

**СТАТИСТИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ СТРУКТУРЫ
ЭНЕРГОСБЕРЕГАЮЩИХ КОМПОЗИТОВ**

Керш В.Я., к.т.н., профессор,
Колесников А.В., к.т.н., доцент,
Гедулян С.И., к.т.н., доцент,

Одесская государственная академия строительства и архитектуры
sged@ukr.net

Аннотация. В работе рассматриваются и обобщаются результаты исследования пористой структуры теплоизоляционного композита методом компьютерной микроскопии. Денситометрические исследования поверхности пористого материала свидетельствуют об образовании вокруг пор слоев материала с измененными характеристиками, что рассматривается с позиций теории детерминанты. Анализ радиальной функции распределения центров пор приводит к выводу о формировании структурных ансамблей, в центре которых находится пора либо структурообразующая частица. Эта гипотеза подтверждается исследованием статистических характеристик разбиения Вороного для центров пор, а также группировкой пор со сходной пространственной ориентацией. Рецептурно-технологическое управление геометрическими характеристиками структурных ансамблей позволяет целенаправленно влиять на эксплуатационные свойства материала.

Ключевые слова: энергосберегающие материалы, поровая структура, компьютерная микроскопия, структурные ансамбли, оптическая денситометрия, радиальная функция распределения, разбиение Вороного.

**СТАТИСТИЧНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ СТРУКТУРИ
ЕНЕРГОЗБЕРІГАЮЧИХ КОМПОЗИТІВ**

Керш В. Я., к.т.н., професор,
Колесников А. В., к.т.н., доцент,
Гедулян С. І., к.т.н., доцент,

Одеська державна академія будівництва і архітектури
sged@ukr.net

Анотація. В роботі розглядаються та узагальнюються результати дослідження пористої структури теплоізоляційного композиту методом комп'ютерної мікроскопії. Денситометричні дослідження поверхні пористого матеріалу свідчать про утворення навколо пор шарів матеріалу зі зміненими характеристиками, що розглядається з позицій теорії детермінанти. Аналіз радіальної функції розподілу центрів пор призводить до висновку про формування структурних ансамблів, в центрі яких знаходиться пора або структуроутворююча частка. Ця гіпотеза підтверджується дослідженням статистичних характеристик розбиття Вороного для центрів пор, а також угрупованням пор з подібною просторовою орієнтацією. Рецептурно-технологічне управління геометричними характеристиками структурних ансамблів дозволяє цілеспрямовано впливати на експлуатаційні властивості матеріалу.

Ключові слова: енергозберігаючі матеріали, порова структура, комп'ютерна мікроскопія, структурні ансамблі, оптична денситометрія, радіальна функція розподілу, розбиття Вороного.

**STATISTICAL CHARACTERISTICS OF THE STRUCTURE
OF ENERGY-SAVING COMPOSITES**

Kersh V. Y., Candidate of Technical Sciences, Professor,
Kolesnikov A. V., Candidate of Technical Sciences, Associate Professor,
Gedulyan S. I., Candidate of Technical Sciences, Associate Professor,
Odessa State Academy of Civil Engineering and Architecture
sged@ukr.net

Abstract. The paper considers and summarizes the results of the investigation of the porous structure of a heat-insulating composite by the method of computer microscopy. Densitometric studies of the surface of a porous material indicate the formation around the pores of layers of material with altered characteristics, which is considered from the perspective of the determinant theory. An analysis of the radial distribution function of pore centers leads to the conclusion that structural ensembles are formed at the center of which there is a pore or a structure-forming particle. This hypothesis is confirmed by the study of the statistical characteristics of the Voronoi decomposition for pore centers, as well as the grouping of pores with a similar spatial orientation. The prescriptive and technological management of the geometric characteristics of structural ensembles makes it possible to purposefully influence the performance properties of the material.

Keywords: energy-saving materials, pore structure, computer microscopy, structural ensembles, optical densitometry, radial distribution function, Voronoi decomposition.

Введение (постановка проблемы). Одной из основных задач строительного материаловедения является создание многофункциональных энергосберегающих материалов различного назначения. Общая стратегия получения таких композиций основывается на приготовлении из доступных компонентов состава, в котором совмещаются вяжущий материал, обладающий, как правило, высокой теплопроводностью, и один либо несколько наполнителей, обеспечивающих теплоизолирующие свойства [1]. В качестве особого наполнителя могут рассматриваться воздух либо другие газы. Введение этих компонентов обеспечивается добавлением пены или газообразователей в вяжущее тесто.

Частицы теплоизоляционного наполнителя или поры, служащие преградой для теплового потока, окружены слоями относительно однородного материала, формирующего межпоровые промежутки (рис. 1).

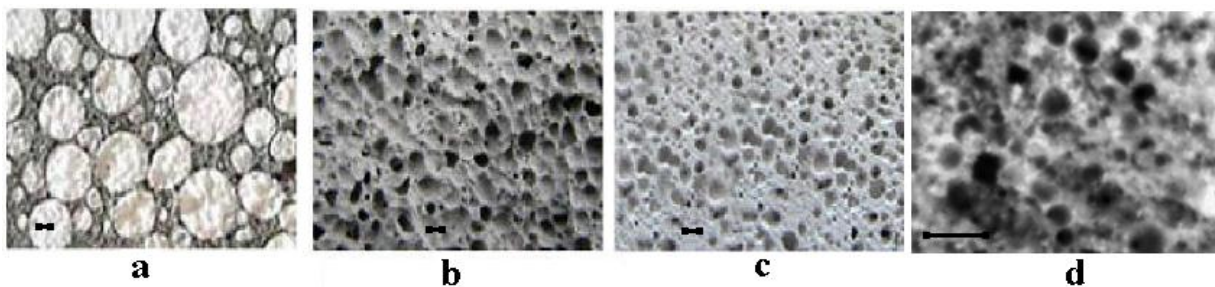


Рис. 1. Примеры теплоизоляционных композитов (масштаб – 1мм):
а – полистиролбетон; б – пенобетон; в – газосиликат; д – гипсо-перлитовый состав

Цель и задачи. При оптимизации теплозащитных и прочностных свойств таких композитов необходимо вводить в композитное вяжущее тесто максимальное количество наполнителя, приближаясь к перколяционному переходу в область меньшей теплопроводности [2], не допуская, однако, снижения прочности ниже нормативного уровня (рис. 2).

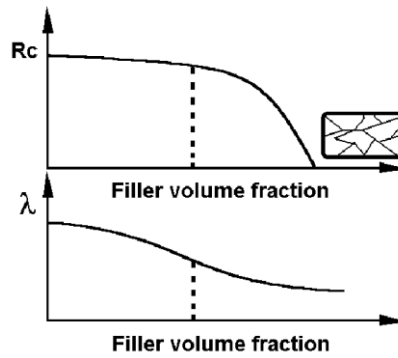


Рис. 2. Задача оптимізації складу теплоізолюючого матеріала. Оптиміальна доля наповнителя обозначена пунктирною лінією

Анализ последних исследований и публикаций. Исследование эксплуатационных характеристик теплоизоляционных композитов показывает, что их теплопроводность в значительной степени определяется плотностью. Такая зависимость не является, однако, однозначной – теплопроводность материала при фиксированной плотности удается уменьшить за счет оптимизации структуры. Структурная оптимизация позволяет улучшить прочностные характеристики, что дает возможность ввести в композит дополнительное количество теплоизолирующего наполнителя, уменьшая теплопроводность материала [3].

Этот вид оптимизации может быть осуществлен разными способами, в частности, подбором гранулометрического состава компонентов и введением структурообразующих частиц [4]. Поэтому исследование структуры теплоизоляционных композитов представляет не только теоретический, но и практический интерес для строительного материаловедения.

Результаты исследований. Приведенные ниже результаты получены обобщением данных исследования структуры штукатурного теплоизоляционного композита методом компьютерной микроскопии и обработки изображений [5]. Согласно предлагаемой модели, структура материалов представляется совокупностью взаимодействующих и переходящих друг в друга структурных ансамблей, расположенных квазирегулярно. Каждый из них представляет собой структурообразующую частицу или пору, окруженную слоями межчастичного (межпорового) материала, сформировавшегося под влиянием этой частицы (рис. 3).

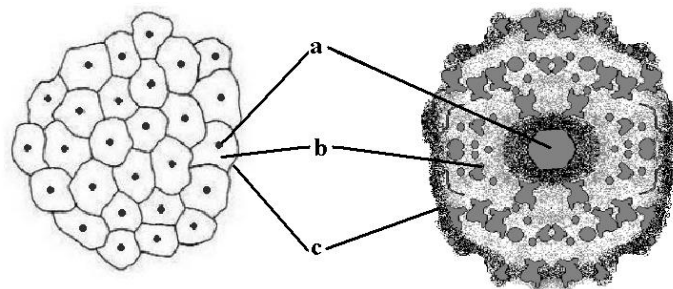


Рис. 3. Модель структуры теплоизоляционных композитов:
а – структурообразующая частица или пора; б – слои межчастичного (межпорового) материала; с – граница структурного ансамбля

Один из методов изучения структурных ансамблей основан на оптико-денситометрических измерениях. С этой целью на микрофотографии относительно ровных участков поверхности образцов автоматически определялись центры пор. Из них на равном угловом расстоянии друг от друга строились отрезки, доходящие до внешних границ структурного ансамбля (в рассматриваемом случае длина отрезка составляла 1,6 мм). Исследовались оптические денситограммы вдоль каждого из таких отрезков (рис. 4).

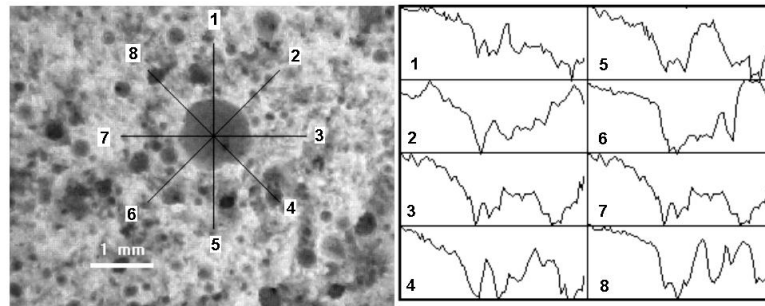


Рис. 4. Результаты денситометрического анализа структурного ансамбля для восьми направлений

Для получения объективной оценки радиального распределения интенсивности производилось усреднение денситограмм по направлениям, и строился профиль радиальной интенсивности (рис. 5, 1). Число направлений увеличено до 50 (рис. 5, 2) для улучшения статистической достоверности исследований.

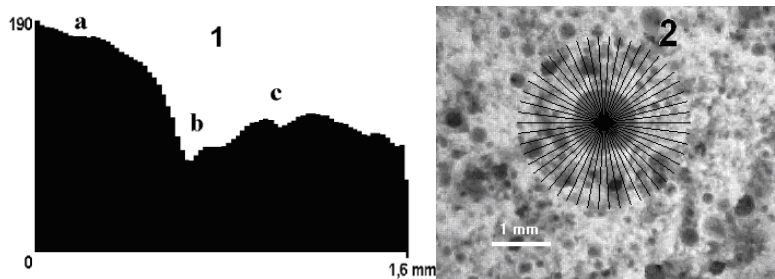


Рис. 5. Денситометрическое исследование поровой структуры:

- 1 – усредненный радиальный профиль структурного ансамбля: а – область поры; б – область уплотнения материала; с – периферия структурного ансамбля; 2 – методика построения усредненного радиального профиля

Вблизи поры свойства материала оказываются измененными (рис. 5, 1, б), здесь образуется область высоких пластических деформаций. Пора (либо структурообразующая частица) активно влияет на организацию близлежащего материала с учетом своей геометрической формы. С системной точки зрения, такие частицы можно считать структурной детерминантой [6], «навязывающей» окружающему материалу специфический набор свойств (рис. 6).

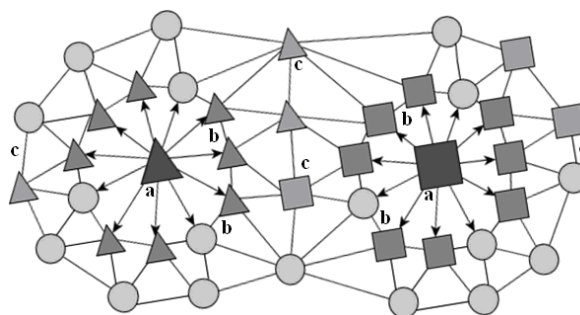


Рис. 6. Принцип структурной детерминанты:

- а – структурообразующие частицы; б – участки материала вблизи границы раздела; с – периферия структурного ансамбля

Таким образом, вероятным представляется формирование структурных ансамблей из структурообразующей частицы и материала с измененными свойствами, отделенных от этой частицы границей раздела. При увеличении характерных размеров области исследования

переходим к структуре, образованной взаимодействующими и переходящими друг в друга структурными ансамблями. Изучение этой структуры также может быть проведено на основе данных компьютерной микроскопии и метода статистической геометрии [7, 8]. Использовался метод радиальной функции распределения. Радиальная функция распределения $g(r)$ является основной статистической характеристикой степени структурной упорядоченности в конденсированных системах, в теории жидкостей и аморфных тел [9]. Радиальная функция $g(r)$ показывает, во сколько раз вероятность $dw(r)$ обнаружения частицы на расстоянии r от центральной частицы больше для рассматриваемого распределения, чем при хаотическом распределении частиц $dw_{dis}(r)$:

$$g(r) = \frac{dw(r)}{dw_{dis}(r)} \quad (1)$$

Исследовалось пространственное распределение центров пор на сколах образцов теплоизоляционного композита (рис. 7, а).

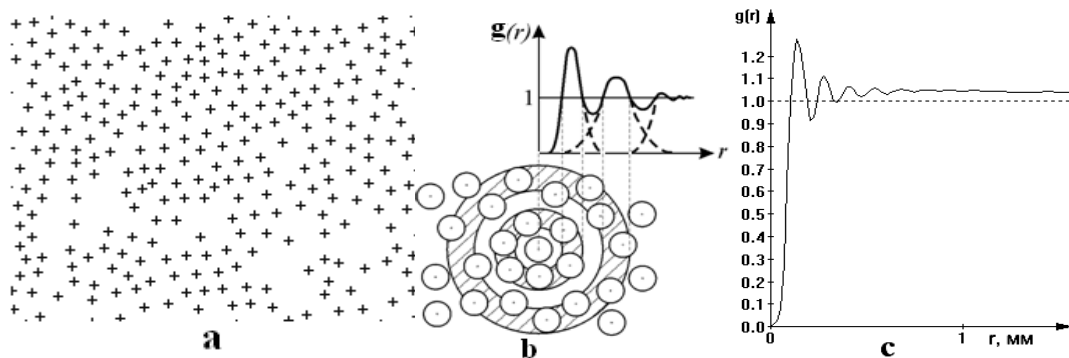


Рис. 7. Исследования распределения центров пор методом радиальной функции распределения: а – распределение центров пор на поверхности скола композита (фрагмент); б – метод радиальных функций распределения для жидкого состояния; с – радиальная функция распределения центров пор

Результат исследования одного из образцов, являющийся типичным, показан на рис. 7, с. Здесь, по аналогии с теорией жидкого состояния [9], можно ввести понятие координационных сфер, отвечающих максимумам $g(r)$. Соответствующие расстояния также называются радиусами координационных сфер. Как и в жидкостях (рис. 7, б), радиальная функция распределения осциллирует с расстоянием (рис. 7, с), что является свидетельством наличия взаимодействия ближнего порядка. Осцилляции постепенно затухают, незначительные отклонения от 1 при больших r возникают из-за краевых эффектов. Таким образом, результаты исследования пористой структуры методом радиальной функции распределения свидетельствуют в пользу как рассматриваемой модели (рис. 3), так и квазирегулярного расположения структурных ансамблей. Дополнительное подтверждение формирования структурных ансамблей может быть получено методом анализа геометрических характеристик заполнения ими поверхности, отражающих пространственное распределение.

На основе точечных распределений удастся построить покрытия плоскости многоугольниками – разбиение Вороного [10] – и исследовать их статистические свойства. Для произвольной точки из системы точек можно указать область пространства, все точки которой ближе к данному центру, чем к любому другому центру системы. Совокупность таких областей, построенных для каждого центра системы точек, порождают мозаику многоугольников (разбиение Вороного).

Это разбиение строилось по центрам пор для различных образцов исследуемого материала, исследовались его геометрические характеристики – распределения многоугольников по площадям и периметрам. Фрагмент разбиения для одного из образцов, а также соответствующие распределения показаны на рис. 8.

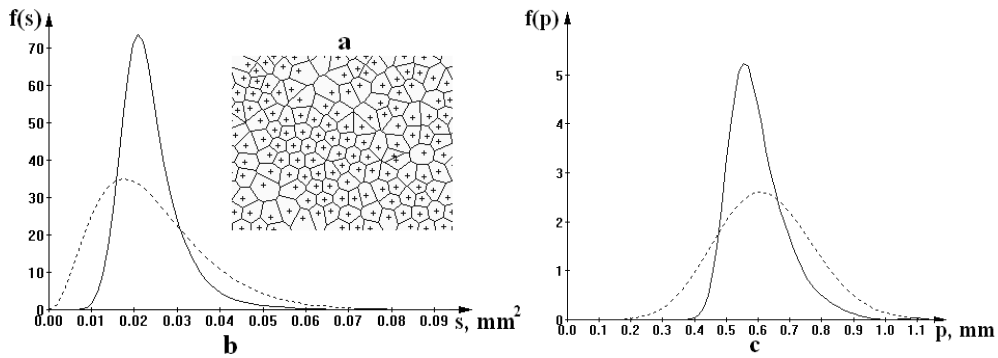


Рис. 8. Разбиение Вороного для пористой структуры исследуемого композита:
 а – фрагмент мозаики Вороного для центров пор; б – распределение многоугольников Вороного по площадям; с – распределение многоугольников Вороного по периметрам.
 Пунктирная линия – распределение для случайной системы точек

Распределение площадей и периметров многоугольников Вороного качественно согласованы, они описывают неслучайное, квазирегулярное расположение структурных единиц, что соответствует гипотезе о структурных ансамблях. Для интерпретации общего характера разбиения и его статистических свойств можно предположить, что каждый многоугольник Вороного приблизительно определяет пространственные области влияния пор и структурообразующих частиц. Во многих случаях они будут играть роль элементов системы композитных материалов, определяющих динамику и структуру остальных элементов (рассмотренные выше структурные детерминанты (рис. 6)). Свойства и структура остальной части материала в многоугольнике Вороного определяются их природой.

Влияние структурообразующих частиц и структурная детерминация ярко проявляются в системах с преобладанием прямых связей. Для взаимодействия крупных пор с материалом полного преобладания прямых воздействий нет – окружающий материал способен влиять на геометрические характеристики пор и, в частности, на ее форму. В результате действия совокупности причин (растворения, переноса и кристаллизации гипсового вяжущего, поверхностные эффекты взаимодействия воды из вяжущего теста и наполнителя, процессов переноса, изменения объема участков композита, появления внутренних деформаций) поры деформируются и, вместо классической сферической, приобретают неправильную форму, которую, однако, удобно аппроксимировать эллипсоидом [11]. На сечениях и сколах образцов материала они отображаются эллипсами. Исследована локальная анизотропия пористой структуры – распределение отношений большой и малой полуосей аппроксимирующих эллипсов для каждой поры на плоскости одного из образцов (рис. 9) и распределение пор по углам. Из рисунка видно, что для исследуемого образца соответствующее соотношение достаточно велико, что является одним из признаков анизотропной пористой структуры.

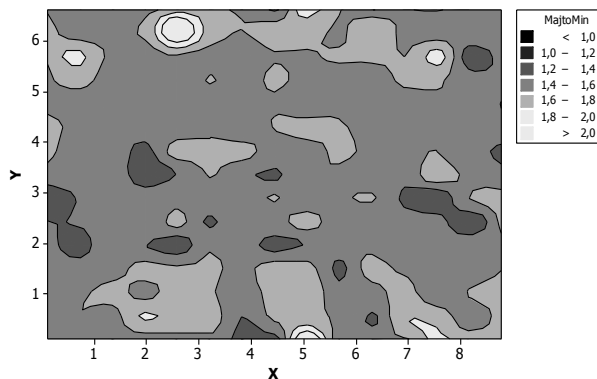


Рис. 9. Характеристики эллиптичности пор (отношения полуосей аппроксимирующего эллипса, MajtoMin) в плоскости образца

Вторым признаком анизотропии, представляющим интерес при проектировании теплоизоляционных материалов, является распределение ориентации пор относительно направления тепловых потоков (рис. 10).

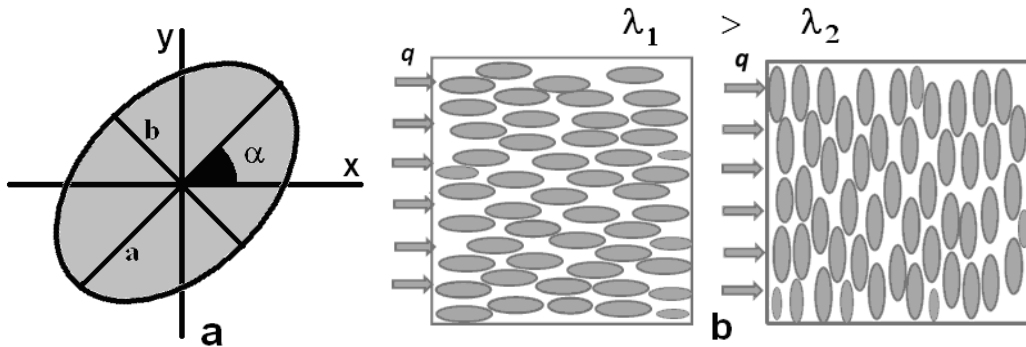


Рис. 10. Ориентация пор (а) и ее влияние на теплопроводность материала (b)

Тепловое сопротивление образцов материала при прочих равных условиях выше в случае пористой структуры, ортогональной линиям усредненного теплового потока, благодаря пространственной организации материала межпоровых промежутков.

На основании данных компьютерной микроскопии построена гистограмма наблюдаемой ориентации пор (рис. 11, а), а также изучено пространственное распределение углов ориентации (рис. 11, b). Исследование такого распределения осуществлялось сеточным методом 2-D интерполяции [12].

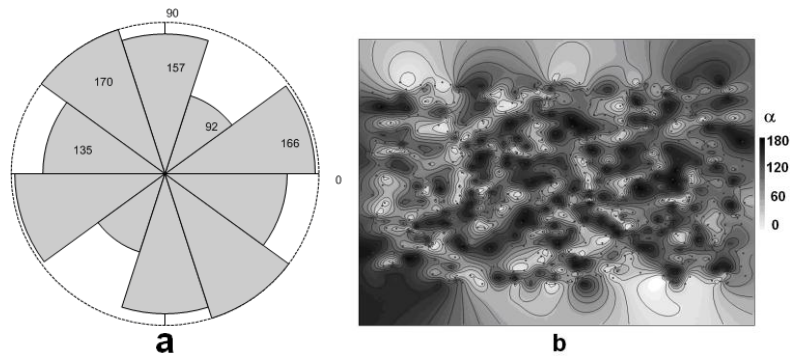


Рис. 11. Количественные характеристики пространственной ориентации пор: а – гистограмма распределения пор по направлениям; b – пространственное распределение углов ориентации

Визуально наблюдается группировка соседствующих пор со сходной пространственной ориентацией (затемнение на рис. 12, b), что является еще одним свидетельством формирования поровых ансамблей. Процессы структурообразования локального характера вызывают, очевидно, внутренние деформации сходного вида, придающие соответствующим порам одинаковую ориентацию. Высокая степень анизотропии, соответствующая существенным локальным деформациям материала, свидетельствует об интенсивности структурно-механических процессов. Эти явления вероятны вблизи поверхности образцов и изделий, зерен крупного наполнителя, областях существенной контракции и расширения композита. Образование пористой структуры с характерной ориентацией и анизотропией обусловлено составом и, в значительной степени, технологическими факторами изготовления материала.

Выводы и перспективы дальнейших исследований. Пористая структура являются материальной основой проявления эксплуатационных характеристик – прочности, теплопроводности, адгезионных свойств и звукопроницаемости. Целенаправленная организация строения материала является методом управления его свойствами.

Основной рассмотренной здесь структурной особенностью, исследованной несколькими методами, является тенденция формирования в материале организованных взаимопроникающих объемных единиц – структурных ансамблей. Их параметры, такие, как радиусы координационных сфер, степень уплотнения периферического материала, распределение по площадям, существенно зависят от рецептуры композита и, таким образом, могут выступать в роли «посредника» влияния рецептурно-технологических факторов на эксплуатационные характеристики.

Литература

1. Deshmukh G, Birwal P, Datir R, Patel S (2017) Thermal Insulation Materials: A Tool for Energy Conservation. *J Food Process Technol* 8:670. doi: 10.4172/2157-7110.1000670.
2. Mamunya Y.P. Electrical and thermal conductivity of polymers filled with metal powders / Y.P. Mamunya, V.V. Davydenko, P. Pissis, E.V. Lebedev // *European polymer Journal*, 2002. – 38. – P. 1887-1897.
3. Колесников А. В. Высоконаполненные гипсовые теплоизолирующие композиции: дис. ... канд. техн. наук: 05.23.05 / Колесников Андрей Валерьевич. – Одесса: ОГАСА, 2016. – 175 с.
4. Kersh V. Structurally-Oriented Design of the Heat Insulation Plastering Material / V. Kersh, A. Kolesnikov, T. Lyashenko, M. Pidkapka // No: Proceedings of REHVA Annual Conference 2015, Latvija, Rīga, 6.-9. maijs, 2015. Rīga: RTU PRESS, 2015. – P. 241-244.
5. Довгань И. В. Статистическое исследование пространственной организации материалов методом квадратных сеток / И. В. Довгань, А. В. Колесников, С. В. Семенова, М. П. Дмитренко, Г. А. Кириленко // *Вісник Одеської державної академії будівництва та архітектури*, 2015 – № 57. – С. 152-158.
6. Крыжановский Г. Н. Детерминантные структуры в патологии нервной системы / Г. Н. Крыжановский // *Генератор. механизмы нейропатол. синдромов*. – М.: Медицина, 1980. – 358 с.
7. Stoyan D. Stochastic Geometry and its Applications / D. Stoyan, W.S. Kendall, J.Mecke // 2nd edn. Wiley, Chichester, 1995. – 436 p.
8. Довгань И. В. Статистическое исследование поровой структуры теплоизоляционных композитов / И. В. Довгань, В. Я Керш, А. В. Колесников, С. В. Семенова // *Вісник Одеської державної академії будівництва та архітектури*, 2015. – № 60. – С. 86-90.
9. Фишер И. З. Статистическая теория жидкостей / И. З. Фишер. – М.: Наука, 1964. – 280 с.
10. Медведев Н.Н. Метод Вороного-Делоне в исследовании структуры неупорядоченных систем: автореф. дис. докт. ф-м. наук / Медведев Николай Николаевич, Институт химической кинетики и горения СО РАН. – Новосибирск, 1996. – 23 с.
11. Heilbronner R. Image Analysis in Earth Sciences / R. Heilbronner, S. Barrett // *Microstructures and Textures of Earth Materials*, Springer Verlag, Heidelberg, 2014. – 520 p.
12. Hamme, O. Paleontological statistics software package for education and data analysis / O. Hammer, D.a.T. Harper, P.D. Ryan // *Palaeontologia electronica*, 2001. – Vol. 4. – No. 1. – 9 p.

Стаття надійшла 12.03.2018