

Моделирование процесса компактирования нанопорошков в рамках гранулярной динамики

© Г.Ш. Болтачев, Н.Б. Волков

Институт электрофизики УрО РАН,
Екатеринбург, Россия
e-mail: grey@ier.uran.ru

(Поступило в Редакцию 13 октября 2010 г.)

В рамках гранулярной динамики в 2D-геометрии моделируется процесс одноосного компактирования нанопорошков. Начальные конфигурации расположения частиц генерируются различными способами: посредством слоя частиц, совершающих броуновское движение (изотропные структуры), и посредством гравитационного падения частиц (анизотропные структуры). Изучается влияние краевых эффектов и размера модельной ячейки на свойства генерируемых структур. В процессе сжатия модельной ячейки принимаются в расчет упругие силы Герца между отдельными частицами, касательные силы трения Катанео–Миндлина–Дересевича и дисперсионные силы притяжения Ван-дер-Ваальса–Гамакера. Расчеты проводятся для монодисперсных порошков с размерами частиц от 10 до 400 nm и для „бескогезивного“ порошка, в котором силы притяжения отсутствуют. Показывается, что учет дисперсионных сил позволяет промоделировать размерный эффект в прессовании нанопорошков: снижение прессуемости порошка с уменьшением размера частиц. Анализируются среднее координационное число порошковых систем, осевое и боковое давление, влияние на прессуемость порошка плотности, анизотропности начальной структуры. Обсуждается применимость известной формулы Рамфа для описания размерного эффекта.

Введение

Проблема уплотнения гранулированных сред и, в частности компактирования нанопорошковых материалов, представляет значительный интерес, в первую очередь, в связи с развитием способов получения материалов с новыми неожиданными свойствами [1–4]. С разработкой новых наноматериалов связывают развитие таких отраслей, как электроника, водородная энергетика, фармацевтика, экология и др [4]. Прессование нанопорошков является одним из обязательных этапов получения наноструктурированных материалов методами порошковой металлургии [2,3,5–7]. Из экспериментальных исследований давно известно, что порошки нанометрового диапазона уплотняются хуже обычных, к примеру, микронных размеров [8–10]. В работе [9], например, исследовано одноосное прессование порошков карбида кремния с размером частиц от 14 до 500 nm при давлении до 100 МПа. Получено эмпирическое соотношение между прикладываемым давлением p и плотностью ρ компакта: $p \sim \rho^3/d^{8/3}$, которое в явном виде содержит диаметр частиц d .

Несмотря на долгую историю размерный эффект в процессах прессования нанопорошков до сих пор остается слабо изученным как экспериментально, так и теоретически. Низкую прессуемость нанопорошков связывают с относительно высокой силой адгезионного сцепления их отдельных гранул, что приводит к образованию прочных агломератов. В качестве возможных причин размерного эффекта называют отсутствие пластической деформации гранул нанометрового размера [8], образование ковалентных связей между молекулами соседних гранул [10], ван-дер-ваальсовы силы при-

тяжения [9,10], электростатические взаимодействия [9] и прочее.

Исследования, посвященные гравитационной укладке гранулированных сред [11,12], показывают, что в условиях свободной засыпки снижение плотности сухих порошков обусловлено действием дисперсионных (ван-дер-ваальсовых) сил притяжения, которые с уменьшением размера гранул становятся многократно преобладающими над гравитационными силами. При прессовании частицы порошка подвергаются воздействиям, которые значительно превосходят как гравитационные, так и ван-дер-ваальсовы силы. Тем не менее последние исследования [13,14] показывают, что ван-дер-ваальсовы силы сохраняют высокую значимость и представляют собой один из главных факторов, отвечающих за существование размерного эффекта в процессах компактирования нанопорошков.

В настоящей работе представлены результаты моделирования процессов компактирования порошкового материала методом гранулярной динамики [11,13–25]. В целях качественного исследования численные эксперименты поставлены в 2D-геометрии: частицы сферической формы одинакового диаметра d , обладающие только двумя поступательными степенями свободы (без вращений). Трехмерным прообразом моделируемой системы является совокупность сфер, зажатых между двумя вертикальными идеально скользкими плоскостями. Взаимодействие частиц, помимо широко используемых законов Герца [26] и Катанео–Миндлина–Дересевича [27–29], включают дисперсионные силы притяжения [14]. Последнее позволяет ввести размер частиц в определяющие уравнения модели [11] и промоделировать размерный эффект в процессах прессования нанопорошков.

Межчастичные взаимодействия

При сближении упругих сферических частиц диаметром d на расстояние h ($h = r - d$) между ними возникают контактная площадка радиуса a и сила упругого отталкивания f_e . Взаимосвязь между этими величинами дается законом Герца [26,30]

$$\left(\frac{a}{d}\right)^3 = \frac{3f_e}{8d^2} \frac{1 - \sigma_p^2}{E}, \quad \left(\frac{|h|}{d}\right)^{3/2} = \frac{3f_e}{d^2} \frac{1 - \sigma_p^2}{E}, \quad (1)$$

где E — модуль Юнга взаимодействующих тел, σ_p — коэффициент Пуассона. Непосредственный контакт между частицами, интенсивность которого характеризует сила упругого отталкивания f_e , приводит к сцеплению частиц и появлению сил трения [27–29]. Строгий закон трения Катанео–Миндлина–Дересевича является нелинейным, зависящим от предыстории нагружения [29], и поэтому слишком сложным для использования в рамках метода гранулярной динамики. Будем использовать линейризованную форму этого закона, ставшую уже традиционной [17,18],

$$f_t = (-\text{sign } \delta) \min \left\{ \frac{4Ea|\delta|}{(2 - \sigma_p)(1 + \sigma_p)}; \mu f_e \right\}, \quad (2)$$

где f_t — сила трения, δ — тангенциальное смещение частиц, μ — коэффициент трения.

Необходимо отметить, что учет сил трения в рамках закона сухого трения Кулона, когда вместо уравнения (2) используется соотношение $f_t = (-\text{sign } \Delta\delta)\mu f_e$, не может дать удовлетворительных результатов. Примером такого упрощенного подхода, в частности, являются работы [11,16]. Пренебрежение упругой частью тангенциального смещения частиц в (2) приводит к появлению проблем, связанных с несовместностью закона Кулона с механикой абсолютно твердых тел — так называемые парадоксы Пенлеве [31]. В относительно простой механической системе (маятник, содержащий два связанных тела) эта несовместность наблюдается при довольно высоких значениях коэффициента трения [31], $\mu \geq 2\sqrt{2}$. Но в сложных, многочастичных системах это условие может сместиться к более низким величинам μ . Видимо, именно этим обусловлено нереалистичное вращение частиц, отмеченное в численных экспериментах [16].

Довольно часто в определение силы трения f_t вводят когезию [16,23], чтобы учесть наличие ненулевого трения между частицами при отсутствии внешних сил прижатия. Последнее обусловлено проявлением сил межмолекулярных, ван-дер-ваальсовых, взаимодействий. Нами не вводится когезия в уравнение (2), поскольку будут учитываться силы ван-дер-ваальсова притяжения частиц явно. Притяжение сферических сил, обусловленное межмолекулярным взаимодействием, рассчитано Гамакером [32]. В терминах леннард-джонсовского взаимодействия часть межмолекулярного потенциала ϕ_0 , описывающая притяжение, на расстоянии r_{12} может быть записана в виде

$$\phi_0 = -2\varepsilon \frac{d_0^6}{r_{12}^6}, \quad (3)$$

где ε — энергетический параметр, d_0 — эффективный диаметр молекул ($d_0 = 2^{1/6}\sigma_0$, где σ_0 — традиционный размерный параметр леннард-джонсовского потенциала). В приближении аддитивности межмолекулярных взаимодействий энергия ван-дер-ваальсова притяжения E_a двух макроскопических объектов объемами V_1 и V_2 дается интегралом

$$E_a = n^2 \int_{V_1} dv_1 \int_{V_2} dv_2 \phi(r_{12}) = -2\varepsilon(nd_0^3)^2 \int_{V_1} dv_1 \int_{V_2} dv_2 \frac{1}{r_{12}^6}, \quad (4)$$

где n — число молекул на единицу объема взаимодействующих тел. Для сферических тел имеем [32]

$$E_a = \frac{-\pi^2}{6} \varepsilon(nd_0^3)^2 \left\{ \frac{d^2}{r^2 - d^2} + \frac{d^2}{r^2} + 2 \ln \left(1 - \frac{d^2}{r^2} \right) \right\}, \quad (5)$$

где d — диаметр частиц, r — расстояние между их центрами.

Расходимость энергии взаимодействия $E_a(r)$ при $r \rightarrow d$ связана с расходимостью межмолекулярного потенциала (3) при уменьшении расстояния между центрами молекул до нуля. Однако соприкосновение моделируемых нами макрочастиц не означает совмещения их пограничных молекул. Между последними остается промежуток порядка диаметра молекулы d_0 . С учетом этого для энергии ван-дер-ваальсова притяжения сферических макрочастиц запишем:

$$E_a = \frac{-\pi^2}{6} \varepsilon(nd_0^3)^2 \left\{ \frac{d^2}{(r + \alpha d_0)^2 - d^2} + \frac{d^2}{(r + \alpha d_0)^2} + 2 \ln \left(1 - \frac{d^2}{(r + \alpha d_0)^2} \right) \right\}, \quad (6)$$

что дает силы их сцепления:

$$f_a = \left(\frac{\partial E_a}{\partial r} \right) = \frac{\pi^2}{3} \frac{\varepsilon}{d} (nd_0^3)^2 \frac{d^7}{(r + \alpha d_0)^3 [(r + \alpha d_0)^2 - d^2]^2}. \quad (7)$$

Коэффициент α определим таким образом, чтобы в пределе $r = d = d_0$ получить силу взаимодействия двух молекул $f_0 = 12\varepsilon/d_0$. При этом будем полагать, что при уменьшении размера тел ($r \rightarrow d_0$) молекулы, ответственные за ван-дер-ваальсово взаимодействие, располагаются в них наиболее плотным образом (ГЦК или ГПУ упаковки), т. е.

$$nd_0^3 = \sqrt{2}. \quad (8)$$

В итоге получим алгебраическое уравнение на параметр α

$$(1 + \alpha)^3 \alpha^2 (2 + \alpha)^2 = \frac{\pi^2}{18}, \quad (9)$$

которое дает $\alpha \simeq 0.23957$. В дальнейшем будем полагать $\alpha = 0.24$.

Для численных оценок и расчетов будем подразумевать в качестве материала гранул оксид алюминия Al_2O_3 : плотность $\rho = 3970 \text{ kg/m}^3$, модуль всестороннего сжатия $K = 255 \text{ GPa}$, модуль Юнга $E = 382 \text{ GPa}$ [33]. Как следствие, для коэффициента Пуассона имеем $\sigma_p \simeq 0.250$. Для константы Гамакера ($A = 2\pi^2 \varepsilon (nd_0^3)^2$) оксида алюминия, согласно данным [34,35], принимаем $A = 14.8 \cdot 10^{-20} \text{ J}$. В структуре корунда (α -фаза Al_2O_3) атомы кислорода образуют почти неискаженную гексагональную плотнейшую упаковку, а ионы алюминия занимают 2/3 октаэдрических пустот. Ввиду этого будем считать справедливым соотношение (8). Тогда для энергии межмолекулярного взаимодействия имеем $\varepsilon = 272k_B$. Эффективный диаметр частиц определим по плотности $\rho = 3970 \text{ kg/m}^3$ и молярной массе $Mr = 102$, что дает $d_0 = (\sqrt{2}Mr/\rho N_a)^{1/3} \simeq 0.392 \text{ nm}$. Коэффициент трения μ в законе (2) полагается равным единице. Это может показаться завышенным значением для μ . Хотя в литературе встречаются работы с таким же высоким значением [23], типичные значения μ , используемые в численных экспериментах [16–22,24] и характерные для контакта макроскопических тел [33] составляют порядка 0.1–0.5. Однако очистка поверхности от загрязнений посредством нагрева и вакуумирования, что характерно для экспериментов по прессованию нанопорошков [2,3,5], может приводить к увеличению значений μ до нескольких единиц [33].

Сопоставим интенсивность ван-дер-ваальсова взаимодействия с гравитационными силами $mg = \rho g (\pi/6)d^3$, где ρ — плотность гранул. При наличии контакта ($r = d$) достаточно крупных гранул ($d \gg d_0$) можем записать для силы их сцепления:

$$f_a(r = d \gg d_0) \simeq \frac{\pi^2}{12} (nd_0^3)^2 \frac{\varepsilon d}{\alpha^2 d_0^2}. \quad (10)$$

Используя приведенные выше численные константы для частиц размером $d = 100 \text{ nm}$, согласно (10), имеем $f_a \simeq 7 \cdot 10^{-8} \text{ N}$, что на 9 порядков превосходит силу тяжести $mg \simeq 2 \cdot 10^{-17} \text{ N}$. Таким образом, для наночастиц влияние гравитационных сил пренебрежимо мало. Отметим, что представленные выше соотношения, характеризующие интенсивность ван-дер-ваальсовых межчастичных сил, неприменимы для более крупных гранул, например, для порошков микронного размера. В частности, можно заметить, что равенство силы f_a и гравитационной силы mg достигается при $d \simeq 6 \text{ mm}$, что является нереальной оценкой области влияния гравитационных сил. Последнее связано с неучетом неизбежных шероховатостей и загрязнений на поверхности крупных частиц, что приводит к ослаблению ван-дер-ваальсова притяжения.

Пренебрегая деформацией гранул в процессах прессования, будем полагать силу дисперсионного притяжения гранул при наличии контакта, т.е. для $r < d$, постоянной и равной $f_{a,1} = f_a(d)$. „Насыщение“ ван-дер-ваальсовых сил при малых r использовалось также в работах [11,17,21,22].

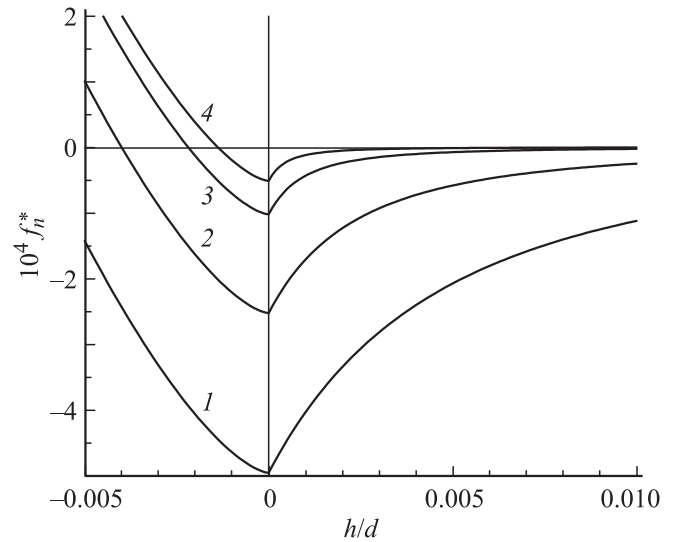


Рис. 1. Суммарная нормальная сила взаимодействия двух гранул ($f_n = f_e + f_a$) в зависимости от расстояния r между их центрами для $d = 10$ (1), 20 (2), 50 (3) и 100 nm (4). $f_n < 0$ — притяжение, $f_n > 0$ — отталкивание.

Суммарная сила взаимодействия, нормального по отношению к площади контакта, представлена на рис. 1 в безразмерном виде. Обезразмеривание сил производится с помощью упругих констант материала, расстояний — посредством размера частиц:

$$f = (1/3)f^*Ed^2/(1 - \sigma_p^2), \quad r = r^*d. \quad (11)$$

Равновесное расположение двух гранул под действием сил ван-дер-ваальсова притяжения и упругого отталкивания соответствует расстоянию между их центрами r_{eq} , которое незначительно меньше их диаметра. Так, для частиц диаметром $d = 100 \text{ nm}$ равновесное расстояние

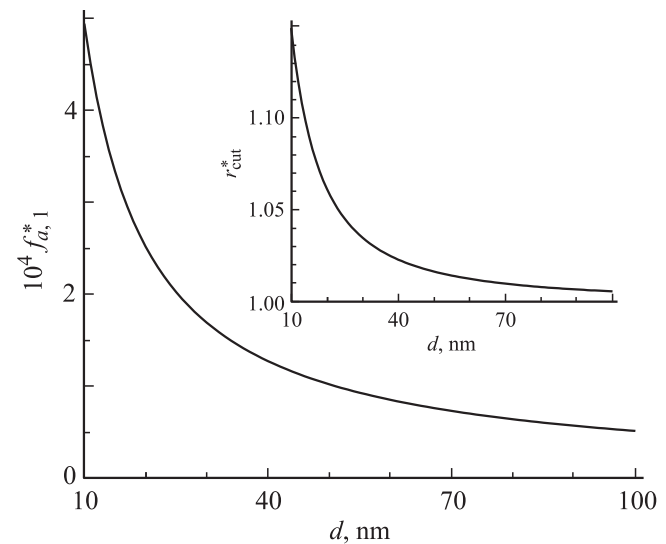


Рис. 2. Сила сцепления частиц в момент контакта ($r = d$) в зависимости от их диаметра. На вставке: радиус обрезания сил притяжения частиц в зависимости от их диаметра.

составляет $r_{eq}^* \simeq 0.9986$, а для частиц с $d = 10$ nm — уже 0.9937. Максимальная сила притяжения частиц $f_{a,1}$ в зависимости от их размера представлена на рис. 2. Сила $f_{a,1}$ определяет сцепление частиц при их контакте, и следовательно, начальный уровень сил трения (для неприжатых частиц). Ввиду быстрого спадания ван-дер-ваальсовых сил вводится радиус обрезания r_{cut} , который в наших расчетах определяется условием $f_a(r_{cut}) = 10^{-6}$. При этом даже для $d = 10$ nm величина $r_{cut}^* < 1.15$ и быстро убывает с ростом d (см. вставку на рис. 2).

Рис. 1 и 2 показывают, что с увеличением размера гранул уменьшается как амплитуда ван-дер-ваальсова сцепления $f_{a,1}^*$, так и относительная дальность взаимодействия r_{cut}^* . Если не вводить в рассмотрение сил дисперсионного притяжения (7), то посредством обезразмеривания (11) размер частиц d может быть исключен из уравнений движения. Это говорит о том, что силы упругого отталкивания и трения, без учета сил притяжения, не могут привести к появлению размерных эффектов. При учете дисперсионных сил, как показывает рис. 1, размер частиц становится значимым параметром, что открывает возможность описания и изучения размерных эффектов.

Методика расчетов

Модельная ячейка имела форму прямоугольника с размером нижнего основания x_{cell} . На боковые стороны модельной ячейки накладывались периодические граничные условия. Сжатие модельной ячейки осуществлялось одновременным уменьшением высоты ячейки на величину $\Delta y = 0.1d$ и пропорциональным перемасштабированием высот всех частиц. После каждого сжатия определялось новое равновесное положение частиц. Данная процедура соответствует одноосному прессованию порошка в квазистатических условиях [2,3,5,9,10]. Известно [18], что для численной реализации такого процесса удобно использовать безынерционный алгоритм: при известных силах вычисляются очередные смещения частиц, которые полагаются пропорциональными действующим силам

$$\Delta \mathbf{r}_i = k \mathbf{f}_i, \quad \mathbf{f}_i = \sum_j \mathbf{f}_{ij}, \quad (12)$$

где \mathbf{r}_i — радиус-вектор i -й частицы, \mathbf{f}_{ij} — сила, действующая на i -ую частицу со стороны j -й. При наличии контакта между частицами (при $r_{ij} < 1$) для силы $\mathbf{f}_{ij} < 1$ можем записать

$$r_{ij} < 1: \quad \mathbf{f}_{ij} = \left(\frac{\mathbf{r}_{ij}}{r_{ij}} \right) f_e + f_t \boldsymbol{\tau} - \left(\frac{\mathbf{r}_{ij}}{r_{ij}} \right) f_{a,1}, \quad (13)$$

где $\mathbf{r}_{ij} = \mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j$ — вектор, направленный от j -й частицы к i -й. Направление силы трения определяется касатель-

ным вектором $\boldsymbol{\tau}$:

$$\boldsymbol{\tau} = \left[\frac{\mathbf{r}_{ij}}{r_{ij}} \times \mathbf{k} \right] = \left(\frac{y_{ij}}{r_{ij}}, \frac{-x_{ij}}{r_{ij}} \right), \quad (14)$$

где \mathbf{k} — единичный вектор, вдоль оси Oz декартовой системы координат. Положительные значения силы трения f_t , как нетрудно убедиться, соответствуют направлению $\boldsymbol{\tau}$ против часовой стрелки. При увеличении расстояния между частицами, когда $r_{ij} \geq 1$, остается только ван-дер-ваальсово притяжение

$$r_{ij} \geq 1: \quad \mathbf{f}_{ij} = - \left(\frac{\mathbf{r}_{ij}}{r_{ij}} \right) f_a(r). \quad (15)$$

Для задания конкретного значения общему для всех частиц коэффициенту пропорциональности k в уравнении (12) оценивалась максимальная сила f_i в системе. Значение k устанавливалось таким, чтобы даже под действием этой максимальной силы смещение частиц не превосходило $(d - r_{eq})/2$. Смещение отдельных частиц определялось также характером изменения сил при их перемещении: частица i перемещалась не далее положения, где достигался минимум абсолютной величины суммарной внешней силы f_i . Данный алгоритм, как показали проведенные расчеты, позволяет на каждом шаге устойчиво находить новое положение равновесия моделируемой системы.

Ввиду статистического разброса получаемых результатов для проведения анализа проводилось усреднение по большому количеству N_{st} макроскопически тождественных, но статистически независимых начальных конфигураций. На основании набора различных значений $\{X_i\}$ необходимого параметра (среднее координационное число, плотность вероятности, давление и т.п.) рассчитывались его среднее \bar{X} и погрешность Δ_X по формулам

$$\bar{X} = \frac{1}{N_{st}} \sum_{i=1}^{N_{st}} X_i, \quad \Delta_X = \alpha_{0.95}(N_{st}) \sqrt{\frac{1}{N_{st}(N_{st}-1)} \sum_{i=1}^{N_{st}} (X_i - \bar{X})^2}, \quad (16)$$

где $\alpha_{0.95}$ — коэффициент Стьюдента, соответствующий доверительному интервалу с вероятностью 95%. Для $N_{st} \geq 10$ зависимость $\alpha_{0.95}(N_{st})$ аппроксимирована выражением

$$\alpha_{0.95} = 1.9600 + \frac{2.3713}{N_{st}} + \frac{4.9494}{N_{st}^2} + \frac{15.5501}{N_{st}^3}. \quad (17)$$

Формирование начальных структур

Генерация начальных структур производилась двумя различными способами. При первом способе от основания ячейки до высоты $y = x_{cell}$ формировался слой броуновски движущихся частиц плотностью ρ_b . Отметим, что параметр ρ_b позволяет управлять плотностью

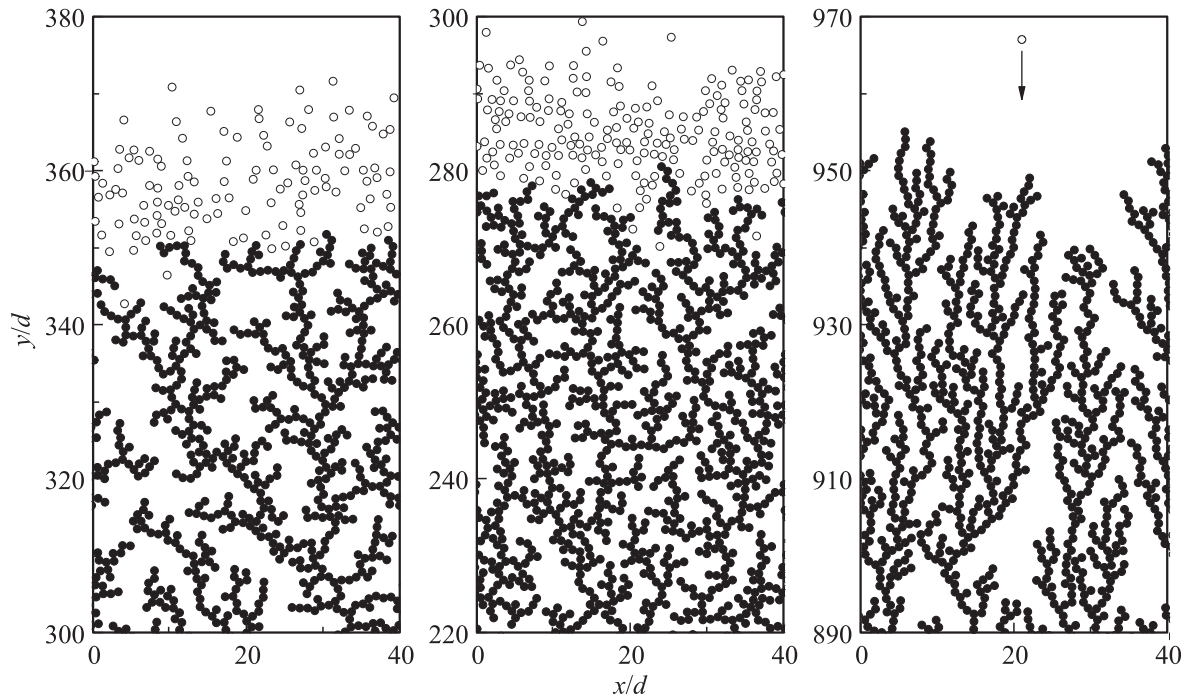


Рис. 3. Примеры начальных конфигураций при различных способах генерации исходных засыпок. Слева направо: „коллоидный“ способ при $\rho_b = 0.15\rho_{\text{cub}}$; „коллоидный“ способ при $\rho_b = 0.25\rho_{\text{cub}}$; „гравитационный“ способ (пояснения см. в тексте). Темные точки — установленные частицы формируемой засыпки, светлые — движущиеся частицы.

генерируемых структур. Под плотностью здесь и в дальнейшем подразумевается двумерная безразмерная плотность $\rho = \pi d^2 N / (4S)$, где N — количество частиц, находящихся в выделенном „объеме“ S . Например, плотность регулярной „кубической“ укладки в 2D-геометрии $\rho_{\text{cub}} = \pi/4$. В момент контакта с основанием ячейки, или с одной из уже уложенных ранее частиц, движущаяся (броуновская) частица мгновенно прилипает и становится частью формируемой засыпки. При выбывании частиц из броуновского слоя их количество тут же восполняется. Данный способ соответствует формированию порошковой структуры при осаждении из коллоидного раствора, в связи с чем будем в дальнейшем называть его „коллоидным“.

При втором способе, который будем называть „гравитационным“, частицы вводились в модельную ячейку сверху, по одной. Данный способ генерации начальных состояний является традиционным при моделировании крупноразмерных порошков [11,16,25]. Начальное горизонтальное смещение вводимой частицы было случайным. Частица двигалась вертикально вниз до попадания в „сферу притяжения“ одной из уложенных ранее частиц. Под „сферой притяжения“ подразумевается область, ограниченная радиусом обрезания сил притяжения $r_{c,1}$. После этого вводимая частица двигалась по кратчайшему расстоянию к ближайшей частице. По достижении контакта с ней движущаяся частица мгновенно прилипает и становится частью засыпки. Данное поведение падающих частиц соответствует представленной выше модели межчастичного взаимодействия,

когда ван-дер-ваальсово сцепление носит относительно короткодействующий, но тем не менее многократно преобладающий характер над гравитационными силами.

На рис. 3 представлены примеры начальных конфигураций, получаемых при описанных выше способах: показаны верхние части формируемых засыпок. Видно, что частицы образуют „цепочечные“, древовидные структуры. Среднее координационное число \bar{k} данных структур в точности равно двум, поскольку для поддержания среднего числа „цепей“ в модельной ячейке постоянным количество обрыва цепей, где $k = 1$, должно в точности компенсироваться их разветвлением, где $k > 2$. При первом способе генерации начальных засыпок образуются относительно изотропные структуры, в то время как при втором — структуры обладают ярко выраженной анизотропией (преимущественное расположение цепей — вертикальное). Для количественного описания степени анизотропности введем в рассмотрение контактный угол θ — угол между вертикальной осью Oy (см. рис. 3) и прямой, соединяющей центры контактирующих частиц. Функции распределения контактных углов $w_\theta(\theta)$ для обоих типов начальных структур представлены на рис. 4. В случае „гравитационных“ засыпок горизонтально ориентированные контакты (при $\theta = 90^\circ$) вообще отсутствуют, что приводит к зависимости $w_\theta(\theta)$ с ярко выраженным максимумом при $\theta = 0$ (вертикальные контакты). В случае „коллоидных“ засыпок наблюдается слабая зависимость плотности вероятности w_θ от направления θ , что свидетельствует об относительной изотропности генерируемых конфигураций.

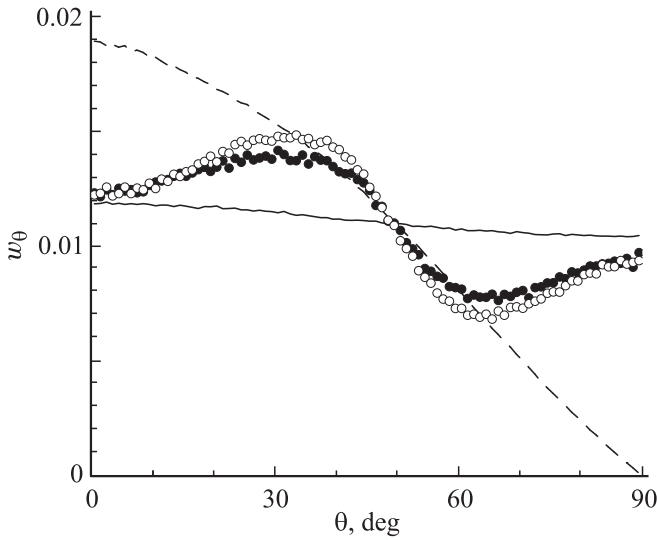


Рис. 4. Функции распределения межчастичных контактных углов. Сплошная линия — „коллоидная“ засыпка, $\rho_b = 0.25\rho_{\text{cub}}$; штриховая линия — „гравитационная“ засыпка. Точки — после одноосного сжатия до плотности $\rho \approx 0.81$ ($N_{\text{st}} = 1000$) для „коллоидной“ засыпки (темные точки, осевое давление $p_y \approx 4.1$ ГПа) и для „гравитационной“ засыпки (светлые точки, осевое давление $p_y \approx 4.6$ ГПа).

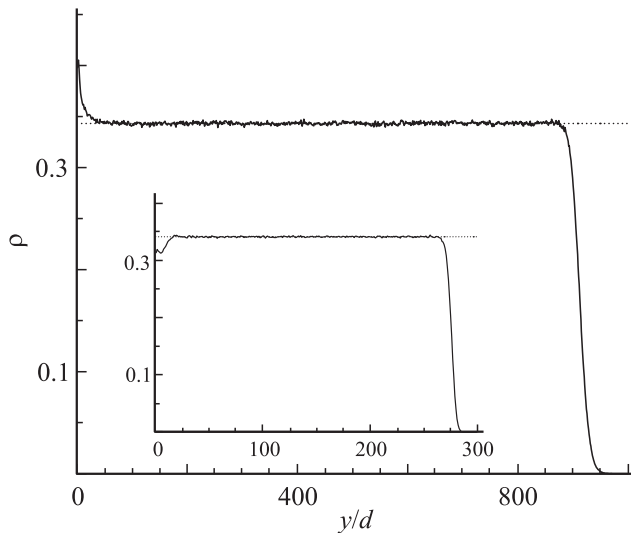


Рис. 5. Распределение плотности по высоте для „гравитационной“ засыпки, $N_{\text{st}} = 3000$. На вставке: то же для „коллоидной“ засыпки, $\rho_b = 0.25\rho_{\text{cub}}$, $N_{\text{st}} = 8000$. Ширина модельной ячейки $x_{\text{cell}} = 20d$.

На рис. 5 представлены распределения плотности в сформированных структурах по высоте. Вблизи основания и в верхней части сформированной засыпки наблюдаются краевые эффекты — систематические отклонения зависимости $\rho(y)$ от среднего значения. Для „гравитационного“ способа пространственный масштаб краевого эффекта у основания засыпки составляет по-

рядка $200d$. Поэтому для получения достаточно протяженной однородной средней части исходные структуры формировались из большого количества частиц — $N = 8000$. В случае „коллоидного“ способа краевые эффекты простираются на расстояния порядка $50d$, что позволяет использовать меньшее количество частиц — $N = 2400$ (см. вставку на рис. 5).

Чтобы исключить влияние краевых эффектов, для дальнейшего анализа вырезалась средняя однородная часть засыпки, содержащая 500 частиц. После этого на верхней и нижней границах, так же как и на боковых, вводились периодические граничные условия, т.е. система достраивалась в вертикальном направлении дубликатами сформированной модельной ячейки. Отметим, что при состыковке дубликатов возникает незначительная неоднородность плотности $\rho(y)$ на верхней и нижней границах. Однако пространственный масштаб этой неоднородности всего около $2d$, и она быстро исчезает при дальнейшем моделировании одноосного сжатия.

Известно [36], что размеры x_{cell} модельной ячейки могут влиять на свойства моделируемых структур. Как показал проведенный нами анализ, наиболее чувствительным параметром по отношению к ширине x_{cell} является плотность засыпки ρ_0 . Зависимости величин ρ_0 от значения x_{cell}^{-1} продемонстрированы на рис. 6. Наиболее сильно зависимость плотности ρ_0 от ширины модельной ячейки выражена для „гравитационных“ засыпок, что коррелирует с большим масштабом краевых эффектов в них, о чем говорилось выше. Предельное значение плотности ρ_0 , соответствующее макроскопическому пределу $x_{\text{cell}} \rightarrow \infty$, в этом случае составляет $\rho_{00} \approx 33.4\%$. Для коллоидных засыпок чувствительность их свойств к параметру x_{cell} в значительной мере определяется плотностью слоя броуновских частиц ρ_b . Расчеты выполнены для значений ρ_b от $0.15\rho_{\text{cub}}$ до $0.5\rho_{\text{cub}}$. Полученные численно зависимости плотности ρ_0 генерируемых структур от размера модельной ячейки (см. рис. 6) удовлетворительно аппроксимируется выражением

$$\rho_0 = \rho_{00} + \frac{\rho_{01}}{x_{\text{cell}}} + \frac{\rho_{03}}{x_{\text{cell}}^3}. \quad (18)$$

Коэффициенты аппроксимации для различных значений параметра ρ_b представлены в таблице. Уменьшение коэффициентов ρ_{01} и ρ_{03} при увеличении параметра ρ_b связано с уменьшением длины корреляций расположения частиц при увеличении плотности генерируемых

Коэффициенты аппроксимации (18) для различных значений плотности слоя броуновских частиц

ρ_b/ρ_{cub}	ρ_{00}	ρ_{01}	ρ_{03}
0.15	0.2665	0.0689	2.7694
0.20	0.3057	0.0169	1.6658
0.25	0.3420	0.0024	0.8973
0.30	0.3755	0	0.4627
0.40	0.4353	0	0.1215
0.50	0.4878	0.0043	0

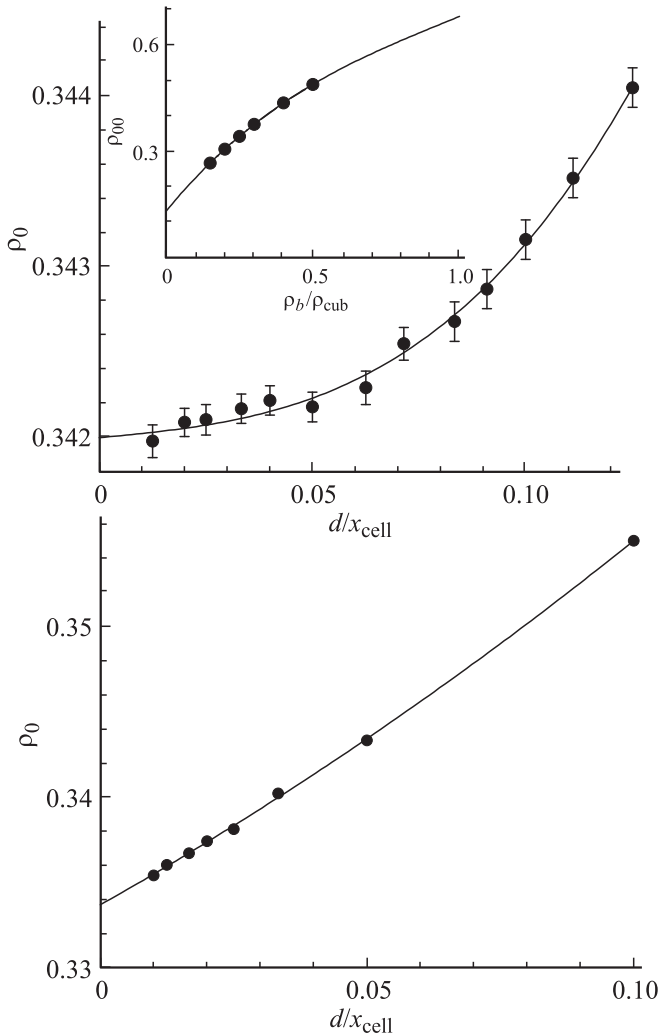


Рис. 6. Плотность ρ_0 , генерируемых структур в зависимости от ширины моделируемой ячейки x_{cell} . Сверху: „коллоидная“ засыпка, $\rho_b = 0.25\rho_{\text{cub}}$; точки — численный расчет, погрешность определена по (16) и (17); линия — аппроксимация по формуле (18). На вставке: плотность „коллоидной“ засыпки в макроскопическом пределе $x_{\text{cell}} \rightarrow \infty$ в зависимости от плотности слоя броуновских частиц (точки — численный расчет, линия — аппроксимация (19)). Снизу: „гравитационная“ засыпка.

случайных структур. В относительно плотных структурах макроскопический предел $x_{\text{cell}} \rightarrow \infty$ в пределах погрешности расчета достигается уже при небольших размерах модельной ячейки (см. рис. 6). В то же время в относительно разреженных структурах выход на макроскопический предел требует существенно более широких модельных ячеек.

Важным достоинством „коллоидного“ способа, описанного выше, является возможность генерации начальных структур различной плотности. При переходе к 3D-геометрии это должно существенно облегчить процедуру прямого сопоставления расчетных результатов с данными натуральных экспериментов по прессованию нанопорошков с различными насыпными плотностями.

На вставке к рис. 6 показана начальная плотность ρ_{00} , соответствующая макроскопическому пределу бесконечной большой ячейки ($x_{\text{cell}} \rightarrow \infty$ и $N \rightarrow \infty$), в зависимости от параметра ρ_b . Результаты расчетов аппроксимированы выражением

$$\rho_{00} = 0.1316 + \frac{\rho_b}{\rho_{\text{cub}}} - 0.6983 \left(\frac{\rho_b}{\rho_{\text{cub}}} \right)^2 + 0.2455 \left(\frac{\rho_b}{\rho_{\text{cub}}} \right)^3. \quad (19)$$

Экстраполяция данной зависимости к значениям $\rho_b = 0$ и $\rho_b = \rho_{\text{cub}} = \pi/4$ показывает, что предложенный способ позволяет получать начальное состояние в диапазоне плотностей от $\rho_{0,\text{min}} \simeq 13\%$ до $\rho_{0,\text{max}} \simeq 68\%$.

Результаты одноосного сжатия модельной ячейки

Рис. 7 демонстрирует изменение в характере расположения частиц при их уплотнении. В объеме компакта появляются области локального упорядочения в расположении частиц, соответствующие плотной (гексагональной) упаковке. Об этом свидетельствует появление анизотропии в распределении контактных углов (см. рис. 4): у функции $w_\theta(\theta)$ появляются максимум на углах $\theta \simeq 30^\circ$ и минимум при $\theta \simeq 60^\circ$. Преимущественно горизонтальное расположение слоев гексагональной упаковки, о чем свидетельствует характер функции $w_\theta(\theta)$, обусловлено анизотропностью (одноосностью) внешнего нагружения. В то же время в целом структура мелкодисперсного порошка даже при значительном давлении остается нерегулярной, с большим количеством пор, размер которых может существенно превосходить размер структурных элементов (частиц порошка).

Параметром, определяющим связность структуры, является среднее координационное число. На рис. 8 представлены зависимости среднего координационного числа от средней плотности для систем, полученных „коллоидным“ способом ($\rho_b = 0.25\rho_{\text{cub}}$, $x_{\text{cell}} = 20d$), с различным размером частиц, и для эталонной, „бескогезивной“ системы. Под последней подразумевается крупнозернистый порошок, в котором дисперсионные силы притяжения пренебрежимо малы. Видно, что мелкодисперсные системы, состоящие из частиц меньшего размера, характеризуются, как правило, большей связностью. Их среднее координационное число быстрее возрастает на начальных стадиях уплотнения, и при дальнейшем увеличении средней плотности, вплоть до $\rho = 0.84$, остается выше соответствующего параметра систем, состоящих из частиц большего размера. Исключение составляют лишь системы с размером частиц $d > 200 \text{ nm}$ в области высоких плотностей. На том же рисунке представлена зависимость координационного числа от плотности для регулярных упаковок

$$\rho = \frac{(\pi/k)}{\text{tg}(\pi/k)}. \quad (20)$$

Ввиду сложности экспериментального определения величины k подобные теоретические зависимости нередко

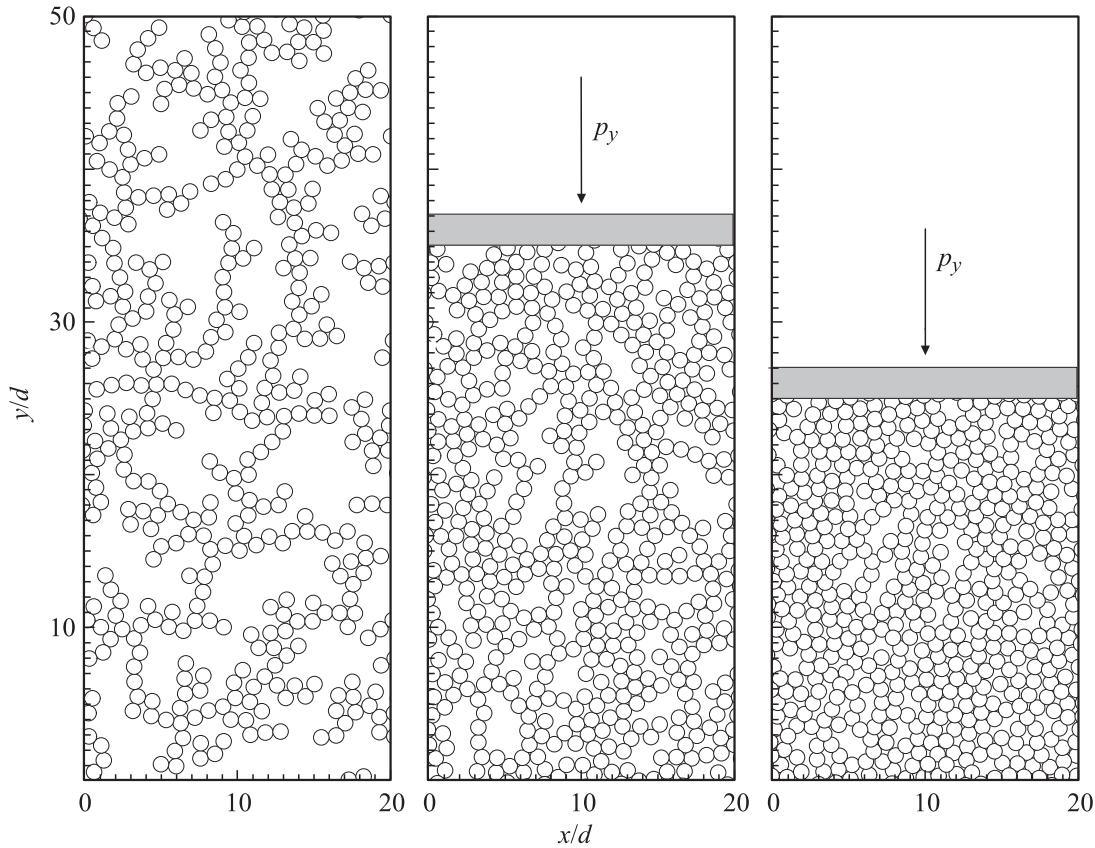


Рис. 7. Пример сжатия расчетной ячейки для частиц диаметром $d = 10$ nm. Слева направо: начальная засыпка ($h_{\text{cell}}^* = 58$, $p_y \equiv -\sigma_{yy} = 0$), конфигурация при высоте ячейки $h_{\text{cell}}^* = 35$ ($p_y \simeq 140$ МПа) и при $h_{\text{cell}}^* = 25$ ($p_y \simeq 3.34$ ГПа).

используются для оценки среднего координационного числа [38]. Рис. 8 показывает, что даже достижение высоких плотностей отнюдь не гарантирует реализации регулярных структур, отвечающих соотношению (20). В действительности реализуемые структуры имеют существенно более низкие значения средних координационных чисел.

В работе [39] на основе теоремы Эйлера [40] получено строгое соотношение между средними координационными числами частиц \bar{k} и пор \bar{k}_c :

$$\bar{k}_c = \frac{2\bar{k}}{\bar{k} - 2}. \quad (21)$$

Данное соотношение показывает, что изменение числа \bar{k} от 2 до 3, характерное для исследуемых систем (см. рис. 8), приводит к качественному изменению структуры. Значение $\bar{k} = 2$ соответствует открытой системе пор со значением $\bar{k}_c \rightarrow \infty$. Рост \bar{k} приводит к резкому снижению \bar{k}_c и образованию закрытой системы пор. При плотности $\rho = 0.8$ среднее координационное число \bar{k} достигает значения 3.2, что в соответствии с выражением (21) дает $\bar{k}_c \simeq 5.3$.

Наибольший интерес для задач компактирования порошковых материалов представляет изменение тензора напряжений в уплотняемой среде в зависимости от плотности компакта. На рис. 9 представлены кривые

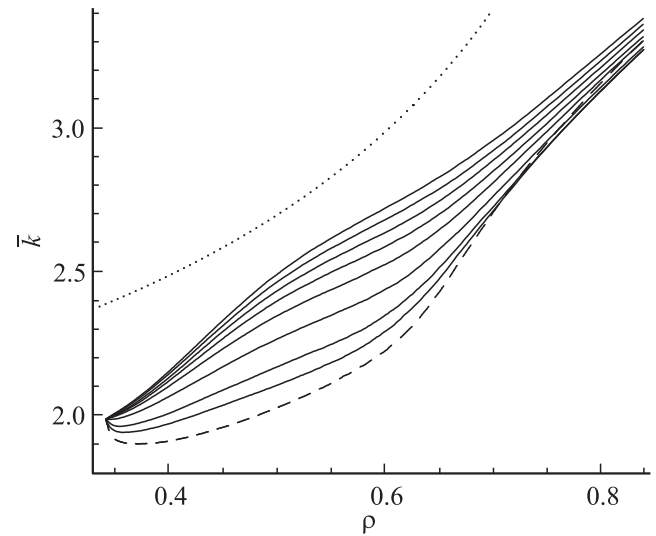


Рис. 8. Среднее координационное число в зависимости от плотности для систем с размером частиц (сплошные линии, сверху вниз при $\rho = 0.6$) $d = 10, 14, 20, 30, 50, 70, 100, 200, 400$ nm и для реперной системы без дисперсионных сил (штриховая линия). „Коллоидный“ способ засыпки, $\rho_b = 0.25\rho_{\text{cub}}$, $x_{\text{cell}} = 20d$. Пунктирная — зависимость (20) для регулярных упаковок.

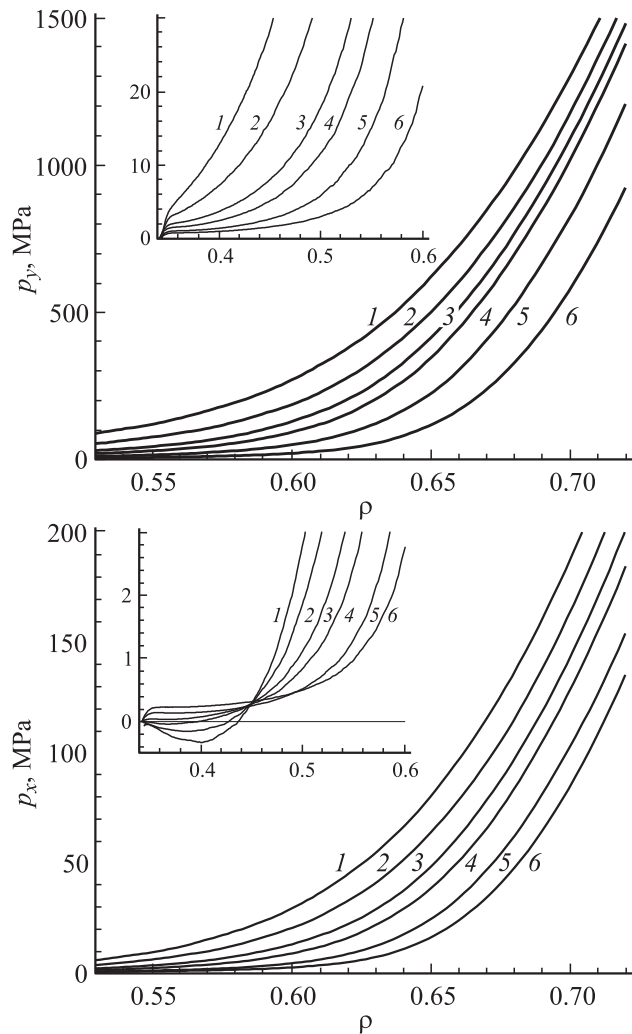


Рис. 9. Осевое (сверху) и боковое (снизу) давление в зависимости от плотности для систем с размером частиц $d = 10$ (1), 20 (2), 50 (3), 100 (4) и 400 нм (5) и для бескогезивной системы (6). „Коллоидный“ способ засыпки, $x_{\text{cell}} = 20d$, $\rho_b = 0.25\rho_{\text{cub}}$. На вставках: то же в области малых давлений.

уплотнения для систем, полученных „коллоидным“ способом, с размером частиц от 10 до 400 нм и для „бескогезивной“ системы. Осевое $p_y = -\sigma_{yy}$ и боковое $p_x = -\sigma_{xx}$ давления рассчитывались по известному соотношению [18–22,24]

$$\sigma_{ij} = \frac{1}{x_{\text{cell}}h_{\text{cell}}} \sum_{k<l} f_i^{(kl)} r_j^{(kl)}, \quad (22)$$

где h_{cell} — текущая высота модельной ячейки. Суммирование в (22) проводится по всем парам взаимодействующих частиц. Каждая из кривых на рис. 9 построена в результате усреднения по 1000 независимых расчетов, соответствующих сжатию различных начальных реализаций соответствующей системы. Рис. 9 отчетливо демонстрирует размерный эффект в процессах прессования нанопорошков: чем меньше размер частиц,

тем большее давление (p_y) необходимо прикладывать для достижения заданной плотности. Интересно отметить также, что на зависимостях бокового давления от плотности (рис. 9, справа) для мелкодисперсных систем ($d = 10, 20$ нм) существуют области растянутых состояний с $p_x < 0$. Причиной появления таких областей является относительно высокий уровень дисперсионных сил, которые приводят к заметному боковому притяжению между соседними цепочками частиц порошка при их сближении.

Наиболее отчетливо размерный эффект проявляется при относительно низких давлениях прессования p_y , порядка 30 МПа (см. вставки на рис. 9), где различия по плотности могут достигать 20%. Соответственно, как видно из рис. 10, наиболее заметные различия в относительных величинах осевого давления возникают в области невысоких плотностей, порядка $\rho = 0.4–0.6$. В частности, для достижения плотности $\rho = 0.50$ при прессовании порошка с размером частиц $d = 10$ нм могут потребоваться в 18 раз более высокие давления, чем при прессовании бескогезивного порошка. Общий характер кривых на рис. 10 может быть объяснен следующим образом. В начале процесса прессования, при плотности ρ_0 , все системы при одинаковом способе предварительной подготовки имеют одинаковую структуру независимо от размера составляющих их частиц (плотность $\rho_0 \approx 0.34$, среднее координационное число $\bar{k} = 2$). Различие в характере уплотнения обусловлено только более сильным адгезионным сцеплением меньших гранул. По мере уплотнения начинает накапливаться структурное различие систем. Так, при плотности $\rho \approx 0.5$ в системе с диаметром частиц $d = 100$ нм

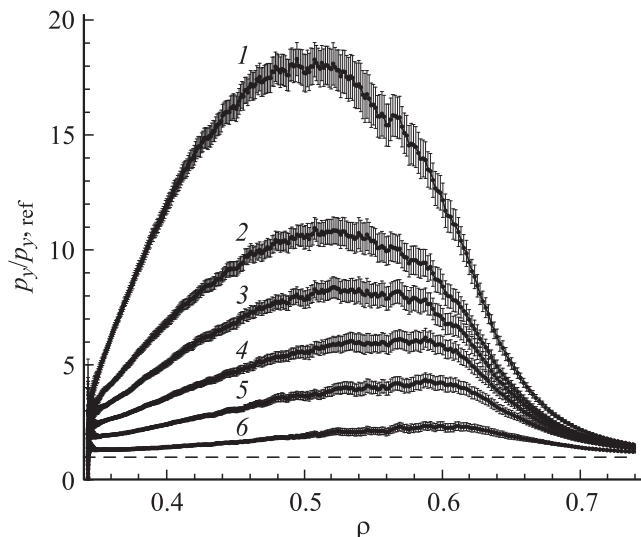


Рис. 10. Отношение осевого давления в исследованных системах с ван-дер-ваальсовым притяжением частиц к осевому давлению в „реперной“ („бескогезивной“) системе $p_{y,\text{ref}}$: 1 — размер частиц $d = 10$, 2 — 20, 3 — 30, 4 — 50, 5 — 100, 6 — 400 нм. Параметры расчета см. на рис. 9. Вертикальными отрезками отмечена статистическая погрешность расчета по (16) и (17).

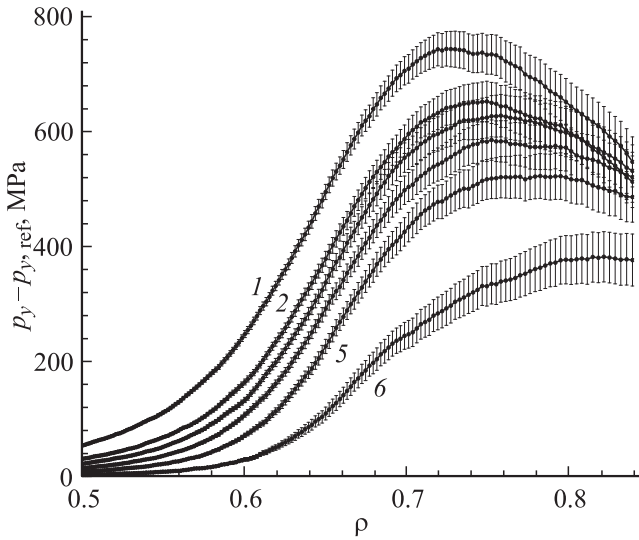


Рис. 11. Разность между осевыми давлениями в системах с различным размером частиц и осевым давлением в „реперной“ системе. Обозначение линий см. на рис. 10.

среднее координационное число $\bar{k} = 2.02$, а в системе с $d = 10 \text{ nm}$ — уже $\bar{k} = 2.49$. Этим обусловлено сильное различие в механических свойствах данных систем по отношению к внешнему нагружению. Дальнейший рост внешнего давления до значений, многократно превышающих амплитуду дисперсионных сил притяжения, стирает различия между системами: отношение давлений в любых системах стремится к единице. Это приводит к наличию максимума на кривых, представленных на рис. 10, в диапазоне средних значений плотности.

Ситуация изменяется при анализе различий в абсолютных единицах. Расчеты показывают, что максимальные различия в осевых давлениях исследованных систем реализуются при плотностях порядка $\rho = 0.7-0.8$, и достигают нескольких сотен мегапаскалей (рис. 11). Внешнее давление p_y при этом составляет уже порядка 1.5 GPa. Для сравнения можно заметить, что максимальная сила дисперсионного притяжения (для частиц оксида алюминия диаметром $d = 10 \text{ nm}$) соответствует давлению их притяжения всего около 70 МПа. Это позволяет утверждать, что влияние дисперсионных сил притяжения выходит далеко за рамки их собственных амплитуд.

Рис. 12 показывает гидростатическое давление $p = -(\sigma_{xx} + \sigma_{yy})/2$, требуемое для достижения определенной плотности в системах с различным размером частиц. Как известно [18–21,37], в пренебрежении дальнедействующими межчастичными силами давление p связано со средней нормальной контактной силой \bar{f}_n посредством формулы Рамфа

$$p = \frac{\bar{k}\rho}{\pi d^2} \bar{f}_n. \quad (23)$$

В области слабых внешних нагрузок, в окрестности начального состояния порошка, масштаб давлений в когезивных системах, а значит и размерный эффект, опреде-

ляется амплитудой ван-дер-ваальсовых сил $f_{a,1}$ [21,22]. Подставляя в соотношение Рамфа вместо f_n величину $f_{a,1}$ и замечая, что, согласно (7), для макроскопических ($d \gg d_0$) гранул $f_{a,1} \sim d$, получаем $p \sim d^{-1}$. Как показывает рис. 12, для малых значений плотности зависимость давления от величины d^{-1} действительно близка к линейной. Однако более точное воспроизведение расчетных данных достигается в рамках функциональной зависимости вида

$$p(\rho) = p_{\text{ref}}(\rho) + \frac{\xi}{d^m}, \quad (24)$$

где $p_{\text{ref}}(\rho)$ — давление в бескогезивной системе, а параметры ξ и m также являются функциями ρ , причем $m < 1$ во всем диапазоне плотностей. Вплоть до значений плотности порядка 0.6 основная „тяжесть“ размерного эффекта падает на диапазон изменения размера гранул $d < 100 \text{ nm}$. При высоких значениях плотности ($\rho > 0.6$) размерный эффект смещается в область больших размеров и становится менее значимым.

Большое влияние на процесс компактирования может оказывать процедура предварительной подготовки порошка [18,21], характеристиками которой выступают параметры начальной структуры. Проанализируем влияние таких параметров, как анизотропность и плотность начальной структуры, на процесс одноосного сжатия моделируемых систем. На рис. 13 представлено сопоставление кривых сжатия в координатах „осевое давление–плотность“ для изотропных и анизотропных начальных структур, создаваемых соответственно посредством „коллоидного“ и „гравитационного“ способов. Видно, что размерный эффект проявляется независимо от способа предварительной подготовки порошка. В случае вертикальной гравитационной засыпки частиц фор-

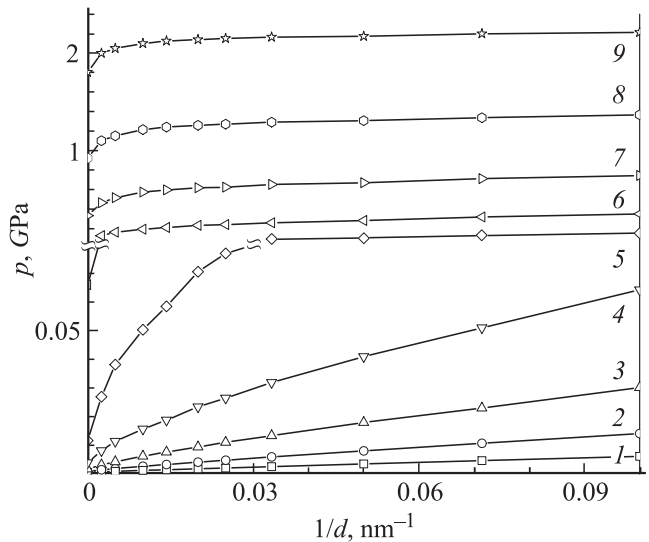


Рис. 12. Гидростатическое давление p , необходимое для достижения заданной плотности в зависимости от диаметра частиц d . Линии соответствуют значениям плотности $\rho = 0.40$ (1), 0.45 (2), 0.50 (3), 0.55 (4), 0.60 (5), 0.65 (6), 0.70 (7), 0.75 (8), 0.80 (9). Параметры расчета см. на рис. 9.

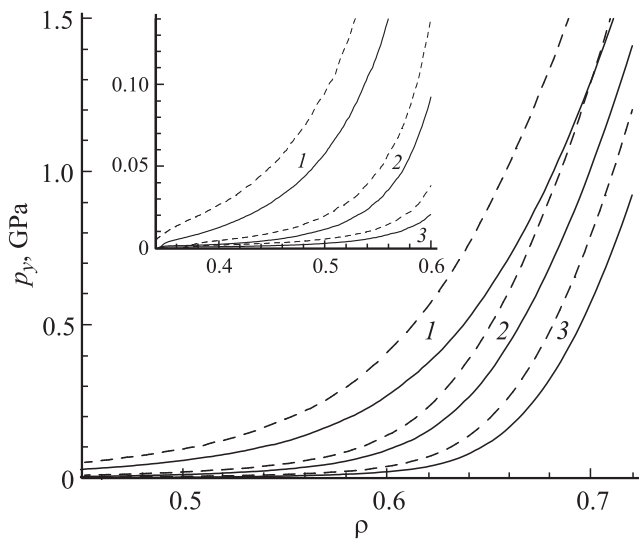


Рис. 13. Осевое давление прессования для систем с размером частиц $d = 10$ nm (1), 100 nm (2) и „реперной“ системы (3). Сплошные линии — изотропные начальные конфигурации („коллоидный“ способ, $\rho_b = 0.25\rho_{\text{cub}}$), штриховые линии — анизотропные начальные конфигурации („гравитационный“ способ). На вставке: область относительно малых значений осевого давления p_y .

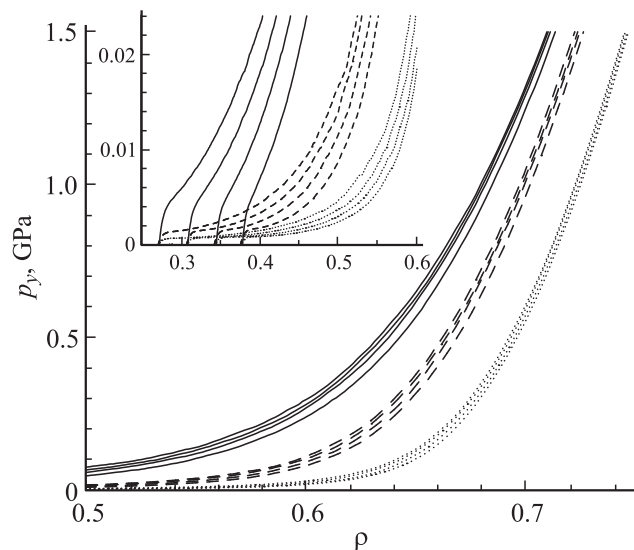


Рис. 14. Осевое давление в зависимости от плотности компакта: („коллоидный“ способ, $x_{\text{cell}} = 20d$) при различных значениях начальной плотности $\rho_0 \simeq 0.27$ ($\rho_b/\rho_{\text{cub}} = 0.15$), 0.31 (0.20), 0.34 (0.25) и 0.38 (0.30). Сплошные линии — $d = 10$ nm, штриховые — $d = 100$ nm, пунктир — „реперная“ система без межчастичного притяжения. На вставке: область относительно малых плотностей и давлений.

мируются более „жесткие“ для вертикальной нагрузки структуры, что приводит к сдвигу кривых уплотнения в область более низких значений плотности при заданном уровне внешнего воздействия p_y . Данный сдвиг, составляющий порядка 1.5%, сохраняется во всем диапазоне

осевых давлений p_y . В то же время по мере уплотнения системы утрачивают „память“ о своей первоначальной анизотропности. Об этом свидетельствует динамика функций распределения контактных углов. Представленные на рис. 4 зависимости $w_\theta(\theta)$, несмотря на существенное различие для начальных изотропных и анизотропных структур, после сжатия становятся практически идентичны, демонстрируя анизотропию, обусловленную одноосным характером внешнего нагружения.

Влияние начальной плотности ρ_0 на характер уплотнения порошка может быть проанализировано на примере изотропных структур, создаваемых „коллоидным“ способом. Рис. 14 показывает, что в отличие от анизотропности влияние начальной плотности ограничено областью относительно малых давлений и плотностей. С ростом внешнего давления кривые, соответствующие различным значениям ρ_0 , сближаются, т.е. уплотняемая система утрачивает „память“ о своем исходном состоянии. В области высоких давлений влияние начальной плотности (см. рис. 14) существенно менее заметно, чем различия в кривых компактирования, обусловленные „размерным“ эффектом.

Заключение

В результате проведенного исследования методом гранулярной динамики в 2D-геометрии изучены процессы одноосного сжатия наноразмерных гранулированных систем. Детально исследованы различные способы генерации начальных структур: посредством слоя частиц, совершающих броуновское движение, — „коллоидный“ способ, и посредством вертикального падения частиц по одной сверху — „гравитационный“ способ. В первом случае формируются относительно изотропные структуры, плотность $\rho = \pi d^2 N / (4S)$ которых можно регулировать в пределах 0.13–0.68 за счет плотности слоя броуновских частиц. Во втором случае структуры обладают анизотропным расположением частиц и плотностью $\rho_0 \simeq 0.33$ –0.35. Проанализированы протяженность краевых эффектов вблизи непроницаемых границ (нижнее основание) и влияние размера моделируемой ячейки на свойства формируемых структур. Установлена ширина ячейки x_{cell} , обеспечивающая адекватное воспроизведение свойств макроскопических систем.

В процессе одноосного сжатия модельных ячеек посредством статистической обработки большого массива независимых расчетных данных изучены изменения в характере расположения частиц порошка; появление анизотропии структуры, обусловленной характером внешнего нагружения; динамика среднего координационного числа исследуемых систем; зависимости от плотности осевого и бокового давлений; влияние начальной анизотропии и начальной плотности на характер уплотнения моделируемых систем.

Впервые детально исследован известный из натуральных экспериментов размерный эффект в процессах квазистатического уплотнения наноразмерных гранулированных

систем. Выполненные расчеты показали, что дисперсионные межчастичные силы притяжения приводят к заметному ухудшению прессуемости мелкодисперсных порошков по сравнению с более крупнозернистыми. Следовательно, изучение и описание размерного эффекта в процессах прессования нанопорошков может строиться в рамках метода гранулярной динамики на основе учета сил дисперсионного притяжения Ван-дер-Ваальса–Гамакера.

Авторы выражают благодарность Н.М. Зубареву за проявленный интерес к работе и полезные обсуждения.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке РФФИ (проект № 09-08-00198-а), и президиума Уральского отделения РАН (в рамках программы президиума РАН „Фундаментальные проблемы нелинейной динамики“, проект 09-П-2-1003).

Список литературы

- [1] Siegel R.W. // Nanostruct. Mater. 1994. Vol. 4. P. 121.
- [2] Ivanov V.V., Khrustov V.R., Parinin S.N., Medvedev A.I., Shtol'ts A.K., Ivanova O.F., Nozdrin A.A. // Glass Phys. Chem. 2005. Vol. 31. N 4. P. 465.
- [3] Khrustov V.R., Ivanov V.V., Kotov Yu.A., Kaigorodov A.S., Ivanova O.F. // Glass Phys. Chem. 2007. Vol. 33. 4. P. 379.
- [4] Андриевский Р.А., Рагуля А.В. Наноструктурные материалы: М.: Академия, 2005. 192 с.
- [5] Болтачев Г.Ш., Волков Н.Б., Добров С.В., Иванов В.В., Ноздрин А.А., Паранин С.Н. // ЖТФ. 2007. Т. 77. Вып. 10. С. 58.
- [6] Болтачев Г.Ш., Волков Н.Б., Иванов В.В., Паранин С.Н. // ПМТФ. 2008. № 2. С. 211.
- [7] Болтачев Г.Ш., Волков Н.Б., Иванов В.В., Паранин С.Н. // Перспективные материалы. 2008. № 5. С. 5.
- [8] Филоненко В.П., Хвостанцев Л.Г., Баграмов Р.Х., Трусов Л.И., Новиков В.И. // Порошковая металлургия. 1992. № 4. С. 16.
- [9] Vassen R., Stoeber D. // Powder Technol. 1992. Vol. 72. P. 223.
- [10] Zhao M., Li X., Wang Z., Song L., Xiao L., Xu B. // Nanostruct. Mater. 1992. Vol. 1. N 5. P. 379.
- [11] Yen K.Z.Y., Chaki T.K. // J. Appl. Phys. 1992. Vol. 71. N 7. P. 3164.
- [12] Yu A.B., Feng C.L., Zou R.P., Yang R.Y. // Powder Technol. 2003. Vol. 130. P. 70.
- [13] Balakrishnan A., Pizette P., Martin C.L., Joshi S.V., Saha B.P. // Acta Mater. 2010. Vol. 58. P. 802.
- [14] Болтачев Г.Ш., Волков Н.Б. // Письма в ЖТФ. 2010. Т. 36. Вып. 17. С. 96.
- [15] Cundall P.A., Strack O.D.L. // Geotechnique. 1979. Vol. 29. N 1. P. 47.
- [16] Lian J., Shima S. // Int. J. Numer. Methods Eng. 1994. Vol. 37. N 5. P. 763.
- [17] Yang R.Y., Zou R.P., Yu A.B. // Phys. Rev. E. 2000. Vol. 62. N 3. P. 3900.
- [18] Agnolin I., Roux J.-N. // Phys. Rev. E. 2007. Vol. 76. P. 061 302.
- [19] Agnolin I., Roux J.-N. // Phys. Rev. E. 2007. Vol. 76. P. 061 303.
- [20] Agnolin I., Roux J.-N. // Phys. Rev. E. 2007. Vol. 76. P. 061 304.
- [21] Gilibert F.A., Roux J.-N., Castellanos A. // Phys. Rev. E. 2007. Vol. 75. P. 011 303.
- [22] Gilibert F.A., Roux J.-N., Castellanos A. // Phys. Rev. E. 2008. Vol. 78. P. 031 305.
- [23] Luding S. // Granul. Matter. 2008. Vol. 10. P. 235.
- [24] Antony S.J., Kruyt N.P. // Phys. Rev. E. 2009. Vol. 79. P. 031 308.
- [25] Medina E., Garcia X., Urdaneta V. // Phys. Rev. E. 2010. Vol. 81. P. 022301.
- [26] Hertz H. // J. Reine Angew. Math. 1881. Bd 92. S. 156.
- [27] Cattaneo C. // Accademia dei Lincei, Rendiconti. Ser. 6. 1938. Vol. 27. P. 342, 434, 474.
- [28] Mindlin R.D. // J. Appl. Mech. (Trans ASME). 1949. Vol. 16. P. 259.
- [29] Mindlin R.D., Deresiewicz H. // J. Appl. Mech. (Trans ASME). 1953. Vol. 20. P. 327.
- [30] Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Теоретическая физика. Т. VII. М.: Наука, 1987. 248 с.
- [31] Финогенко И.А. // Соросовский образовательный журнал. 1999. № 8. С. 122.
- [32] Hamaker H.C. // Physica. 1937. Vol. 4. 10. P. 1058.
- [33] Физические величины: Справочник / А.П. Бабичев, Н.А. Бабушкина, А.М. Братковский и др. Под ред. И.С. Григорьева, Е.З. Мейлихова. М. Энергоатомиздат, 1991. 1232 с.
- [34] Büttner H., Gerlach E. // Chem. Phys. Lett. 1970. Vol. 5. P. 91.
- [35] Visser J. // Adv. Colloid Interfac. 1972. Vol. 3. N 4. P. 331.
- [36] Kumar V.S., Kumaran V. // Phys. Rev. E. 2006. Vol. 73. P. 051 305.
- [37] Rumpf H. // Agglomeration. Ed by W.A. Knepper. N.Y.: Interscience Publishers, 1962. P. 379–418.
- [38] Avery R.G., Ramsay J.D.F. // J. Colloid Inter. Sci. 1973. Vol. 42. N 3. P. 597.
- [39] Frenkel G., Blumenfeld R., Grof Z., King P.R. // Phys. Rev. E. 2008. Vol. 77. P. 041 304.
- [40] Гильберт Д., Кон-Фоссен С. Наглядная геометрия. М.: Наука, 1981. 344 с.