

**МОДЕЛИРОВАНИЕ УСЛОВИЙ ОГРАНИЧЕНИЯ УСАДКИ
ПРИ ФОРМИРОВАНИИ ЖЕСТКОЙ СИСТЕМЫ ТРАНСПОРТНЫХ ПОР
В ПРОЦЕССЕ СПЕКАНИЯ ВОЛОКОН ИЗ Е-СТЕКЛА**

*д-р техн. наук, доц. С.М. АЗАРОВ, канд. техн. наук, доц. А.А. ДРОБЫШ,
Е.И. МИХАСИК, А.С. ЯНЕЦКАЯ
(Белорусский национальный технический университет, Минск)*

Приведены результаты исследований по моделированию величины усадки структур из тугоплавких неметаллических материалов с жесткой системой транспортных пор, сформированных спеканием волокон Е-стекла. На основании анализа расчетных характеристик и экспериментальных результатов показано, что в качестве приближенной модели для оценки усадки можно выбрать перколяционный подход для комбинации двух сред: среды в виде центров, ограничивающих усадку и формирующих пространственный скелет и среды в виде жесткой системы транспортных пор.

Ключевые слова: Е-стекло, волокно, свойства материала, структура, перколяционный кластер.

Введение. Пористые керамические материалы широко применяются для фильтрации во многих отраслях промышленности: химическом машиностроении, медицине, производстве продуктов питания, очистке воды и т.д. При этом материалы с жесткой системой транспортных пор, сформированной спеканием волокон Е-стекла, могут применяться в системах каталитического крекинга и очистки горячих газов, теплоизоляции элементов конструкций авиакосмической техники и т.д. Интерес к использованию Е-стекла основан на возможности формирования пористой волокнистой матрицы, обладающей высокой воздухопроницаемостью и меньшей на 250–350 °С по сравнению с базальтовыми волокнами температурой спекания, что делает такие материалы экономически привлекательными [1; 2].

В тоже время, как показывают эксперименты, пористые материалы из волокон Е-стекла характеризуются узким интервалом температур спекания. При 720 °С контактообразование не наблюдается, а при 780 °С происходит полное расплавление материала.

Микрометрический диаметр волокон Е-стекла (≤ 10 мкм) и жидкофазный механизм их спекания в диапазоне 730–770 °С являются причиной большой объемной усадки получаемых образцов. Значит, для высокотемпературного формирования из рассматриваемых волокон материала с жесткой системой транспортных пор при сохранении пористости и прочности необходимо создание центров, формирующих пространственный скелет и ограничивающих усадку. При этом важную роль в разработке технологических приемов получения пористых материалов из-за большого числа технологических факторов играет моделирование условий ограничения усадки, направленных на сохранение пористости на уровне более 50% и прочности свыше 15 МПа.

Целью данной работы является моделирование условий ограничения усадки при формировании жесткой системы транспортных пор в процессе спекания волокон Е-стекла.

Основная часть. Одним из способов создания центров является использование в качестве исходного материала гранул, представляющих собой мелкодисперсные частицы оксида кремния (ядра), окруженные оболочкой из рубленых волокон Е-стекла. При спекании такой композиции мелкодисперсные частицы оксида кремния SiO_2 из-за большой разницы в температурах плавления [3; 4] будут создавать условия ограничения усадки, а волокна Е-стекла за счет жидкофазного спекания формировать жесткую систему транспортных пор. Сложность создания высокопористых материалов заключается в определении минимального количества гранул, позволяющих сформировать заданную конструкцию. Поэтому задачу можно сформулировать следующим образом: при какой доле центров (при случайном их расположении) возникает цепочка, способная соединить противоположные стороны образца. При такой постановке одним из методов исследования по изучению пористых материалов является теория перколяции. Перколяция (percolation – протекание) изучает образование связанных объектов, называемых кластерами [5; 6]. Если кластер заполняет всю систему, его называют перколяционным. Порог перколяции – минимальная концентрация кластеров, при которой образец сохраняет форму.

Моделирование осуществляется путем заполнения квадратной решетки неперекрывающимися объектами. Такие исследования проводились в работах [7–9]. Данную систему можно рассматривать как модель пористой среды, где усадка определяется значением порога перколяции центров ограничения усадки, т.е. гранул с ядром из оксида кремния, окруженных оболочкой из хаотически расположенных волокон Е-стекла.

Для построения модели рассмотрим куб. Перколяционным кластером будем считать цепочку гранул, замыкающую две противоположенные стороны куба. Необходимо математически определить, при какой доле гранул куб распадется. Гранулы в виде сфер с ядром радиуса r и оболочкой из хаотически расположенных волокон радиуса d случайным образом упакованы в куб с линейным размером L .

Для расчетов использовали базовое понятие: матрица A – $n \times n$. Если элемент матрицы $a_{ij} = 1$, то данный узел решетки содержит гранулу; если $a_{ij} = 0$ – узел решетки содержит пору. Узлы заполняются с вероятностью p (параметр перколяции), где $0 \leq p \leq 1$. Для каждого узла генерируется случайное число (рандомное). Если оно меньше p , узел становится «пустым», т.е. не содержит гранулу.

Использовали следующий алгоритм генерации матрицы: создать случайную матрицу A размером $n \times n$ с элементами 0 или 1 согласно заданной вероятности p . Для этого проводили поиск связанных компонентов из «пустых» узлов. Если существует путь от любого «пустого» узла в верхней строке к любому «пустому» узлу в нижней строке, это значит, что гранул (центров ограничения усадки) недостаточно для формирования перколяционного кластера. В предложенном алгоритме каждый узел может иметь два состояния: 1 – узел является центром ограничения усадки; 0 – узел усадку не ограничивает.

Рассмотрим вариант реализации алгоритма на плоскости для матрицы A 3×3 . Тогда она имеет вид:

$$A = \begin{pmatrix} a_{1,1} & a_{1,2} & a_{1,3} \\ a_{2,1} & a_{2,2} & a_{2,3} \\ a_{3,1} & a_{3,2} & a_{3,3} \end{pmatrix},$$

и один из вариантов реализации может быть представлен как матрица вида

$$A = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 1 \\ 1 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 1 \end{pmatrix}.$$

Нужно определить, существует ли связный путь «пустых» узлов от верхней строки 1,1; 1,2; 1,3 до нижней строки 3,1; 3,2; 3,3. Начинали с узлов верхней строки и искали соединяющие пути до узлов нижней. Если такой путь существует, то система не содержит достаточное количество центров ограничения усадки. Начинаем с узлов 1,1 и 1,3, содержащих центры ограничения усадки. Узел 1,1 соединен с узлом 2,1. Узел 2,1 соединен с узлом 3,1 («пустым») и 2,2 (содержит центр ограничения усадки). Узел 2,2 соединен с 3,2 (содержит центр ограничения усадки). Таким образом, есть путь $(1,1) \rightarrow (2,1) \rightarrow (2,2) \rightarrow (3,2)$, ограничивающий усадку. Результат реализации алгоритма на языке программирования Python созданием случайной решетки на плоскости при заданной вероятности $p = 0,5$ приведен на рисунке 1.

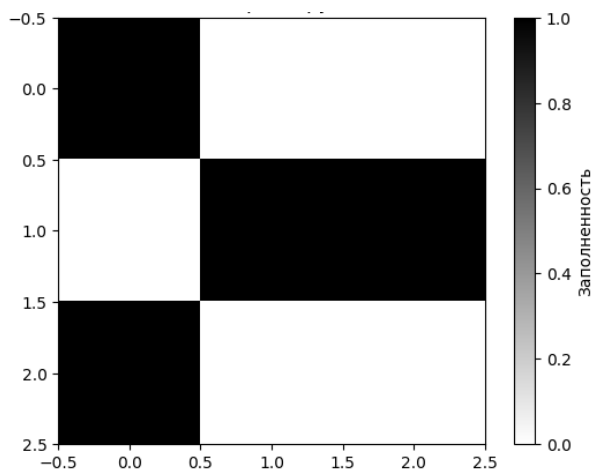


Рисунок 1. – Реализация случайной решетки 3×3 на плоскости при вероятности $p = 0,5$

Видно, что при таком уровне вероятности центров ограничения усадки достаточно для создания связной системы, которая позволит материалу сохранить определенный уровень пористости при термообработке.

На рисунке 2 представлен вариант реализации в трехмерном пространстве матрицы $3 \times 3 \times 3$ случайной решетки при вероятности $p = 0,5$.

Реализация алгоритма на языке программирования Python позволяет определить, гарантирует ли матрица $3 \times 3 \times 3$ при заданном уровне вероятности $p = 0,5$ наличие связной системы центров ограничения усадки в трехмерном пространстве. Визуализация результатов расчета, представленная на рисунке 2, указывает на отсутствие такой гарантии.

В случае моделирования условий ограничения усадки при формировании жесткой системы транспортных пор в процессе спекания волокон из Е-стекла две сферы принадлежат одному кластеру, если их оболочки пересекаются.

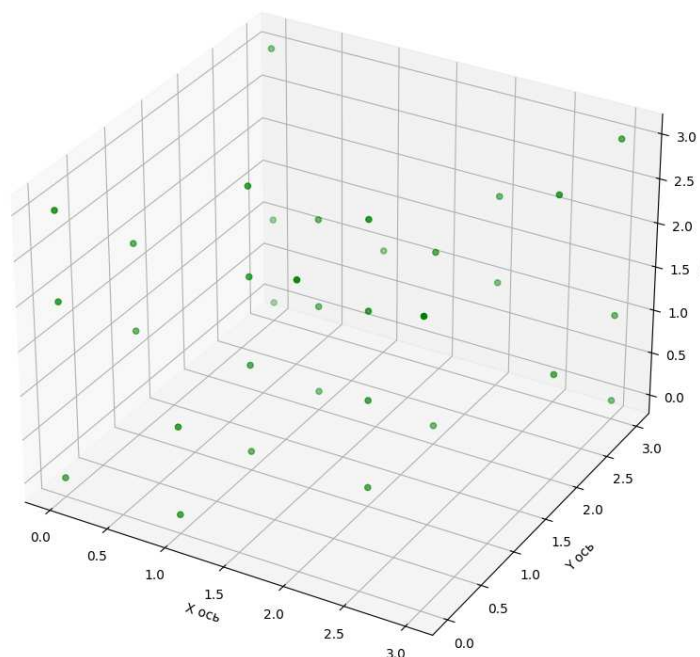


Рисунок 2. – Реализация случайной решетки в трехмерном пространстве при вероятности $p = 0,5$

Очевидно, что вероятность возникновения связи между сферами пропорциональна объему перекрытий их оболочек. Для нас представляет интерес в технологическом плане зависимость вероятности порога, гарантирующего наличие связной системы центров, ограничивающих усадку, от соотношения h радиусов оболочки и ядра центра d/r . Расчеты показывают, что вероятность связи увеличивается при увеличении доли упаковки центров в кубе, причем чем тоньше величина оболочки – вплоть до критического значения $h = 0,2$, тем значения вероятностей связей больше [10]. В то же время логично предположить, что при постоянном количестве центров меньшим значений, гарантирующих наличие связной системы, увеличение радиуса оболочки повысит вероятность создания перколяционного кластера.

Реализация случайной решетки $3 \times 3 \times 3$ для постоянного числа центров, имеющих радиус оболочки $d = 3r$, представлена на рисунке 3. Видно, что при вероятности $p = 0,5$ в данном варианте возникает перколяционный кластер из центров ограничения усадки при формировании жесткой системы транспортных пор с сохранением пористости и прочности.

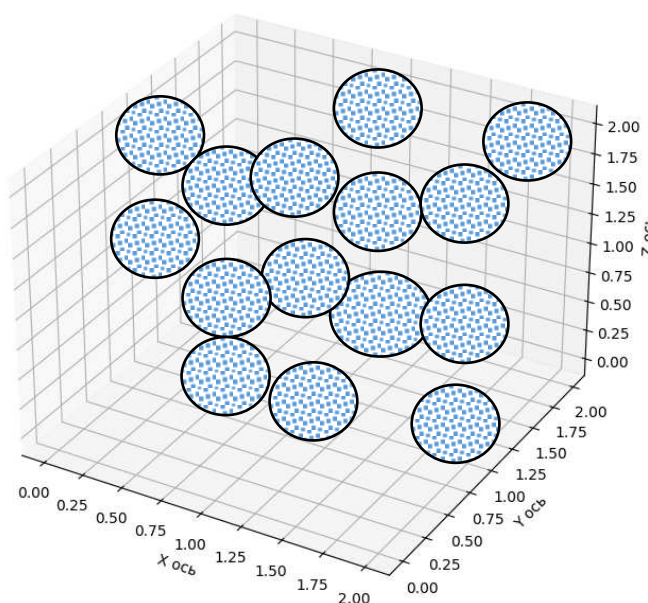


Рисунок 3. – Реализация случайной решетки в трехмерном пространстве при постоянном количестве центров ограничения усадки и величине оболочки $d = 3r$

Материал и методика исследований. Для подтверждения полученных модельных представлений проводили следующий эксперимент. Из гранул, сформированных из оксида кремния (ядро) размером 60–100 мкм и оболочки из рубленого волокна Е-стекла с добавлением пластификатора и порообразователя, прессовали на децимальном прессе экспериментальные образцы в виде цилиндров диаметром 17 мм и высотой 17 мм. Гранулы формировали с различным содержанием пластификатора. Полученные образцы спекали в воздушной атмосфере. Соотношение компонентов шихты и режимы спекания представлены в таблице. Режимы гранулирования подбирали таким образом, чтобы гарантировать создание структур, содержащих ядро и оболочку. Технологически установлено, что 10% оксида кремния в исходной шихте достаточно для формирования 100% гранул, содержащих в центре ядро. При 5% оксида кремния ядро содержат лишь 75% гранул. При 15% оксида кремния в шихте ядро содержат 80% гранул, при этом наблюдаются скопления частиц оксида кремния, хаотически расположенные вне гранул. При этом содержание 10% частиц оксида кремния в шихте позволяет получать материал с 50%-й пористостью, что оценочно соответствует заполнению пространства гранулами с вероятностью $p = 0,5$. Пористость образцов измерялась гидростатическим взвешиванием по ГОСТ 26450.1-85. Величина усадки рассчитывалась по формуле

$$\vartheta = \frac{V_0 - V_1}{V_0},$$

где V_0 и V_1 – объем образца до и после спекания соответственно.

Таблица. – Состав шихты и характеристики пористых спеченных образцов

№ серии	Содержание компонентов в шихте, % мас.	Объемная усадка/ пористость, %; температура спекания, °С					
1	Оксид кремния – 5 Волокно – 45 Порообразователь – 25 Пластификатор – 25	730	8,9 / 39	750	10,1 / 37	770	36,4 / 29
2	Оксид кремния – 10 Волокно – 45 Порообразователь – 25 Пластификатор – 20		6,9 / 53		8,4 / 50		30,3 / 31
3	Оксид кремния – 15 Волокно – 45 Порообразователь – 25 Пластификатор – 15		8,6 / 61		8,9 / 59		32,8 / 51

Обсуждение результатов исследований. Из представленных результатов следует, что усадка минимальна при спекании шихты 2, но пористость остается в диапазоне 50%, что подтверждают расчетные оценки на основе построения случайных решеток перколяции. Характерно, что усадка монотонно уменьшается с понижением температуры спекания. Если считать гранулы идеальными сферами, имеющими в центре ядро и 50–70% пористую оболочку из волокна Е-стекла, то из простых геометрических соотношений величина h уменьшается с 1,659 (серия 1) до 1,25 (серия 3). При этом увеличение объемного содержания пластификатора для образцов серии № 1 по сравнению с образцами серий № 2 и № 3 не приводит к росту пористости.

В работе [10] получена зависимость вероятности возникновения связи между сферами от доли заполнения ими объема для различных значений толщины оболочки. Установлено, что вероятность связи между сферами растет с увеличением плотности упаковки, причем чем тоньше толщина оболочки (уменьшение величины h), тем больше значения вероятности связи. Следовательно, возрастает вероятность того, что они принадлежат одному кластеру и создают условия уменьшения усадки.

В нашем случае, при использовании вместо сфер предлагаемых гранул, вероятность связи между ними и создание перколяционного кластера увеличивается, благодаря перекрытию пористых оболочек из волокон Е-стекла.

Заключение. Полученные результаты позволяют оценить как перспективные условия ограничения усадки при формировании жесткой системы транспортных пор в процессе спекания волокон из Е-стекла использованием гранул, содержащих оксидно-кремниевые ядра и пористые оболочки из рубленого Е-стекла. При моделировании условий ограничения усадки при формировании жесткой системы транспортных пор в процессе спекания волокон из Е-стекла можно выбрать перколяционный подход для комбинации двух сред: среды в виде центров, ограничивающих усадку, формирующих пространственный скелет, и среды в виде жесткой системы транспортных пор.

ЛИТЕРАТУРА

1. Структура и свойства пористых композиционных материалов на основе порошков алюмосиликатов и базальтового волокна / Е.Е. Петюшик, С.М. Азаров, А.А. Дробыш и др. // Порошковая металлургия: сб. науч. тр. – Минск: Бел. наука, 2018. – Вып. 41. – С. 147–152.
2. Губайдуллин А.А., Игошин Д.Е., Хромова Н.А. Обобщение подхода Козени к определению проницаемости модельных пористых сред из твердых шаровых сегментов // Вестн. Тюмен. гос. ун-та. Физ.-мат. моделирование. Нефть, газ, энергетика. – 2016. – Т. 2, № 2. – С. 105–120. DOI: 10.21684/2411-7978-2016-2-2-105-120

3. Катализаторы на основе стекловолоконистых носителей. I. Физико-химические свойства кремнеземных стекловолоконистых носителей / Л.Г. Симонова, В.В. Барелко, О.Б. Лапина и др. // Кинетика и катализ. – 2001. – Т. 42, № 5. – Р. 762–772.
4. Катализаторы на основе стекловолоконистых носителей. II. Физико-химические свойства алюмоборосиликатных стекловолоконистых носителей / Л.Г. Симонова, В.В. Барелко, О.Б. Лапина и др. // Кинетика и катализ. – 2001. – Т. 42, № 6. – Р. 907–916.
5. Займан Д. Модели беспорядка. Теоретическая физика однороднонеупорядоченных систем. – М.: Мир, 1982. – 591 с.
6. Тарасевич Ю.Ю. Перколяция: теория, приложения, алгоритмы: учеб. пособие. – М.: Едиториал УРСС, 2002. – 112 с.
7. Шкловский Б.И., Эфрос А.Л. Теория протекания и проводимость сильно неоднородных сред // УФН. – 1975. – 117(3). – С. 401–436. DOI: 10.3367/UFNr.0117.197511a.0401
8. Тупицина А.И., Фадин Ю.А. Исследование проницаемости и перколяционных свойств систем твердых прямоугольных частиц методом компьютерного моделирования // ЖТФ. – 2016. – Т. 86, вып. 10. – С. 25–31.
9. Федосеев В.Б., Шишулин А.В. О распределении по размерам дисперсных частиц фрактальной формы // ЖТФ. – 2016. – Т. 91, вып. 1. – С. 39–44.
10. Бузмакова М.М. Перколяция сфер в континууме // Изв. Саратов. ун-та. Сер. Математика. Механика. Информатика. – 2012. – Т. 12, № 2. – С. 48–56. DOI: 10.18500/1816-9791-2012-12-2-48-56

REFERENCES

1. Petyushik, E.E., Azarov, S.M., Drobysh, A.A., Markova, L.V. & Gamzeleva, T.V. (2018). Struktura i svoystva poristyykh kompozitsionnykh materialov na osnove poroshkov alyumosilikatov i bazal'tovogo volokna [Structure and Properties of Porous Composite Materials Based on Powders of Aluminosilicate and Basalt Fiber]. In: *Poroshkovaya metallurgiya: sb. nauch. tr.*, (41), 147–152. Minsk: Belarus. Navuka. (In Russ., abstr. in Engl.).
2. Gubaydullin, A.A., Igoshin, D.E. & Khromova, N.A. (2016). Obobshchenie podkhoda Kozeni k opredeleniyu pronitsaemosti model'nykh pori-stykh sred iz tverdykh sharovykh segmentov [The Generalization of the Kozeny Approach to Determining the Permeability of the Model Porous Media Made of Solid Spherical Segments]. *Vestnik Tyumenskogo gosudarstvennogo universiteta. Fi-ziko – matematicheskoe modelirovanie. Neft', gaz, energetika [Tyumen State University Herald. Physical and Mathematical Modeling. Oil, Gas, Energy]*, 2(2), 105–120 DOI: 10.21684/2411-7978-2016-2-2-105-120 (In Russ., abstr. in Engl.).
3. Simonova, L.G., Barelko, V.V., Lapina, O.B., Paukshtis, E.A., Terskiy, V.V., Zaykovskiy, V.I. & Bal'zhnimaev, B.S. (2001). Katalizatory na osnove steklovoloknistykh nositeley. I. Fiziko-khimicheskie svoystva kremnezemnykh steklovoloknistykh nositeley. *Kinetika i kataliz*, 42(5), 762–772. (In Russ.).
4. Simonova, L.G., Barelko, V.V., Lapina, O.B., Paukshtis, E.A., Terskiy, V.V., Zaykovskiy, V.I. & Bal'zhnimaev, B.S. (2001). Katalizatory na osnove steklovoloknistykh nositeley. II. Fiziko-khimicheskie svoystva alyumoborosilikatnykh steklovoloknistykh nositeley. *Kinetika i kataliz*, 42(6), 907–916. (In Russ.).
5. Zayman, D. (1982). *Modeli besporyadka. Teoreticheskaya fizika odnorodnoneuporyadochnykh sistem*. Moscow: Mir. (In Russ.).
6. Tarasevich, Yu.Yu. (2002). *Perkolyatsiya: teoriya, prilozheniya, algoritmy: ucheb. posobie*. Moscow: Editorial URSS. (In Russ.).
7. Shklovskiy, B.I. & Efros, A.L. (1975). Teoriya protekaniya i provodimost' sil'no neodnorodnykh sred. *UFN [Physics-Uspekhi]*, 117(3), 401–436. DOI: 10.3367/UFNr.0117.197511a.0401 (In Russ.).
8. Tupitsina, A.I. & Fadin, Yu.A. (2016). Issledovanie pronitsaemosti i perkolyatsionnykh svoystv sistem tverdykh pryamougol'nykh chastits metodom komp'yuternogo modelirovaniya. *ZhTF [Technical Physics]*, 86(10), 25–31. (In Russ.).
9. Fedoseev, V.B. & Shishulin, A.V. (2021). O raspredelenii po razmeram dispersnykh chastits fraktal'noy formy. *ZhTF [Technical Physics]*, 91(1), 39–44. (In Russ.).
10. Buzmakova, M.M. (2012). Perkolyatsiya sfer v kontinuumе [Percolation of Spheres in Continuum]. *Izvestiya Saratovskogo universiteta Ser. Matematika, Mekhanika, Informatika [Izvestiya of Saratov University. Mathematics. Mechanics. Informatics]*, 12(2), 48–56. DOI: 10.18500/1816-9791-2012-12-2-48-56 (In Russ., abstr. in Engl.).

Поступила 30.05.2025

SIMULATION OF CONDITIONS FOR LIMITING SHRINKAGE DURING THE FORMATION OF A RIGID SYSTEM OF TRANSPORT PORE DURING THE SINTERING PROCESS OF E-GLASS FIBERS

S. AZARAU, A. DROBYSH, E. MIHASIK, A. JANEZKAJA
(Belarusian National Technical University, Minsk)

The article presents the results of research on modeling and optimization of a structure made of refractory non-metallic materials with a rigid system of transport pores formed by sintering e-glass fibers. Based on the analysis of images of structures, it is shown that as an approximate model for calculating and optimizing characteristics, one can choose a percolation approach for a combination of two media: a medium in the form of centers that form a spatial skeleton and limit the shrinkage of the formed one and a medium in the form of a rigid system of transport pores. Moreover, the interpenetration of media is subject to normal distribution.

Keywords: E-glass, fiber, material properties, structure, percolation cluster.