

УДК 666.3-1-12-127

DOI 10.52928/2070-1616-2026-55-3-119-124

**МОДЕЛИРОВАНИЕ УСЛОВИЙ СОХРАНЕНИЯ ЗАДАННОЙ ПОРИСТОСТИ
В МАТЕРИАЛАХ НА ОСНОВЕ СМЕСЕЙ АЛЮМОСИЛИКАТНЫХ ЧАСТИЦ И ВОЛОКОН**

*д-р техн. наук, доц. С.М. АЗАРОВ, канд. техн. наук, доц. А.А. ДРОБЫШ,
А.С. ЯНЕЦКАЯ, Н.И. АСТАПЧИК*

(Белорусский национальный технический университет, Минск)

Представлены результаты моделирования усадки пористых структур, получаемых спеканием тугоплавких неметаллических материалов. Рассмотрена задача формирования жесткого каркаса транспортных пор в пористых материалах на основе базальтового волокна и мелкодисперсных алюмосиликатных частиц. Предложено использование перколяционного подхода для оценки минимальной концентрации алюмосиликатных частиц-центров, ограничивающих усадку. Порог перколяции определяется с помощью математической модели, основанной на матричном представлении аппарата теории графов. Показано, что применение дискретных математических моделей позволяет прогнозировать структурную устойчивость каркаса при сохранении пористости более 50%.

Ключевые слова: базальтовое волокно, пористость, перколяционный кластер, усадка, матрица смежности, порог протекания.

Введение. Актуальность исследования обусловлена необходимостью разработки эффективных и экономичных способов очистки сжимаемых сред, обеспечивающих соблюдение экологических норм и повышение производительности процессов фильтрации. Пористые материалы на основе алюмосиликатных порошков (например, отходов фарфорового производства) и тугоплавких базальтовых волокон позволяют создавать фильтры с заданными характеристиками. Такие материалы востребованы в химическом машиностроении, медицине, пищевой промышленности и водоочистке [1].

Спецификой формирования пористых каркасов является микрометрический диаметр базальтовых волокон (≤ 10 мкм) и жидкофазный механизм их спекания в диапазоне температур 1000–1200 °С. Данные условия провоцируют значительную объемную усадку образцов, что препятствует сохранению открытой пористости на уровне, необходимом для транспортных пор (более 50%). Для стабилизации структуры и ограничения усадки необходимо введение тугоплавких центров, формирующих пространственный скелет. В качестве таких центров предложено использовать более тугоплавкие алюмосиликатные частицы размером 2–3 диаметра волокна [2; 3]. Сложность практической реализации заключается в определении минимально необходимой доли частиц, ограничивающих усадку, при которой формируется непрерывный каркас, соединяющий противоположные границы образца. В условиях случайного распределения компонентов данная задача эффективно решается в рамках теории перколяции (протекания) [4; 5]. Перколяция изучает формирование связанных структур (кластеров), и момент возникновения сквозного кластера (порог перколяции) интерпретируется в данной работе как момент сохранения геометрической формы и заданной пористости материала при спекании.

Целью исследования является анализ критических условий сохранения пористости в смесях алюмосиликатных частицах и базальтового волокна путем построения графовых моделей и расчета перколяционных характеристик системы.

Основная часть. Задача сводится к оценке порога перколяции (p_c) – концентрации, при которой частицы-центры образуют непрерывный кластер, соединяющий противоположные границы образца. Ниже p_c – усадка не контролируется, выше p_c – каркас фиксирует геометрию пор. Для формализации задачи рассмотрим двумерную модель упаковки частиц. Представим структуру материала в виде квадратной решетки. Узлы решетки моделируют локальные области материала. Узел считается «открытым» (1), если в данной локальной области доминирует алюмосиликатная частица (частица-центр, ограничивающая усадку), и «закрытым» (0) – если область занята только волокнами, склонными к усадке. В качестве простейшего примера для демонстрации метода рассмотрим квадратную решетку 4 узла, 4 связи. Графическое изображение, на котором представлены различные комбинации открытых и закрытых узлов, показано на рисунках 1–5.

Общее число возможных конфигураций для квадратной решетки, состоящей из 4 узлов, каждый из которых может находиться в одном из двух состояний (открыт или закрыт), определяется по формуле

$$N = p^n, \quad (1)$$

где $p = 2$ – число возможных состояний для каждого узла; $n = 4$ – количество узлов в решетке.

Таким образом, общее число конфигураций:

$$N = 2^4.$$

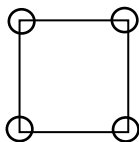


Рисунок 1. – Квадратная решетка с четырьмя закрытыми узлами

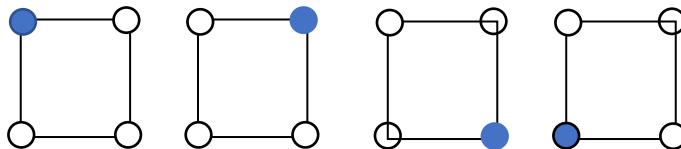


Рисунок 2. – Комбинация из 1 открытого и 3 закрытых узлов

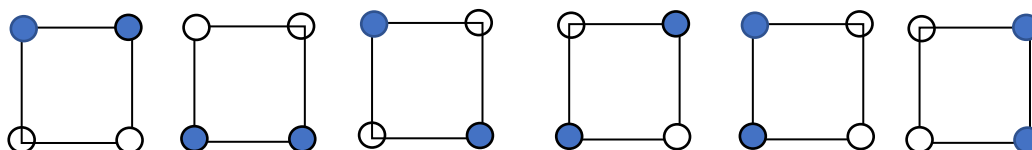


Рисунок 3. – Комбинация из 2 открытых и 2 закрытых узлов

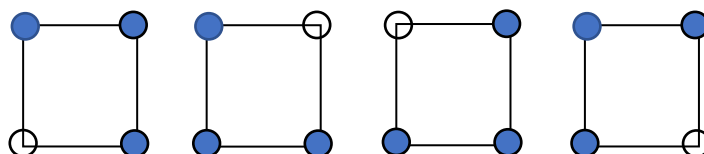


Рисунок 4. – Комбинация из 3 открытых узлов и 1 закрытого

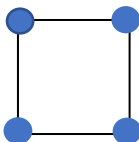


Рисунок 5. – Квадратная решетка с четырьмя открытыми узлами

Перколяция в данной модели реализуется при наличии непрерывного пути через открытые узлы, соединяющего противоположные границы решетки. Для анализа порога перколяции рассмотрим количество благоприятных исходов для различного числа открытых узлов.

Используем формулу сочетаний для определения числа способов выбора m открытых узлов из n :

$$C_n^m = \frac{n!}{m!(n-m)!}. \quad (2)$$

Расчеты:

Для $m = 2$: $C_4^2 = 6$.

Из этих 6 комбинаций только 4 обеспечивают наличие пути (две комбинации, где открытые узлы расположены диагонально, не удовлетворяют условию перколяции).

Для $m = 3$: $C_4^3 = 4$.

Все 4 комбинации обеспечивают наличие пути.

Для $m = 4$: $C_4^4 = 1$.

Единственный случай, когда все узлы открыты.

Суммарное число благоприятных исходов: $4 + 4 + 1 = 9$.

Порог перколяции p_c определяется как отношение числа благоприятных исходов к общему числу конфигураций для заданного числа открытых узлов. Рассчитаем вероятность для каждого случая:

Для $m = 2$: $P(A) = \frac{2}{4} = 0.5$.

Для $m = 3$: $P(A) = \frac{3}{4} = 0.75$.

Для $m = 4$: $P(A) = \frac{4}{4} = 1$.

Для оценки порога перколяции в терминах доли открытых узлов:

При $m = 2$: $p_c \approx 0.5$.

При $m = 3$: $p_c \approx 0.75$.

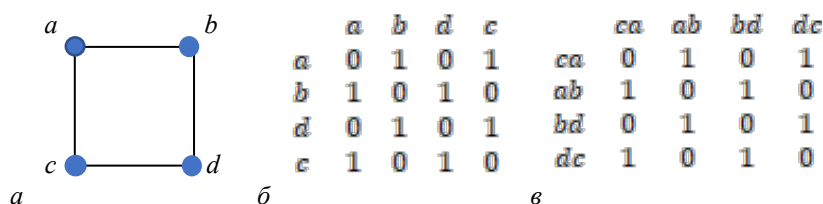
При $m = 4$: $p_c = 1$.

С увеличением числа узлов в решетке порог перколяции стремится к единице, что соответствует физическому смыслу задачи: для возникновения сквозного пути требуется все большая доля открытых узлов.

Математическая модель процесса основывается на матричном представлении, где в двумерном случае системе соответствует бинарная матрица состояний из комбинаций открытых (1) и закрытых (0) элементов. На примере анализа фрагмента матрицы размером 2x2, представленного на рисунке 7, видно, что каждая клетка заполняется с вероятностью p (параметр перколяции), находящейся в диапазоне $0 \leq p \leq 1$. Для определения состояния каждой ячейки генерируется случайное число, и если оно оказывается меньше p , клетка становится «пустой», формируя структуру системы. В данной конфигурации анализ пути выявил наличие сквозного маршрута от верхней строки к нижней через координаты $(1,1) \rightarrow (1,2) \rightarrow (2,2)$, что непосредственно свидетельствует о возникновении явления перколяции. Фрагмент матричного анализа, указывающий на наличие сквозного маршрута через активные центры:

$$A \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 0 & 0 \end{pmatrix} \rightarrow A \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 0 \end{pmatrix} \rightarrow A \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ 0 & 0 \end{pmatrix} \rightarrow A \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}. \quad (3)$$

Для быстрого анализа связей между вершинами и ребрами необходимо построить матрицу смежности вершин, в нашем случае узлов, и матрицу смежности ребер, каждая строка и столбец которой сопоставлены определенной вершине и ребру графа. Матрица смежности вершин фиксирует связи вершина–вершина, а матрица смежности ребер показывает связь вершина–ребро. Рассматривая квадратную решетку как неориентированный граф, для построения матриц смежности вершин и смежности ребер требуется симметричная матрица M (рисунок 6). В задачах перколяции такой подход позволяет эффективно определить связность между узлами и ребрами и отсеивать комбинации, которые не приводят к перколяции.



а – неориентированный граф; б – матрица смежности вершин;
в – матрица смежности ребер

Рисунок 6. – Построение матриц смежности вершин и ребер неориентированного графа

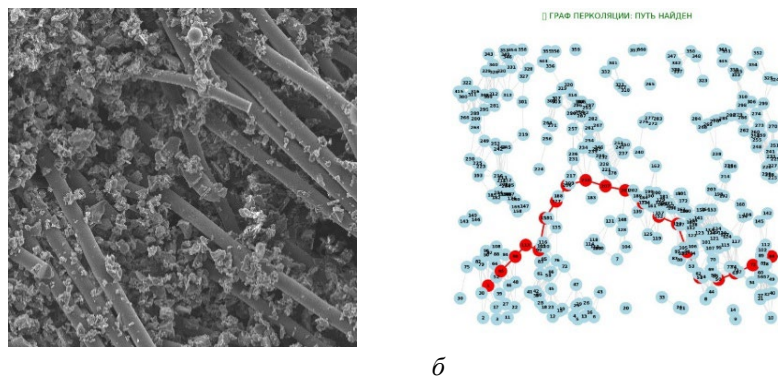
$$M = \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 1 & 0 \end{pmatrix}. \quad (4)$$

Визуализация графа по матрице смежности позволяет качественно определить момент образования перколяционного кластера – непрерывной цепи, соединяющей противоположные края образца. На рисунке 7 представлена структура пористого материала на основе смесей алюмосиликатных частиц и базальтового волокна в сравнении с двумерным модельным аналогом порога перколяции с вероятностью 0,51. Видно, что полученное двумерное модельное представление в определенной степени соответствует трехмерной структуре пористого материала. Видимое соответствие подтверждает, что двумерная решеточная модель адекватно отражает топологию связей в реальном композите.

Из шихты на основе алюмосиликатных частиц размером 30–60 мкм и рубленого базальтового волокна с добавлением пластификатора и порообразователя прессовали при давлении 20 МПа на децимальном прессе партии экспериментальных образцов в виде цилиндров диаметром 17 мм и высотой 17 мм. Полученные образцы спекали в воздушной атмосфере. Соотношения ингредиентов в шихте и режимы спекания представлены в таблице 1. Соотношения ингредиентов и режимы смешивания подбирались таким образом, чтобы гарантировать создание структур с равномерным распределением алюмосиликатных частиц в объеме шихты.

Структура всех представленных образцов исследовалась на сканирующем электронном микроскопе высокого разрешения «Mira» фирмы «Tescan» (Чехия). Микроскоп оснащен детекторами вторичных электронов SE и обратно отраженных электронов BSE, которые позволяют проводить анализ образцов в двух режимах. При съемке образцов в режиме вторичных электронов (SE) контраст на изображении создается за счет отраже-

ния электронного пучка от поверхности образца. В случае исследования при помощи детектора обратно отраженных электронов (BSE) контраст на картинке создается за счет разности «усредненных» атомных номеров.



а – изображение поверхности пористого материала;
б – модель с выделенной траекторией перколяции

Рисунок 7. – Сравнение трехмерной структуры пористого материала и двумерного модельного аналога

Таблица 1. – Характеристика исследуемых образцов

№ образца	Содержание ингредиентов, % масс	Температура спекания, °С
1	Алюмосиликатные частицы – 15, базальтовое волокно – 70, поробразователь – 10, пластификатор – 5	1000
2	Алюмосиликатные частицы – 15, базальтовое волокно – 70, поробразователь – 10, пластификатор – 5	1150
3	Алюмосиликатные частицы – 30, базальтовое волокно – 50, поробразователь – 15, пластификатор – 5	1000
4	Алюмосиликатные частицы – 30, базальтовое волокно – 50, поробразователь – 15, пластификатор – 5	1150
5	Алюмосиликатные частицы – 40, волокно – 40, поробразователь – 15, пластификатор – 5	1000
6	Алюмосиликатные частицы – 40, волокно – 40, поробразователь – 15, пластификатор – 5	1150

Спекание в диапазоне 1100–1150 °С на воздухе приводит к выгоранию органических поробразователя и пластификатора, уплотнению образца и, как следствие, усадке и изменению удельного веса (таблица 2).

Все образцы уменьшились в размерах (диаметр ~14–15 мм против ~18 мм, высота ~12–15 мм против ~17 мм). Наблюдается зависимость максимальных усадок (~59%) у группы с 25% поробразователя и пластификатора. У группы с меньшим содержанием (20%) усадка меньше (~51–54%). На основе представленных в таблице 2 данных проведен сравнительный анализ влияния процентного содержания алюмосиликатных частиц на свойства образцов. Ключевыми характеристиками являются удельный вес (плотность) и усадка после спекания при 1100–1150 °С. В таблице 3 представлены средние данные по группам образцов.

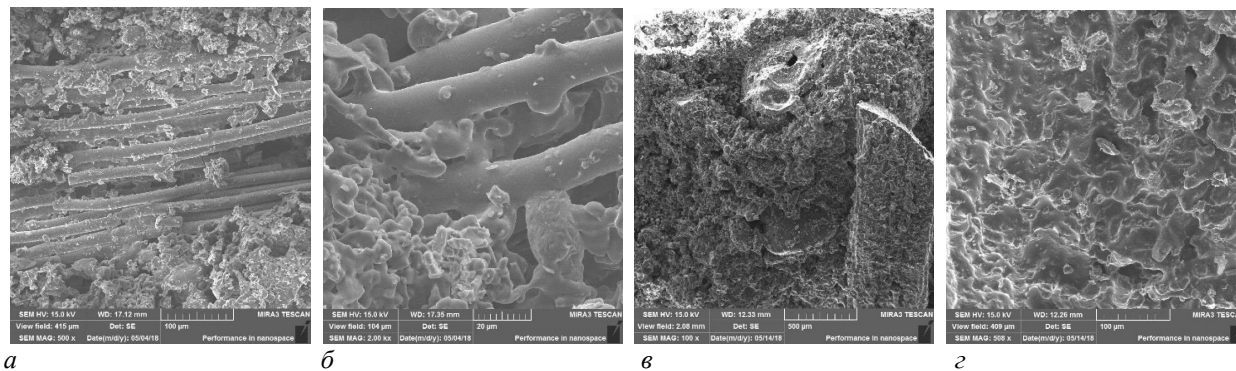
Таблица 2. – Средние значения усадки и удельного веса до и после спекания

№ образца	Порообразователь + пластификатор, %	Уд. вес, г/см ³		Усадка, %
		до	досле	
1	25	0,601	1,35	56,9
2	25	0,615	1,40	59,0
3	20	0,756	1,48	51,4
4	20	0,764	1,52	54,4
5	20	0,853	1,67	41,2
6	20	0,860	1,72	44,8

Таблица 3. – Средние данные по группам образцов

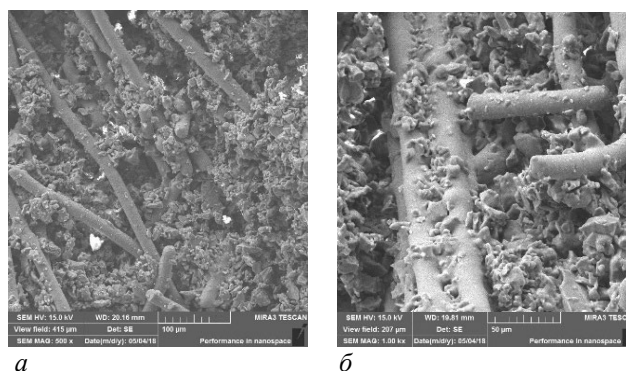
Группа	Содержание алюмооксидных частиц, %	Средняя плотность после спекания, г/см ³	Средняя усадка
Обр. 1, 2	15	1,37	0,58
Обр. 3, 4	30	1,50	0,53
Обр. 5, 6	40	1,69	0,42

На рисунках 8–10 представлены снимки структуры образцов с маркировками № 1 – № 6 (см. таблицу 1). В образцах присутствует кристаллическая и аморфная фазы. Аморфная фаза представляет собой частично расплавленное базальтовое волокно, которое служит связкой между алюмосиликатными частицами. Увеличение температуры спекания на 150 °С (с 1000 °С до 1150 °С) несколько увеличило количество расплавленных базальтовых волокон. Видно, что увеличение доли тугоплавких частиц с 15% до 40% снижает усадку с ~58% до ~42%. При 40% усадка минимальна, пористость сохраняется выше 50% (расчет: плотность после спекания 1,69 г/см³ при теоретической плотности ~2,5–2,7 г/см³ дает пористость ~35–37%, что несколько ниже заявленных 50%).



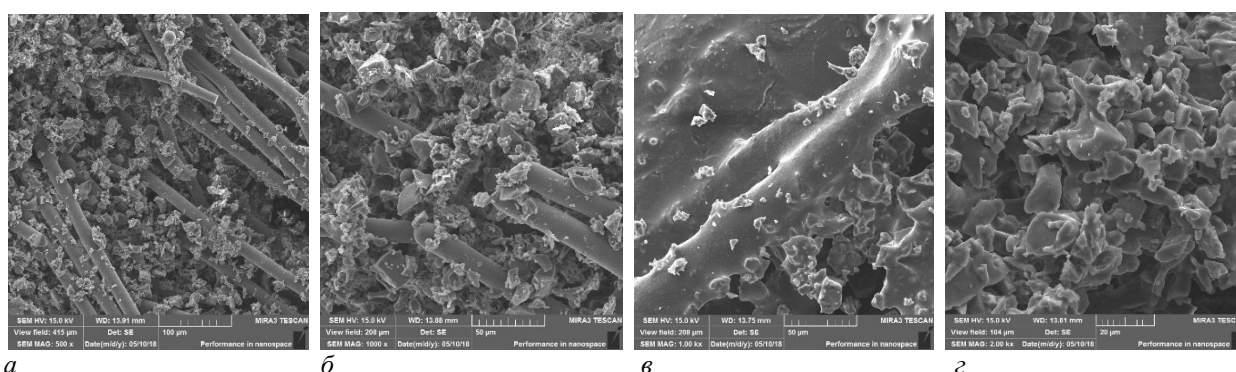
a – $\times 500$; *б* – $\times 2000$ – спекание 1000 °С; *в* – $\times 100$; *г* – $\times 500$ – спекание 1150 °С

Рисунок 8. – Морфология поверхности образцов № 1, 2



a – $\times 500$; *б* – $\times 1000$ – спекание 1000 °С;

Рисунок 9. – Морфология поверхности образца № 3



a – $\times 500$; *б* – $\times 1000$ – спекание 1000 °С; *в* – $\times 1000$; *г* – $\times 2000$ – спекание 1150 °С

Рисунок 10. – Морфология поверхности образцов № 4

В образцах, полученных спеканием при 1150 °С, доминирует аморфная фаза. Кристаллические частицы полностью «затянуты» аморфной составляющей, образуя единую сплошную матрицу. Благодаря этому количество связок (контактов) между частицами увеличилось. Как показало проведенное исследование, температура спекания оказывает существенное влияние на структуру материала.

В контексте решаемой задачи порог перколяции p_c соответствует минимальной объемной доле тугоплавких алюмосиликатных частиц, при которой в процессе спекания волокон формируется жесткий несжимаемый скелет. Ниже этого порога волокна стягиваются силами поверхностного натяжения жидкой фазы, и образец теряет форму и пористость. Выше порога – частицы упираются друг в друга, образуя пространственный каркас, фиксирующий геометрию пор. Условие задачи подразумевает, что размер алюмосиликатных частиц в 2–3 раза превышает диаметр волокна. В модели это отражается на топологии связей: частица взаимодействует с окружением как локальный «жесткий» узел, блокирующий усадку в соседних ячейках решетки. Несмотря на трехмерный характер реальных материалов, анализ двумерных сечений и модельных решеток позволяет получить качественную оценку наблюдаемых тенденций. Для осуществления количественного прогнозирования требуется масштабирование модели на объемную (3D) решетку с учетом реальной функции распределения частиц по размерам и координатных чисел. При этом фундаментальный принцип, продемонстрированный в данной работе, – существование критической концентрации структурообразующих центров – сохраняет свою справедливость.

Заключение. В рамках исследования решена задача моделирования условий ограничения усадки в пористых материалах на основе смесей алюмосиликатных частиц и базальтового волокна. В качестве адекватного инструмента для описания формирования жесткого каркаса обоснован перколяционный подход. Порог протекания интерпретируется как критическая минимальная концентрация тугоплавких частиц, при которой процесс усадки при спекании становится контролируемым. Для верификации модели разработана двумерная решеточная аппроксимация трехмерной системы. На малых решетках ключевое свойство процесса проявляется наглядно – при доле «открытых» узлов свыше 0,5 вероятность возникновения связанного кластера резко возрастает. Предсказания модели получили экспериментальное подтверждение. Установлена зависимость линейной усадки от объемного содержания алюмосиликатных частиц – увеличение их доли с 15% до 40% приводит к снижению усадки с 58% до 42%. Данные микроструктурного анализа (SEM) выявили формирование непрерывного кристаллического каркаса именно при 40%-ном содержании частиц, что полностью соответствует теоретическим предсказаниям. Вместе с тем установлено, что для сохранения пористости свыше 50% одного лишь формирования жесткого каркаса недостаточно. При достижении пороговой концентрации в 40%, останавливающей усадку, итоговая плотность спеченного образца достигает 1,69 г/см³, что соответствует конечной пористости около 35%.

ЛИТЕРАТУРА

1. Модифицирование поверхности высокопористых керамических материалов / В.Н. Анциферов, Е.В. Матыгуллина, С.Е. Порозова и др. // Огнеупоры и техническая керамика. – 2004. – № 8. – С. 2–4.
1. Влияние циклических термических нагрузок на структуру и свойства керамических материалов различного фазового состава / Р.Ю. Попов, Е.М. Дятлова, О.А. Сергиевич и др. // Стекло и керамика. – 2020. – № 4-5. – С. 14–21.
2. Исследование механизмов формирования жесткой системы микрофильтрационных транспортных пор при спекании базальтовых волокон / С.М. Азаров, Е.Е. Петюшик, И.В. Фомихина и др. / Современные методы и технологии создания и обработки материалов: сб. науч. тр. В 2 кн. / редкол.: В.Г. Залесский (гл. ред.) и др. – Минск: ФТИ НАН Беларуси, 2024. – Кн. 1: Материаловедение. – С. 6–13.
3. Тарасевич Ю.Ю. Перколяция: теория, приложения, алгоритмы. – М.: УРСС, 2002. – 112 с.
4. Stauffer D., Aharony A. Introduction to Percolation Theory. – London: Taylor & Francis, 1994. – 192 p.

Поступила 22.05.2026

MODELING OF CONDITIONS FOR MAINTAINING THE SPECIFIED POROSITY IN MATERIALS BASED ON MIXTURES OF ALUMINOSILICATE PARTICLES AND FIBERS

S. AZARAV, A. DROBYSH, A. YANETSKAYA, N. ASTAPCHIK
(Belarusian National Technical University, Minsk)

The article presents the results of modeling the shrinkage of porous structures obtained by sintering refractory non-metallic materials. The problem of forming a rigid framework of transport pores in porous materials based on basalt fibers and fine-grained aluminosilicate particles is considered. The use of a percolation approach is proposed to estimate the minimum concentration of aluminosilicate particle centers that limit shrinkage. The percolation threshold is determined using a mathematical model based on the matrix representation of graph theory apparatus. It is shown that the application of discrete mathematical models allows predicting the structural stability of the framework while maintaining porosity of more than 50%.

Keywords: basalt fiber, porosity, percolation cluster, shrinkage, adjacency matrix, percolation threshold.