$\alpha \to 1; \Longrightarrow E_\alpha\left(-\left(\frac{t}{\tau}\right)^\alpha\right) \to \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right), \qquad (16)$$

який відповідає кінетичному сценарію релаксації Ландау–Гінзбурга у лінійному наближенні, який було описано вище. У випадку, коли показник α прямує до нуля асимптотика функції Міттаг–Леффлера змінюється на логарифмічну і описує, як вже згадувалося, закон релаксації повільної компактизації, який спостерігається в експериментах з впакування гранульованих матеріалів [1]. Отримані результати показують, що впакування та властивості мобільності в гранульованих (пористих) матеріалах цілком вписуються у сценарій фракційної (дробової) кінетики, а сам процес є неоднорідним і суттєво залежить від інтервалу значень впакувальної фракції, в якому він здійснюється.

5. Висновки

Отримані результати свідчать про можливість формального застосування методів статистичної фізики до опису окремих явищ у мікромеханічних багаточастинкових системах (зокрема, компактизації гранульованих матеріалів, які є суто динамічними дисипативними системами) поблизу асимптотичних квазістаціонарних станів.

Також проаналізовані можливості використання моделі фракційної кінетики у застосуванні до опису релаксації параметра компактизації, яка є більш загальною у випадку неоднорідного розподілу щільності.

Автори вдячні академіку НАН України А.Г. Загородньому та учасникам конференції "Проблеми теоретичної фізики" в Інституті теоретичної фізики ім. М.М. Боголюбова НАН України (Київ, 2013 р.) за корисне обговорення результатів.

1. H.M. Jaeger, S.R. Nagel, and R.P. Behringer, Rev. Mod. Phys. **68**, 1259 (1996).
2. J. Duran, *Sands, Powders and Grains* (Springer, New York, 2000).
3. L. Kadanoff, Rev. Mod. Phys. **71**, 435 (1999).
4. P.G. de Gennes, Rev. Mod. Phys. **71**, S374 (1999).
5. O.I. Gerasimov and P.P.-J.M. Schram, Physica A **312**, 172 (2002).
6. O.I. Gerasimov, P.P.-J.M. Schram, and K. Kitahara, Ukr. Fiz. Zh. **48**, 885 (2003).
7. N. Vandewalle, G. Lumay, O. Gerasymov, and F. Ludewig, Eur. Phys. J. E **22**, 241 (2007).
8. O.I. Gerasymov, N.N. Khudyntsev, O.A. Klymenkov, and A.Ya. Spivak, Ukr. Fiz. Zh. **50**, 624 (2005).
9. О.І. Герасимов, О.А. Клименков, А.Я. Співак, М.М. Худинцев, Вісник ОДЕКУ №3, 247 (2006).
10. О.І. Герасимов, А.Я. Співак, Вісник ОДЕКУ №9, 190 (2010).
11. O.I. Gerasymov, Ukr. Fiz. Zh. **55**, 560 (2010).
12. О.І. Герасимов, Доповіді НАН України №11, 59 (2010).
13. J.P. Hansen, I.R. McDonald, *Theory of Simple Liquids* (Academic Press, London, 1986).
14. Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц, *Теоретическая физика. Том 5. Статистическая физика. Часть 1* (Наука, Москва, 1976).
15. А.З. Паташинский, В.Л. Покровский, *Флуктуационная теория фазовых переходов* (Наука, Москва, 1982).
16. О.І. Герасимов, Н. Вандевалле, А.Я. Співак та ін., УФЖ **53**, 1129 (2008).
17. J.B. Knight, C.G. Fandrich, C.N. Lau, H.M. Jaeger, and S.R. Nagel, Phys. Rev. E **51**, 3957 (1995).
18. M. Nicodemi, A. Coniglio, and H.J. Herrmann, Phys. Rev. E **55**, 3962 (1997).
19. E.R. Nowak, J.B. Knight, E. Ben-Naim, H.M. Jaeger, and S.R. Nagel, Phys. Rev. E **57**, 1971 (1998).
20. P. Philippe and D. Bideau, Europhys. Lett. **60**, 677 (2002).
21. G. Lumay and N. Vandewalle, Phys. Rev. Lett. **95**, 028002 (2005).
22. D. Arsenović, S.B. Vrhovac, Z.M. Jakšić, Lj. Budinski-Petković, and A. Belić, Phys. Rev. E **74**, 061302 (2006).
23. P.M. Reis, R.A. Ingale, and M.D. Shattuck, Phys. Rev. Lett. **96**, 258001 (2006).

Одержано 27.02.14

О.И. Герасимов, А.Я. Спивак

КИНЕТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ УПАКОВКИ
В ГРАНУЛИРОВАННЫХ СИСТЕМАХ

Р е з ю м е

Для модели твердых сфер Карнахана–Старлинга сформулировано кинетическое уравнение, описывающее релаксацию упаковки (компактизации). С помощью определения параметра порядка используя подход Ландау найдены аналитические и численные решения модели. Характерное время релаксации параметра порядка определено в терминах материальных постоянных и кинетических коэффициентов. Полученные результаты хорошо согласуются с экспериментами, в которых непосредственно измеряется компактизация гранулированных материалов под воздействием внешних возмущений. Показано, что наблюдаемые режимы релаксации упаковки удовлетворяют асимптотическим сценариям фракционной кинетики.

O.I. Gerasymov, A.Ya. Spivak

KINETIC MODEL OF COMPACTION
IN GRANULAR MATERIALS

S u m m a r y

A simple kinetic equation describing the process of compaction relaxation to the asymptotic quasistationary state and satisfying the Carnahan–Starling equation of state has been formulated for the hard sphere model. In the framework of the Landau approach, we obtain the corresponding analytical solutions, which describe the homogeneous relaxation of the relevant order parameter in a sequential piecewise continuous series of intervals for the packing parameter. The characteristic relaxation time of the order parameter is found as a function of the model parameters. It is shown that the compaction can be satisfactorily described using the model of fractional kinetics, which reproduces the well-known asymptotic dependences in the corresponding limits. The results obtained agree well with the data of measurements concerning the compaction in granular materials under the action of external perturbations.