

УДК 538.9

**В.А. Лионо<sup>1</sup>, Е.В. Овчинников<sup>2</sup>, С.С. Секержицкий<sup>3</sup>, А.Л. Ситкевич<sup>4</sup>**<sup>1</sup>д-р физ.-мат. наук, проф., проф. каф. теоретической физики и теплотехники

Гродненского государственного университета имени Я. Купалы

<sup>2</sup>канд. техн. наук, доц., доц. каф. логистики

Гродненского государственного университета имени Я. Купалы

<sup>3</sup>канд. физ.-мат. наук, доц., доц. каф. общей и теоретической физики

Брестского государственного университета имени А.С. Пушкина

<sup>4</sup>аспирант каф. теоретической физики и теплотехники

Гродненского государственного университета имени Я. Купалы

**МАКСИМАЛЬНЫЕ ЗНАЧЕНИЯ КОЭФФИЦИЕНТОВ  
УПАКОВКИ ШАРОВ С РАЗЛИЧНЫМИ РАЗМЕРАМИ**

*В статье изучены плотнейшие упаковки шаров различных размеров, что актуально при моделировании наполненных систем с заранее заданными свойствами. Последовательно рассмотрены плотнейшие моноупаковки с учетом расположения в них как центров частиц, так и пустот двух типов. Это позволило, используя основные принципы симметрии некоторых видов кристаллических решеток, получить конкретные результаты по определению коэффициентов компактности данных систем.*

**Введение**

В настоящее время одними из основных материалов различного назначения являются композиты. Композитные вещества характеризуются различным составом, свойствами и технологическими характеристиками. У всех композитных материалов имеются одинаковые особенности, заключающиеся в следующем.

Все композиты по своему фазовому составу включают в себя непрерывное однородное вещество, называемое основой (матрицей или связующим). Это вещество обладает определенными свойствами с требуемыми численными значениями параметров. Для изменения значений этих параметров, а зачастую и приданию материалу новых свойств, в матрицу вносят частицы другого вещества, которое изменяет, модифицирует характеристики вещества основы. Эти частицы-модификаторы выполняют самые различные функции: увеличивают твердость, гибкость, прочность, износостойкость, электропроводность, теплопроводность, цвет и так далее.

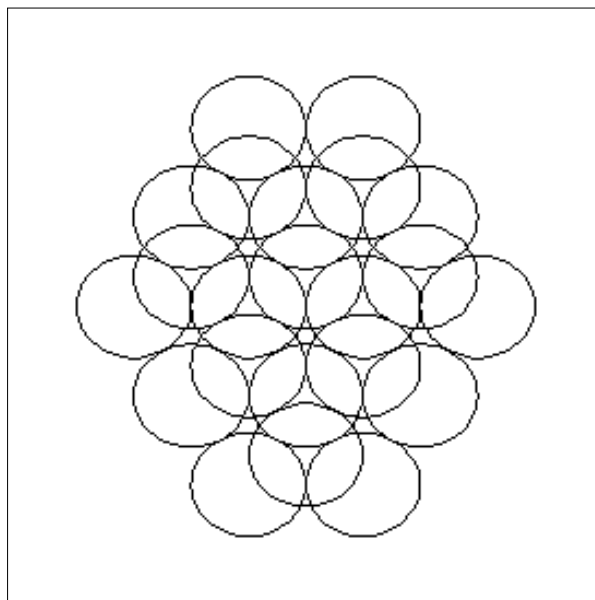
Отношение суммарного объема всех частиц наполнителя  $V_H$  к объему композита  $V_K$ ,  $K = \frac{V_H}{V_K}$  называется коэффициентом компактности, или коэффициентом напол-

нения. Как правило, значение  $K$  лежит в интервале от нескольких до десятков процентов [1]. Вещество матрицы является основной составляющей композиционного материала. Но в ряде случаев роль наполнителя становится определяющей, а вещество матрицы формирует единый каркас, соединяющий частицы наполнителя в единое целое. К веществам такого типа относятся различные абразивные материалы, продукты порошковой металлургии, топливные элементы различного назначения и др. [2].

Если частицы наполнителя-модификатора имеют небольшие размеры (менее  $10^{-4}$  м) и их объемные аналоги обладают изотропными свойствами, то с достаточной степенью приближения можно считать, что они имеют форму сфер. В этом случае оправдано использование моделей шаровых упаковок частиц.

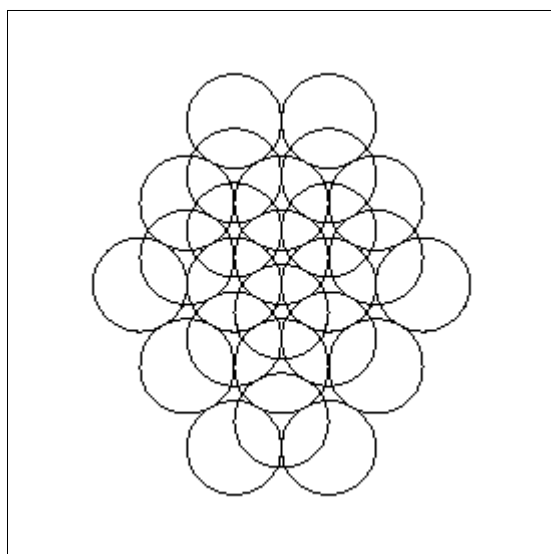
**Элементы теории плотнейших шаровых упаковок**

Плоская плотнейшая упаковка шаров построена из линейных шаровых решеток с периодом  $d$  (диаметр шара). Эти линейные решетки прилегают друг к другу по схеме, приведенной на рисунке 1.

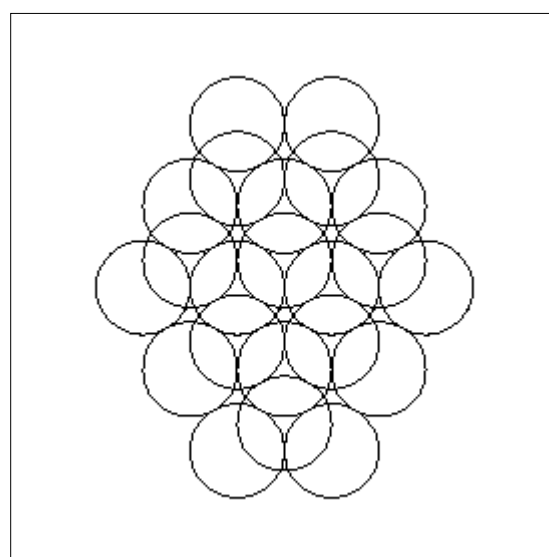


**Рисунок 1. – Плотнейшая шаровая упаковка из двух слоев.**

Шары слоя  $B$  над слоем  $A$  находятся в лунках из трех шаров слоя  $A$ . Третий слой шаров располагается в лунках из трех шаров слоя  $B$ . Но шары третьего слоя могут размещаться двумя способами: в лунках  $B$  над шарами слоя  $A$  или в лунках слоя  $B$  над лунками слоя  $A$ . Упаковка шаров первого типа называется гексагональной плотнейшей упаковкой (ГПУ). Вторая формирует кубическую плотнейшую упаковку с гранцентрированной ячейкой (ГЦК) (рисунок 2).



а)



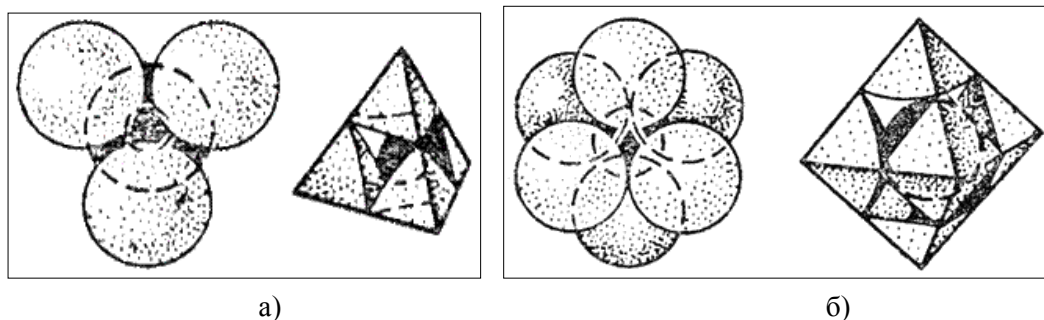
б)

а) – ГЦК, б) – ГПУ

**Рисунок 2. – Плотнейшие шаровые упаковки**

В плотнейших упаковках суммарный объем шаров меньше объемов, в которых находятся эти шаровые упаковки.

Между шарами имеются пустоты двух типов. Над тремя шарами одного слоя находится один шар другого, и над тремя шарами одного слоя размещаются три шара другого слоя. В первом случае создается тетраэдрическая, а во втором – октаэдрическая пустота (рисунок 3).



а) – тетраэдрическая, б) – октаэдрическая

**Рисунок 3. – Пустоты в шаровых упаковках**

В эти пустоты могут входить шары меньшего радиуса, которые не разрушат плотнейшую упаковку более крупных шаров. Если радиус шаров, формирующих плотнейшую упаковку, равен  $R$ , то максимальные размеры шаров, размещаемых в тетраэдрической и октаэдрической пустотах ( $R_T$  и  $R_O$  соответственно) равны:

$$R_T = R \left( \sqrt{\frac{3}{2}} - 1 \right) \approx 0,225R, \quad (1)$$

$$R_O = R (\sqrt{2} - 1) \approx 0,414R. \quad (2)$$

Координационные числа тетраэдрического и октаэдрического полиэдра соответственно равны  $K_T = 4$ ,  $K_O = 6$ .

#### **Число пустот и их размещение в плотнейших шаровых упаковках**

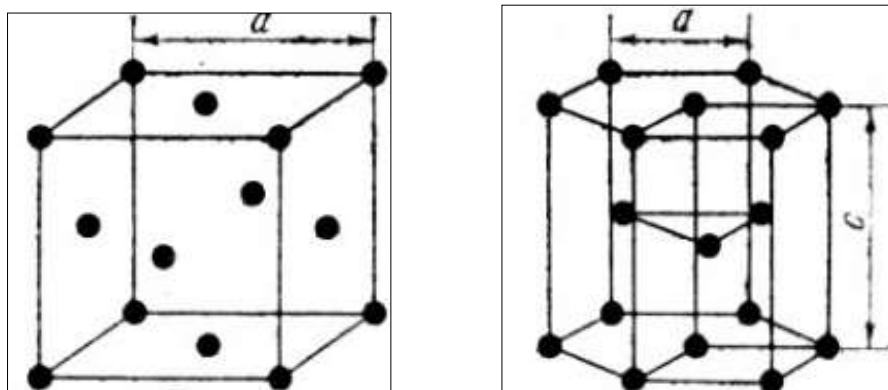
Плотнейшие упаковки шаров в кристаллах реализуются в двух типах: ГЦК и ГПУ. Ячейки этих кристаллов приведены на рисунке 4.

Координаты атомов в кристаллографической системе (в репере Бравэ) [3] следующие: ГЦК –  $\left[ 0,0,0; \left( \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0 \right); \left( \frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2} \right); \left( 0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right) \right]$ , ГПУ –  $\left[ 0,0,0; \left( \frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \frac{1}{2} \right) \right]$ .

На одну ячейку ГЦК-кристалла приходится 4 атома, для ГПУ – 2 атома. В ГПУ-системе  $C = \frac{2\sqrt{6}}{3}a$ ,  $a = 2R$ . В ГЦК  $a = 2\sqrt{2}R$ .

Отсюда следует, что коэффициент упаковки для ГЦК-решетки и ГПУ-системы равен:

$$K = \frac{\pi}{3\sqrt{2}} \approx 74,0\%. \quad (3)$$



а) б)  
 а) – гранецентрированной кубической (ГЦК),  
 б) – гексагональной плотнейшей упаковки (ГПУ)

**Рисунок 4. – Ячейки кристаллов**

Для определения числа пустот в плотнейшей шаровой упаковке рассмотрим терему.

**Теорема.** В бесконечно большой, т.е. без учета граничных условий, плотнейшей шаровой упаковке, включающей  $N$  атомов, число тетраэдрических пустот равно  $2N$ , а октаэдрических –  $N$ .

**Доказательство.** Коэффициент компактности плотнейшей шаровой упаковки равен  $K = \frac{\pi}{3\sqrt{2}}$ . Объемы тетраэдров и октаэдров, в вершинах которых находятся центры атомов, соответственно равны

$$V_T = \frac{2}{3}\sqrt{2}R^3$$

$$V_O = \frac{8}{3}\sqrt{2}R^3. \tag{4}$$

Вершины тетраэдров и октаэдров совпадают, и эти полиэдры заполняют весь объем шаровой системы без пропусков.

В системе  $N$  шаров имеется  $T$  тетраэдров и  $O$  октаэдров. Отношение объема занятого шарами, к объему, равному сумме объемов всех тетраэдров и октаэдров, определяется коэффициентами компактности. Следовательно,

$$\frac{N \frac{4}{3}\pi R^3}{T \frac{2\sqrt{2}}{3}R^3 + O \frac{8\sqrt{2}}{3}R^3} = \frac{\pi\sqrt{2}N}{T + 4O} = \frac{\pi\sqrt{2}}{6}. \tag{5}$$

Отсюда получаем:

$$T + 4O = 6N. \tag{6}$$

Это условие справедливо для любой плотнейшей упаковки шаров, в том числе и для упаковок смешанного типа: ...*ABACBCA*.... В такой упаковке одинаковые слои не могут контактировать друг с другом.

В ячейке  $F$ -типа в соответствии с ее базисом Бравэ имеются четыре гомологичные точки. Следовательно, в кристаллах с этой ячейкой Бравэ значения  $T$  и  $O$  (в усло-

вии (5)) должны быть кратны 4. Так как  $T, A$  положительные числа, то решением (5) являются  $O = N, T = 2N$ .

Теорема доказана.

### Координаты центров октаэдров и тетраэдров в ГЦК и ГПУ ячейках

Так как отношения  $\frac{T}{N}$  и  $\frac{A}{N}$  одинаковы для всех плотнейших шаровых упаковок, то в ячейке ГЦК находится 8 тетраэдрических и 4 октаэдрических пустот. В ячейке ГПУ тетраэдрических 4, октаэдрических – 2.

Координаты тетраэдрических пустот в репере Бравэ ГЦК решетки:  $\left[ \left( \frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4} \right); \left( \frac{3}{4}, \frac{3}{4}, \frac{1}{4} \right); \left( \frac{3}{4}, \frac{1}{4}, \frac{3}{4} \right); \left( \frac{1}{4}, \frac{3}{4}, \frac{3}{4} \right); \left( \frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{3}{4} \right); \left( \frac{3}{4}, \frac{3}{4}, \frac{3}{4} \right); \left( \frac{3}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4} \right); \left( \frac{1}{4}, \frac{3}{4}, \frac{1}{4} \right) \right]$ . Первые четыре точки и вторые четыре точки связаны репером Бравэ ГЦК-ячейки.

Центры октаэдрических пустот тоже связаны репером Бравэ и имеют координаты:  $\left[ \left( \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right); \left( 0, 0, \frac{1}{2} \right); \left( 0, \frac{1}{2}, 0 \right); \left( \frac{1}{2}, 0, 0 \right) \right]$ . Так как в ГПУ-ячейке имеется два атома с координатами  $\left[ 0, 0, 0; \left( \frac{1}{3}, \frac{2}{3}, \frac{1}{2} \right) \right]$ , то в ней должно быть четыре тетраэдрических и две октаэдрических пустоты. Координаты тетраэдрических пустот (в репере ГПУ-ячейки) следующие:  $\left[ \left( 0, 0, \frac{3}{8} \right); \left( 0, 0, \frac{5}{8} \right); \left( \frac{1}{2}, \frac{3}{2}, \frac{1}{8} \right); \left( \frac{1}{2}, \frac{3}{2}, \frac{7}{8} \right) \right]$ . Координаты октаэдрических пустот в ГПУ-ячейке имеют значения:  $\left[ \left( \frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \frac{1}{4} \right); \left( \frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \frac{3}{4} \right) \right]$ .

### Коэффициенты компактности при различных размерах шаров

Объемы ячеек ГПУ и ГЦК систем равны  $V_{ГЦК} = 2V_{ГПУ} = 16\sqrt{2}R^3$ . Максимальный коэффициент компактности для плотнейшей шаровой упаковки равен 74% (3). Но в тетраэдрических и октаэдрических пустотах можно разместить шары с радиусами  $R_T$  и  $R_O$ . Если заполнены все октаэдрические пустоты, то объем, занятый шарами, увеличивается на величину  $4N\pi R_O^3$ , где  $R_O = 0,414R$  – радиус основных (крупных) шаров,  $N$  – число атомов в ячейке.

Рассмотрим увеличение коэффициента компактности  $K_O$  по сравнению с упаковкой шаров одинакового размера на базе ГПУ-ячейки  $N = 2$ :

$$\Delta K_O = \frac{2 \cdot \frac{4}{3} \cdot 0,414R^3}{8\sqrt{2}R^3} \approx 5,3\% . \quad (7)$$

При заполнении только тетраэдрических пустот изменение коэффициента компактности равно:

$$\Delta K_O = \frac{4 \cdot \frac{4}{3} \pi \cdot 0,225R^3}{8\sqrt{2}R^3} \approx 1,7\% . \quad (8)$$

Следовательно, при заполнении всех пустот в плотнейшей шаровой упаковке шарами соответствующих размеров максимальный коэффициент компактности равен

$$K_{MAX} = 4,0 + 5,3 + 1,7 = 81,0\% . \quad (9)$$

В пустоты между тетраэдрическим шаром и треугольником из шаров основной структуры могут войти 4 шара с радиусом  $0,156R$ . В октаэдрах могут войти 6 шаров с радиусом  $0,260R$ . Это приведет к увеличению коэффициента компактности  $K_{MAX}$  на величину  $\Delta K_{MAX} \approx 10\%$ . Следовательно, при указанном заполнении пустот в плотнейшей шаровой упаковке максимальный коэффициент компактности приблизительно равен 90%.

Можно в пустоты вместо тетраэдрического шара включить 4 шара, образующих внутренний тетраэдр, а в его центр переместить шар с меньшим радиусом. В октаэдрические пустоты можно включить шесть шаров, образующих октаэдр с меньшим шаром. Но и в этом случае коэффициент компактности не будет превышать 90%.

Если шары не уложены в соответствии с условиями плотнейшей упаковки, то коэффициент компактности не превышает 64% [1]. Добавление в эту систему шаров с одинаковыми радиусами может увеличить коэффициент компактности не более чем на 6%.

Добиться более высокого значения коэффициента компактности можно с использованием гидростатического сжатия при условии, что шары обладают пластической деформацией.

При упаковке моноразмерных шаров при их пластической деформации возникает упаковка полиэдров Вороного [3]. Если в эту упаковку включены шары с различными пластичностями, то при сжатии возникает упаковка полиэдров Делоне [4]. Для придания механической прочности этой системе необходимо, чтобы шары после их деформации создавали прочные связи по поверхностям контакта. В противном случае необходимо наличие гомогенной фазы, которая бы играла роль склеивающей фракции.

Для частиц несферической формы, например, для стержней или пластинок, коэффициент компактности может превышать значение коэффициента для шаровых упаковок. Наибольшее значение коэффициента компактности соответствует плотнейшей упаковке текстуры из пластинчатых частиц.

### Заключение

При создании композиционных материалов, как правило, концентрация основы, т.е. связующего, значительно превышает концентрацию частиц наполнителя. Но существуют такие системы, у которых одна фаза представляет собой континуальное вещество, которое играет роль связующего. Другая фаза – совокупность частиц. Если эти частицы несут основные функциональные нагрузки, то создается вещество с максимальной концентрацией этой дискретной составляющей.

Если частицы имеют форму шара, то для моноразмерной фракции максимальное значение коэффициента упаковки равно 74%. Внесение в упаковку шаров радиуса  $R$ ,

соответствующих размерам тетраэдрических  $R_T = \left( \sqrt{\frac{3}{2}} - 1 \right) R$  и октаэдрических

$R_O = \sqrt{2} - 1 R$  пустот, увеличивает коэффициент упаковки до значений 90%. Для ГЦК и ГПУ систем приведены кристаллографические координаты центров структурных тетраэдров и октаэдров. В условиях идеальных плотнейших упаковок добавка шаров с меньшими размерами, которые могут войти в пустоты между шарами основной упа-

ковки  $\mathcal{R}_T$  и шарами, заполняющими тетраэдры  $\mathcal{R}_T$  и октаэдры  $\mathcal{R}_O$ , увеличивает коэффициент компактности примерно на 6,4% [5].

В реальных условиях получить плотнейшую упаковку в больших объемах невозможно. В этом случае  $K_{MAX} \approx 64\%$  для моноразмерных шаров. С учетом тетраэдрических и октаэдрических заполнений можно достичь  $K_{MAX} \approx 70\%$ .

Для текстур с частицами пластинчатой формы коэффициент наполнения  $K_{MAX}$  достигает 95 ÷ 98%.

#### СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Лиопо, В. А. Модельные представления о механизме модифицирования полимеров слоистыми силикатами / В. А. Лиопо [и др.] // Докл. Акад. наук Беларуси. – 2005. – Т. 49, № 6. – С. 101–105.
2. Секержицкий, С. С. Математическое моделирование гетерогенных структур наполненных систем : дис. ... канд. физ.-мат. наук : 05.13.16 / С. С. Секержицкий. – Минск, 1995. – 89 с.
3. Вайнштейн, Б. К. Современная кристаллография : в 4 т. / Б. К. Вайнштейн. - М. : Наука, 1979. – Т. 1 : Симметрия кристаллов. Методы структурной кристаллографии. – 383 с.
4. Галиулин, Р. В. Кристаллографическая карта мира / Р. В. Галиулин // Успехи физ. наук. – 2002. – Т. 172, № 2. – С. 229–233.
5. Конвей, Дж. Упаковки, шары, решетки и группы : в 2 т. / Дж. Конвей, Н. Слоэн. – М. : Мир, 1990. – 794 с.

Рукапіс паступіў у рэдакцыю 06.09.2016

#### ***Liopo V.A., Auchynnikau Y.V., Sekerzhitsky S.S., Sitkevich A.L. The Maximum Value Packing of Spheres with Different Sizes***

*The article studied the densest packing of spheres of different sizes, which is important in modeling of filled systems with predetermined properties. Densest packing successively considered, in view of their location as the particle centers and two types of cavities. This allowed using the basic principles of symmetry of certain types of crystal lattices, to obtain concrete results to determine the compactness of the coefficients of these systems.*