

А.В. Колесников, С.В. Семенова, В.М. Вировой, В.Я. Керш

**МЕТОДИ
ОБРОБКИ ЗОБРАЖЕНЬ
В ЗАДАЧАХ
БУДІВЕЛЬНОГО
МАТЕРІАЛОЗНАВСТВА**

Монографія

Одеса - 2024

УДК 691.001.5 (075.8)

М 54

*Рекомендовано до друку Вченою Радою
Одеської державної академії будівництва та архітектури
(протокол № 9 від 30 травня 2024 р.)*

М 54 Методи обробки зображень в задачах будівельного матеріалознавства : монографія / А. В. Колесников, С. В. Семенова, В. М. Вировой, В. Я. Керш. — Одеса : ОДАБА, 2024. — 200 с. ISBN 978-617-8365-02-8

Рецензенти:

Арсірій О. О., доктор технічних наук, професор, завідувачка кафедри інформаційних технологій Національного університету «Одеська Політехніка»;

Панасюк В. О., кандидат технічних наук, головний технолог ТОВ «Бауфест».

Монографія присвячена дослідженню структури будівельних матеріалів за допомогою методів комп'ютерної мікроскопії та обробки зображень. Розроблені методики разом з допоміжними методами дослідження згруповані навколо основних гіпотез про квазідискретну будову матеріалів та її виникнення в процесі багатоосередкового структуроутворення. Монографія буде корисною для викладачів та наукових співробітників, а також для працівників технологічного напрямку, які цікавляться структурою та властивостями будівельних матеріалів.

**УДК 691.001.5 (075.8)
М 54**

ISBN 978-617-8365-02-8

**© Колесников А. В.,
Семенова С. В., Вировой В. М.,
Керш В. Я., 2024**

ЗМІСТ

ПЕРЕДМОВА.....	5
ГЛАВА 1 КОМПОЗИЦІЙНІ БУДІВЕЛЬНІ МАТЕРІАЛИ ТА КОНСТРУКЦІЇ.....	7
1.1 Синопис структури.....	7
1.2 Структуроутворення будівельних композитів.....	10
1.3 Багатоосередкове структуроутворення.....	16
Література до глави 1.....	21
ГЛАВА 2 МЕТОДИ ТА ЗАСОБИ ДОСЛІДЖЕННЯ КОМПОЗИЦІЙНИХ МАТЕРІАЛІВ. МІКРОСКОПІЧНИЙ МЕТОД ДОСЛІДЖЕННЯ.....	23
2.1 Фізико-хімічні методи дослідження будівельних композитів.....	23
2.2 Масштабні характеристики фізико-хімічних методів досліджень матеріалів.....	28
2.3 Мікроскопічні методи дослідження.....	31
2.3.1 Оптична мікроскопія.....	34
2.3.2 Неоптична мікроскопія.....	46
Література до глави 2.....	58
ГЛАВА 3 МЕТОДИ КОМП'ЮТЕРНОЇ МІКРОСКОПІЇ	61
3.1 Основи цифрової мікроскопії	61
3.1.1 Цифрова реєстрація оптичного зображення.....	61
3.2 Аналіз зображень матеріалів з використанням програм аналізу зображень Scion Image та Nih Image.....	75
3.2.1 Використання Nih-Image.....	76
3.3 Виготовлення простого оптико-механічного обладнання в експрес-умовах	85
3.4 Реалізації аналізу структури матеріалів методами комп'ютерної мікроскопії.....	87
3.4.1 Дослідження процесу структуроутворення мікроскопічними методами...	87
3.4.2 Дослідження компонентів композиційного матеріалу методом комп'ютерної мікроскопії.....	96
3.4.3 Дослідження міжпорового простору методом комп'ютерної мікроскопії.....	102

3.4.4 Дослідження частинок з нечіткою границею.....	106
3.4.5 Методи обробки зображень матеріалу, як цілого, без сегментації.....	108
Література до глави 3.....	113
ГЛАВА 4 СТЕРЕОЛОГІЧНЕ ДОСЛІДЖЕННЯ ЗОБРАЖЕНЬ МАТЕРІАЛІВ ТА ЗАСТОСУВАННЯ ЙОГО РЕЗУЛЬТАТІВ.....	115
4.1 Систематизація структури з геометричної точки зору.....	116
4.2 Основні методи кількісної металографії.....	120
4.3 Визначення параметрів та можливості опису просторової структури.....	124
4.4 Деякі методи стереологічного перерахунку.....	128
4.5 Прикладні методи стереологічного аналізу.....	130
4.6 Застосування результатів стереологічного перерахунку для побудови моделей “структура-властивості”.....	142
Література до глави 4.....	150
ГЛАВА 5 ЗАСТОСУВАННЯ МІКРОСКОПІЧНИХ МЕТОДІВ ДОСЛІДЖЕННЯ МАТЕРІАЛІВ: ВИВЧЕННЯ МІКРОСТРУКТУРНИХ АНСАМБЛІВ ТА ЇХ СИСТЕМ.....	151
5.1 Механізм відцентрового зростання та його реалізація для гіпсових в'язучих.....	155
5.2 Формування мікроструктурних ансамблів під дією структуроутворюючих частинок.....	160
5.3 Поровий ансамбль, його організація та моделювання.....	164
5.3.1 Статистична геометрія порової структури.....	166
5.3.2 Еволюція уявлень про пористу структуру.....	173
5.3.3 Природа порової структури у високонаповнених теплоізоляційних композитах та засоби її дослідження.....	176
5.3.4 Аналіз просторового розподілу пір методом профілю відновлення густини.....	182
5.3.5 Від структурних ансамблів до функціональних.....	188
Література до глави 5.....	197

Передмова

*Чим даліше так глибше за допомогою все
більш потужних засобів ми проникаємо в
матерію, тим більше нас вражає
взаємозв'язок її частин.*

Тейяр-де-Шарден, Феномен людини

Вже при зародженні наукового світогляду, базові положення якого були закладені древньогрецькими філософами більш ніж дві тисячі років тому, ставало питання розширення меж людського сприйняття за рахунок використання тих чи інших пристосувань та приладів. Людство постійно вчиться задавати питання, відповіді на які неможливо отримати без сучасних методів досліджень та аналізу. Завдяки багатьом поколінням дослідників було розроблено основні методи кількісного та якісного методів оцінки та аналізу будови матеріалів та комплексу їх властивостей. Інтерпретація отриманих результатів, як показує сьогодні, залежить від наукової ідеологічної спрямованості дослідника, оскільки, як відомо, людина – це самий інертний, але й самий важливий елемент в науці. Ми всі були навчені сприймати світ одним способом, який вважається реальним. Але, як показує історія розвитку пізнання, існують і інші способи сприйняття світу, які не менш реальні. Системне мислення відкриває двері до різних точок зору та до різних світів, що дозволяє розглядати загальні риси з використанням різних методів досліджень в різних монодисциплінах. Тому матеріал в монографії викладений з урахуванням міждисциплінарних підходів та різнопланових методик ідентифікації структурних особливостей композиційних будівельних матеріалів, що, на нашу думку, дасть змогу позбутися від внутрішнього цільового програмування, яке фокусує нашу увагу тільки на одній точці зору.

В умовах сучасного багатопланового будівництва все більшого значення набуває зростання рівня надійності та довговічності будівель та споруд, які пов'язані з підвищенням якості будівельних матеріалів. Тому не дивно, що в таких умовах суттєво поліпшуються та вдосконалюються методи їх досліджень, аналізу та випробувань.

Особливістю монографії, яка спрямована на краще розуміння викладених методик, слід вважати опис відповідних приладів, які розкривають сутність запропонованих методів аналізу. Сподіваємось, що викладені методики будуть цікаві широкому загалу дослідників.

Над монографією працював авторський колектив і, хоч кожний зі співавторів приймав участь у розробці всіх підрозділів, слід зазначити характер безпосереднього авторства. Автором першої глави та ідейним натхненником монографії був В.М. Вировой; автором другої глави, присвяченій мікроскопії, була С.В. Семенова; авторами третьої глави, що містить методики дослідження матеріалів та приклади їхньої реалізації, були С.В. Семенова та А.В. Колесников; автором четвертої глави, де йдеться про стереологічні методи дослідження матеріалів, був В.Я. Керш; авторство п'ятої глави, де розглянута та досліджена статистичними методами ансамблева організація матеріалу, належить А.В. Колесникову.

Мнографія може бути корисною для магістрів, аспірантів, докторантів, викладачів та наукових співробітників, які цікавляться структурою та властивостями будівельних матеріалів. При цьому автори сподіваються на діалог з читачем.

Особлива подяка рецензентам Арсірій Олені Олександрівні та Панасюку Вадиму Олександровичу, які знайшли можливість ознайомитись з монографією, висловити своє відношення в рецензіях та надати рекомендації до друку.

ГЛАВА 1

КОМПОЗИЦІЙНІ БУДІВЕЛЬНІ МАТЕРІАЛИ ТА КОНСТРУКЦІЇ

1.1 Синопсис¹ структури

*Речі мають свою внутрішню, свою,
так би мовити, «потаємність».*

Тейяр де Шарден, Феномен людини

Властивості, за визначенням, характеризують ті сторони об'єктів, які обумовлюють їх відмінність або тотожність з іншими об'єктами. При цьому важливо підкреслити, що властивості виникають при взаємодії між об'єктами. Це означає, що властивості як такі не належать об'єктам – вони існують самі по собі. Властивості використовують при описі об'єктів, що дає можливість встановити межі їх використання. Тому за останні десятиріччя були розроблені та затверджені каталоги властивостей та методи їх кількісної оцінки. Таким чином, існують два практично незалежних один від одного світи: світ речей та світ властивостей цих речей. Характерно, що практично всі прийняті методики випробувань націлені на визначення середніх значень тих чи інших властивостей. Розроблені та апробовані методи статистичної оцінки «достовірності» та «об'єктивності» усереднених параметрів. Індивідуальність та неповторність об'єктів розчиняється в віртуальних неіснуючих середніх значеннях. Створення та еволюція об'єктів будівництва описується та оцінюється шляхом аналізу зміни їх властивостей. Віртуальність середніх значень веде до того, що пояснення причин зміни властивостей носить виключно правдоподібний характер, аби він не мав протиріччя з причинно-наслідковими зв'язками, а також правилами логічного міркування. Типовою залежністю в такій парадигмі є послідовність «склад → технологія → структура → властивості». В цій послідовності з'являється поняття структури, від якої повинні залежати кінцеві властивості. Поява структури як такої пов'язана з укоріненням інших парадигм, заснованих на ідеях та методах системного підходу. Системний підхід виходить з того, що будь-який об'єкт певним чином має внутрішню організацію, яка визначається особливістю його структури. Тобто структура визначає сутність об'єкта, його специфічні властивості, характерні для саме цього об'єкту. Подібні уявлення індивідуалізують об'єкти шляхом самотутності їх структури, що унеможливорює встановлення причинних зв'язків між структурою та усередненими властивостями.

¹ Синопсис (від гр. *sunoptikos* - бачений разом) - виклад в одному загальному огляді, у стислій формі, одного цілого предмету або однієї галузі знання

З'явившись як існуючий феномен, структура незворотно закладає підвалини для вибудови нових наукових ідеологій. Це ставить своєчасні і важливі задачі подальшого визначення та аналізу поняття «структура» і поглибленого розкриття ролі структури в формуванні та збереженні властивостей складно організованих матеріалів та виробів.

Зазвичай під структурою (лат. *structura* – будова, розташування, порядок) розуміють сукупність сталих зв'язків об'єкту, які забезпечують його цілісність та тотожність самому собі – іншими словами, структура забезпечує збереження основних придбаних властивостей об'єкту в умовах дії на нього внутрішніх та зовнішніх факторів. Таке визначення означає, що структура насправді віддзеркалює миттєвий фіксований стан об'єкту, що дозволяє проаналізувати та описати його якісний та кількісний стани. Саме така «зупинка руху» дає можливість «заморозити» певну конфігурацію структури, визначити, в залежності від можливостей вимірювального обладнання та мети досліджень, масштабні рівні опису. При цьому завжди стоїть питання встановлення границь аналізу та опису за різними критеріями (наприклад, за масштабним рівнем; за технічними можливостями; за завданням досліджень та інш.).

Тому, на наш погляд, доцільно обмежити змістову складову структури певними границями – представити структуру у вигляді моделі (лат. *modulus* – міра, зразок). Такий прийом дозволяє концентрувати увагу на певних особливостях структури об'єкту, які на думку дослідника несуть відповідальність за прояв тих чи інших властивостей. Вибір моделі структури залежить від багатьох чинників, до яких слід віднести мету досліджень, ідеологічну позицію дослідника, методичні та матеріальні можливості, інформаційну насиченість досліджень та їх актуальність, своєрідну моду на ту чи іншу концептуальну спрямованість та інше. Суб'єктивний характер «призначених» домінуючих елементів структури присутний також в експертних оцінках, в яких, як правило, відображається пануюча в даний час наукова ідеологія фахівців.

При виборі моделі слід враховувати загальноструктурні закономірності організації структури композиційних матеріалів, включаючи матеріали будівельного призначення – їх поліструктурність [1]. Поліструктурність виходить з того, що в інтегральній структурі цілісного об'єкту одночасно співіснують в різних темпоритмах утворені за принципово різними механізмами організації структури. На думку Ж. Петіто [2] прояв емерджентності (англ. *emergence* – виникнення, поява нового) характерний для систем, в яких співіснують в різних просторово-часових інтервалах

як мінімум два рівня – мікрорівень на рівні міжчасткових взаємодій та макрорівень, на якому проявляються феноменологічні властивості.

Процеси, що відбуваються на кожному рівні, підпорядковуються закономірностям, характерним саме для цього рівня: вони не можуть зазвичай реалізуватися на іншому рівні, що свідчить про певну автономність кожного рівня і певне співвідношення різноспрямованих подій в цілісній системі. Це дає підстави стверджувати, що саме співіснування, яке реалізується шляхом взаємодії та взаємного впливу різних подій на різних рівнях, забезпечує виникнення інших якісних та кількісних характеристик кожного рівня і системи в цілому. Співіснування в поліструктурних матеріалах принципово різних структур потребує різних методів їх аналізу та досліджень.

В свою чергу, різні методи потребують зовсім різного апаратурного забезпечення для вивчення та ідентифікації окремих елементів структури та повних їх співдружностей. На сьогодні запропонована, розроблена та впроваджена ціла гама методик дослідження композиційних матеріалів на різних масштабних рівнях. Реалізації застосованих методик дає можливість отримати своєрідні «альбоми портретів» різномасштабних структур одного матеріалу. Наприклад, застосування оптичних методів дає можливість отримати «портрети» структур на різних рівнях інтегральної структури бетонного виробу (рис. 1.1).



Рис. 1.1. Моделі структури бетонного виробу: а – наноструктурний рівень; б – поверхня бетону (мезоструктурний рівень організації); в – бетонна балка (макроскопічний рівень)

Сукупність портретів на виділених рівнях дає можливість отримати миттєвий «сімейний портрет» структури на даний час. В такому контексті порівняння із сімейним портретом виходить із припущення, що на ньому одночасно присутні всі доступні для дослідження сучасними методами визначення елементи даної сім'ї – системи. Одночасно з методами візуалізації проводять якісний та кількісний аналіз наявностей окремих хімічних елементів, мінералів та попередньо ідентифікованих

сполук (як правило, кристалічних складових). В сукупності дослідник отримує, окрім «візуального сімейного портрету», «підстрочний» опис до нього.

Однак, навіть при досить повному описі індивідуальних та інтегральних структур, в ньому відсутня інформація, що пов'язана з історією появи того чи іншого елемента цієї «дружньої сім'ї», та інформація щодо ролі, яка відводиться кожному члену в формуванні макровластивостей, що відбудеться з окремим елементом та з їх співдружностями в майбутньому. Подібна невизначеність, розмитість та інформаційна ненасиченість миттєвих моделей індивідуальних та інтегральних структур цілісного об'єкту ставить завдання переходу від аналізу дискретних «заморожених» моделей до аналізу динамічних моделей безупинного трансформування структури з урахуванням її саморозвитку та адаптування в умовах безпосередньої дії навколишнього середовища.

В той же час миттєві структури дають можливість аналізувати та вивчати кількісний та якісний склади матеріальних компонентів, визначати характер існуючих несущальностей та їх розподіл на різних рівнях неоднорідностей та інше, що дозволяє оцінити ефективність прийняття певних рецептурно-технологічних рішень, визначити границі використання домішок, умови взаємодії між різними складовими, однорідність розподілу по об'єму виробу та інше. При необхідності можливо отримати галерею дискретних миттєвих структур, розгорнутих в часі та в змінних умовах дії експлуатаційних навантажень, що підвищує об'єктивність оцінки впливу технологічних рішень і, тим самим, зменшує роль суб'єктивної складової при інтерпретації отриманої інформації, особливо при оцінці впливу тих чи інших елементів структури на зміну властивостей матеріалу. Таким чином, застосування різних методів аналізу та вивчення моделей миттєвих структур є необхідним та незамінним на даний час способом побачити, відчути та описати те «невидиме», що знаходиться за межами нашого сприйняття і тим самим прискорити зсув парадигм в бік структурного матеріалознавства.

1.2 Структуроутворення будівельних композитів

*Думати в термінах процесів змін,
а не в конкретних миттєвих рішень.*

П. Сенге, П'ята дисципліна

Головна відмінність понять структури та структуроутворення полягає в тому, що структура відображає сталий миттєвий стан об'єкту, а структуроутворення характеризує динаміку неперервного процесу змін структури. Будь-який процес

неможливо вивчати шляхом його зупинки. Для розуміння динаміки і суті розвитку необхідно зрозуміти та засвоїти течію процесу, злитися і рухатися разом з нею. Це дасть змогу отримувати кінцеві споживні продукти з бажаними параметрами та забезпечити можливість їх збереження в часі за рахунок зміни, розвитку, взаємного впливу та взаємодії складових, що забезпечує безупинний та незворотний перехід одного стану структури в інший. В даному контексті з'являється можливість дати визначення поняттю структуроутворення. В загальному випадку під структуроутворенням будівельних композитів (матеріалів, виробів та конструкцій) слід розуміти неперервний змінний в часі процес самовільного виникнення структурної організації за рахунок взаємодії та взаємовпливу існуючих та виникаючих елементів на різних рівнях неоднорідностей (масштабів), що забезпечує самозбереження утвореної цілісності, можливості якої значно ширші і більші порівняно з можливостями індивідуальних складових.

Запропоноване визначення виходить з того, що перманентність явищ структуроутворення вказує не на завершеність процесів формування структури, а на подальший початок розвитку і тим самим формує контури майбутнього. В загальному випадку в життєвому циклі об'єкта системи можна виділити технологічний період створення об'єкту, період його активного функціонування та період завершення життєвого циклу. В якості приклада розглянуті процеси структуроутворення «конструкції-системи, оскільки, як відмічається в роботах [3, 4], розглядати структурні особливості матеріалів без врахування геометричних характеристик конструкцій, виготовлених із цих матеріалів, немає сенсу.

Технологічний період створення конструкції-системи слід вважати найнасиченішим різноманітними подіями. До технологічного періоду належать процеси та явища, що спрямовані на отримання матеріалу, формування виробу, отримання кінцевого продукту. В цей період реалізується комплекс хімічних, фізико-хімічних, фізичних, механічних процесів, що веде до перетворення вихідних складових в цілісну систему [5, 6]. Реакції на ці базові події у вигляді ефектів самоорганізації, термічних змін, об'ємних деформацій, дифузійних процесів масопереносу, електроосмосу, самовільного утворення нових елементів і несучільностей викликають неперервні зміни структури на всіх рівнях неоднорідностей. Завершення технологічного періоду слід вважати умовним поняттям, оскільки воно пов'язане з досягненням нормованих властивостей, що дозволяє об'єкту-системі виконувати закладені в неї функції. Готовність сприйняти експлуатаційне навантаження означає, що в об'єкті співіснують елементи структури,

які здатні адекватно реагувати на дію зовнішніх та внутрішніх чинників. Із цієї сукупності елементів структури можна виділити, в залежності від здатності реагувати на ті чи інші подразники, консервативні, метастабільні та активні елементи структури [7, 8, 9]. Відповідно до характеру впливу певні групи елементів здатні змінювати власні параметри, трансформуватися, перерозподіляти навантаження та деформації, дисипувати надлишкову енергію, ініціювати появу та розвиток нових елементів та інше. Внаслідок цього відбувається безупинний процес подальшого структуроутворення. Перманентні структурні зміни забезпечують протікання процесів самоорганізації, що, в свою чергу, веде до прояву ефектів самозбереження конструкції систем та їх адаптації в змінних умовах експлуатації. В цьому полягає основне призначення ефектів структуроутворення – самозбереження любого об'єкту, включаючи конструкції системи, що повинне забезпечити безпечне функціонування конструкції.

До основних проявів процесів структуроутворення слід віднести наступні характерні ознаки:

- структуротворення закладає певну асиметрію між тим, що було та тим, що буде, між минулим та майбутнім;
- структуроутворення базується на самобутті. Самобуття означає, що різні рівні структури неможливо звести один до одного – у них принципово різні способи утворення і зовсім різні умови буття;
- структуротворення здатне руйнувати очікуване;
- структуроутворення та самоорганізація викликають мікронестійкість та невпорядкованість, що породжує макростабільність (макростійкість);
- структуротворення підіймає завісу, за якою ховаються всі можливі репертуари та сценарії зіграних та не зіграних «п'єс». При цьому один сценарій не виникає супротив іншому, як викрутка не протистоїть молотку;
- структуроутворення створює ідейні контури опису подій;
- структуротворення показує, що використання міждисциплінарних підходів в рамках однакових парадигм – це дорога в нікуди (тупіковий шлях);
- структуроутворення стверджує, що матеріал не слід розглядати як монолітне поєднання, а як багатошаровий, багатоукладний, наповнений різноманіттям;
- структуроутворення створює своєрідну інтригу, оскільки відсутній автоматизм розвитку, що робить кінець процесу невідомим, непередбаченим, невгаданим;

- структуроутворення – це не детермінований процес, причини якого не є необхідними;
- структуротворення базується на тому, що кожний індивідуальний елемент має таку саму цінність, як і всі елементи в сукупності;
- структуротворення – це серія подій, кожна з яких може змінити всі прийдешні процеси непередбаченим, навіть катастрофічним чином;
- структуротворення показує що рівні структурних неоднорідностей не завжди управляють поведінкою один одного, навіть в випадках коли вони є складовими один одного;
- структуроутворення виходить із багатофункціональності одного і того ж елемента, явища, процесу;
- структуроутворення – це процес одночасного залучення необмеженої кількості різних за механізмами дії ситуацій;
- структуроутворення – це своєрідна навігація процесів перетворення намірів в дійсність;
- структуроутворення – це процес, який санкціонує ті чи інші дії;
- структуроутворення показує, що нічого, навіть неминуче, не відбувається само по собі;
- структуроутворення порушує процес зворотності в часі, що веде до незворотності розвитку;
- структуроутворення здатне «примушувати» систему забувати свій початковий та попередній стани і, тим самим, проявляти так звані «ефекти склерономності»;
- структуроутворення – це події, які прийшли не ззовні – вони є результатом внутрішніх процесів;
- структуроутворення забезпечує єдність різноманітного та багатогранного.

Наведений далеко неповний перелік ознак процесів структуроутворення свідчить про їх багатогранність та різновекторний вплив на перманентні зміни структури. Подібне різноманіття породжує різні концепції впливу змін структури на зміну властивостей конструкцій-систем.

Прибічники діючих парадигм віддають перевагу концепції причинно-наслідкових залежностей розвитку структури, рис. 1.2, а. При такому підході існує можливість враховувати все різноманіття процесів структуроутворення шляхом введення різних коефіцієнтів. Різноманітність процесів врівноважується

різноманітністю коефіцієнтів – від коефіцієнтів запасу (надійності) до сталих

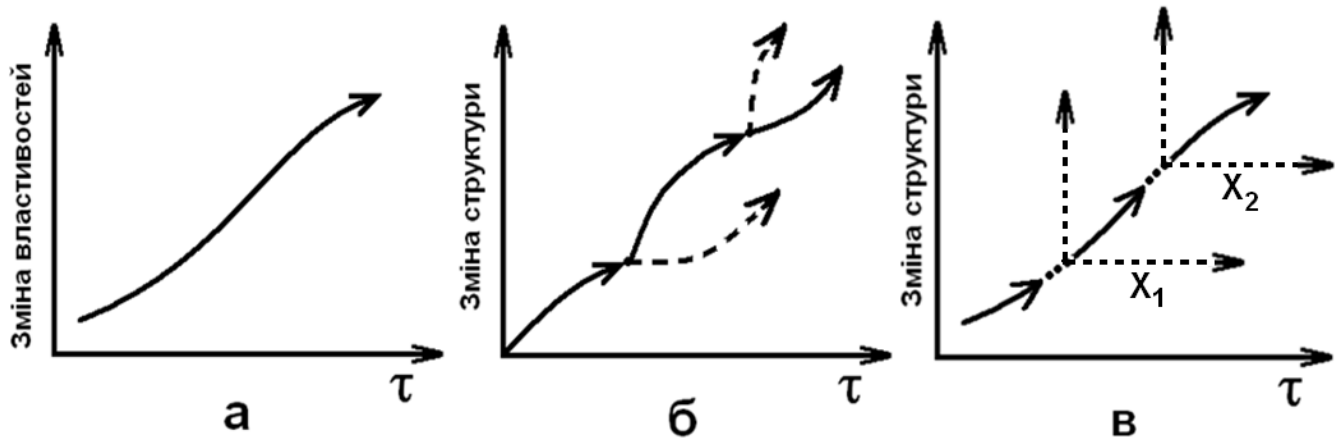


Рис. 1.2. Базові концепції структуроутворення композитів: а – концепція, обумовлена причинно-наслідковими залежностями; б – концепція, обумовлена самовільними змінами структури за рахунок флуктуацій з переходом через зону біфуркації; в – концепція, обумовлена процесами багатоосередкового структуроутворення і розвитком за принципом «від досягнутого»; X_1 , X_2 – нові системи структурно-часових координат

коефіцієнтів, які характеризують ті чи інші властивості матеріалів (наприклад, коефіцієнт Пуасона, модуль Юнга, коефіцієнти термічних деформацій та багато інших). Завдяки цілій гамі коефіцієнтів складається враження адекватного аналітичного опису поведінки конструкції її реальній поведінці. Насправді використання коефіцієнтів є необхідною умовою переходу від вихідних базових моделей неперервності, усереднення, первинності експериментальних результатів та відсутності історії до вірогідного багатоваріантного опису та пояснення процесів, що протікають. Це створює ілюзію розширення та поглиблення рівня знань про поведінку конструкції в умовах дії експлуатаційних навантажень.

При розробці основ нерівноважної термодинаміки І.Р. Пригожин [10] звернув увагу, що у відкритих термодинамічних системах можуть самовільно утворюватись стійкі впорядковані структури, що викликає зменшення ентропії. Такі системи здатні взаємодіяти зі своїм оточенням та обмінюватися з ним енергією, речовиною та інформацією, що супроводжується виникненням флуктуацій, які ініціюють трансформації структури системи. На думку І.Р. Пригожина, подібні зміни структури підводять систему до точки біфуркації. Відбувається незворотна переорганізація структури, в результаті якої система набуває нових властивостей. Крім того, переоформлення структури формує нові шляхи еволюції системи, рис.1.2, б.

Внаслідок того, що структурні зміни є наслідком флуктуацій, які випадково виникають та розвиваються, то припускається, що після проходження точки

біфуркації, подальшу поведінку системи та прояв її властивостей передбачити практично неможливо. Подібні уявлення відповідають загальній схемі синергетичного опису при аналізі перетворень структури протягом всього життєвого циклу відкритих систем. Таким чином, можна припустити, що при такому підході еволюційний розвиток системи залежить від вірогідних дискретних процесів структуроутворення.

При розгляді ознак структуроутворення як перманентного процесу неперервні процеси структуроутворення вказують, що в системі нічого не відбувається само по собі. Це дозволяє зробити висновок, що флуктуації - це не випадкове явище, а закономірний процес постійних структурних змін. Структурні зміни можуть бути пов'язані із зміною параметрів існуючих елементів структури, а також із зародженням нових елементів. Це вводить систему в новий стан, при якому вона починає подальший свій розвиток за принципом «від досягнутого», рис. 1.2, в [3, 4, 8].

Подібне структурне переродження пов'язане з незворотними змінами параметрів так званих активних елементів структури. В складно організованих системах, до яких належать об'єкти з поліструктурною будовою, присутній певний набір різноманітних за різними ознаками елементів структури. Це означає, що при взаємодії відкритої системи із своїм оточенням реагує на зовнішні подразники не вся система як така, а окремі найбільш чутливі елементи. В роботах [3, 4, 8, 9] відмічається, що в залежності від швидкості реагування на дію зовнішніх та внутрішніх факторів в системах можна виділити активні, метастабільні та консервативні елементи. Саме активні елементи, до яких віднесені несутцільності у вигляді поверхонь розділу, тріщин, капілярів та пір, а також залишкові (технологічні, наслідкові, генетичні) місцеві та загальні деформації, першими відчують, сприймають та реагують на ті чи інші подразники. В залежності від інтенсивності дії активні елементи здатні змінювати свої параметри, дисипувати надлишкову енергію, трансформуватись в інші елементи, що веде до зміни структури як окремих рівнів неоднорідностей, так і всієї системи. Крім того, активні елементи, як своєрідні тригери, включають в динаміку структурних змін метастабільні та консервативні елементи. Відбувається подальший процес структуроутворення шляхом самовільних змін структури (самоорганізації) в напрямку прояву ефектів самозбереження (адаптації). Цей подальший процес відбувається з новими елементами структури, які формують структуру вже «іншої» системи. Таким чином відбувається своєрідне самооновлення системи за рахунок зміни внутрішнього дизайну, порушуючи тим самим причинно-обумовлені зміни згідно концепції еволюційного розвитку.

Зазвичай аналізуються зміни властивостей в часі в залежності від вихідного складу та технологічних умов виробництва, рис. 1.2, а. Поняття структури з'являється на етапі інтерпретації причин зміни властивостей, що характерно для концепції причинно-наслідкових залежностей. На думку фахівців саме в рамках концепції неперервного симетричного еволюційного розвитку закладається основи правдоподібного тлумачення причин змін властивостей. При цьому практично не існує обмежень до вибору наукових напрямків, які, на думку дослідника, дозволяють зрозуміти, пояснити, описати, розкрити основні результати досліджень, що створює ілюзію поглиблення знань.

Процеси структуроутворення потребують не різноманіття методів опису, а прискіпливих досліджень самих себе. Як, чому, коли в системі з'являються елементи, які не входять в перелік вихідних компонентів? Чому більшість фізико-механічних властивостей залежать від елементів, які самозароджуються в процесі розвитку? Несуцільності – це «ніщо» чи це елементи структури матеріалів та виробів? Як визначити фактори керування перманентними процесами структуроутворення? Подібні питання будуть множитись по мірі поглиблення і розширення досліджень з розвитку процесів структуроутворення на різних рівнях структурних неоднорідностей. Обґрунтовані відповіді на ці та інші питання повинні розширювати горизонти знань про механізми, явища та процеси саморозвитку невпинного структуроутворення.

1.3 Багатоосередкове структуроутворення

*...спонтанно виникають в любий час, в любому місці без
якого-небудь зовнішнього впливу.*

К.Г.Юнг, Душа і міф. Шість архетипів

Фізичні властивості характеризують особливості фізичного стану будівельних композитів, який визначає їх здатність реагувати на ті чи інші зовнішні та внутрішні подразники. До фізичних властивостей належать пористість, водопоглинання та водопроникність, щільність і пов'язані з ними такі властивості, як вологісні та термічні деформації набухання та усадки, морозостійкість, стійкість в умовах багаторазового зволоження та висихання, нагріву та охолодження, здатність до сприйняття та розподілу стаціонарних та динамічних силових навантажень, здатність до внутрішнього тепло- та масопереносу та інших властивостей, які визначають безпекову складову функціонування будівельних об'єктів. Таким чином, можна зробити висновок, що визначальними характеристиками основних фізичних

властивостей будівельних композитів виступають різні за якісними та кількісними ознаками несучільності. Несучільності до яких відносять сукупну капілярну пористу структуру є невід'ємною складовою будівельних матеріалів та виробів. В свою чергу несучільності не входять до переліку вихідних складових - вони з'являються в період технологічної переробки матеріалу в вироби та конструкції, що в подальшому впливає на їх фізичні властивості. Тому важливою задачею слід вважати ту, що пов'язана з дослідженням механізмів зародження та розвитку несучільностей, їх впливу на процеси структуроутворення і властивості матеріалів та виробів, що дасть змогу визначити фактори спрямованого керування фізичними властивостями будівельних композитів.

В роботах [11, 12] до однієї з основних причин утворення несучільностей в початково неперервному середовищі відносять реалізацію механізмів багатоосередкового структуроутворення. Під багатоосередковим структуроутворенням розуміють спонтанне утворення дискретних структурних об'єднань з індивідуальним для кожного об'єднання кількісним та якісним складами. Утворення дискретних об'ємних структурних груп веде до самовільного зародження нових для вихідної системи елементів – поверхонь розділу між дискретними структурами. Єдиного механізму багатоосередкового структуроутворення не існує. В поліструктурних матеріалах на кожному рівні структурних неоднорідностей реалізуються характерний саме для цього рівня механізм утворення локалізованих структур. Багатоосередкове структуроутворення є первинним процесом організації структури різних за природою та призначенням матеріалів. Воно виступає своєрідною передумовою подальшого прояву процесів та явищ, пов'язаних з гідратацією, полімеризацією, твердінню розплавів, сушці та інших.

Поява принципово нових елементів у вигляді поверхонь розділу повністю змінює подальше процеси структурних трансформацій. Логічний ланцюжок «початковий склад - властивості» (рис. 1.2, а) розривається. Починається черговий період розвитку за типом «від досягнутого» (рис. 1.2, в), що дає можливість стверджувати про революційно-еволюційний характер розвитку структури в період становлення систем.

Взаємодія елементів з урахуванням поверхонь розділу вимушено веде до змін останніх. Досвід проведених досліджень показав, що поверхні розділу можуть перетворюватися в пори, капіляри та тріщини, сукупність яких визначає фізичні властивості будівельних композитів. Індивідуальність якісного та кількісного складу кожного дискретного утворення, динамічний трансформації несучільностей ведуть

до збільшення рівня різноманітності структури будівельних композитів, які, на думку [12-15], слід розглядати у вигляді відкритих складних систем, що самоорганізуються. Для таких систем можна виділити вертикальну та горизонтальну складову безперервного структуроутворення.

Вертикальна складова враховує особливості кожного рівня структурних неоднорідностей, визначає домінуючі механізми організації структури на кожному рівні та враховує взаємозв'язок та взаємовплив між рівнями неоднорідностей. В загальному випадку можна виділити рівень, на якому реалізуються механізми, пов'язані з міжчастковою взаємодією, що призводить до утворення дискретних структурних блоків (агрегатів, кластерів, міцел, доменів та т.п.). Утворення дискретних структур провокує самовільне виникнення нових елементів - поверхонь розділу. Таким чином реалізується багатоосередкове структуроутворення. Своя специфіка багатоосередкового структуроутворення спостерігається на рівні взаємодії матричного матеріалу з заповнювачами. Зміна механізмів не змінює результат процесу – появи поверхонь розділу на рівні неоднорідностей типу «матриця - заповнювачі». Зовсім інший механізм впливу геометричних характеристик виробу на процеси структуроутворення реалізується на всіх рівнях структурних неоднорідностей поліструктурних матеріалів. Виникаючі градієнти власних деформацій спонукають структурній перебудові кожного рівня та ведуть до розвитку залишкових деформацій. Таким чином, вертикальна складова закладає підвалини для реалізації багатоваріантних механізмів спонтанних процесів організації, що веде до збільшення різноманітності структури матеріалів та виробів.

Горизонтальна складова містить базові механізми, характерні для певного рівня структурної неоднорідності. Наприклад, на рівні міжчасткових взаємодій реалізуються механізми неврівноважених міжчасткових взаємодій зерен вихідного в'язучого та наповнювачів, термофлуктуаційних явищ при утворенні зародків нових фаз, дифузійних процесів масопереносу в зону міжчастичних контактів та інше. Подібна багатоваріантність механізмів на одному горизонтальному рівні збільшує різноманітність структури, особливо з урахуванням новоутворень у вигляді кристалів та аморфних складових. На рівні взаємодії матриці з поверхнею заповнювачів самовільно утворюються неповторні за своїми якісними та кількісними складами структурні чарунки бетону. Їх несхожість вносить свою частину в збільшення структурного різноманітності, яке ще збільшується під дією градієнтів власних деформацій на рівні виробу. Можна стверджувати, що на кожному горизонтальному рівні структурних неоднорідностей ситуації «повторюючись не повторюються».

Загальним слід вважати для вертикальних та горизонтальних складових прояв ефектів і закономірностей багатоосередкового структуроутворення, при реалізації якого утворюються нові для системи елементи. Поява нових елементів веде до прояву нових властивостей системи – система стає частково склерономною, що провокує виникнення асиметрії розвитку та дискретно революційної перебудови структуру за принципом «від досягнутого». Крім того аналіз показує, що геометричні характеристики виробу (конструкції) активно приймають участь в організації структури матеріалу – конструкція «під себе» структурно організує матеріал, що бажано враховувати при проектуванні вихідних складів.

Як вже відмічалось раніше, при опису системи необхідно створити, розробити її моделі. Розробка моделей базується на визначенні домінуючих елементів структури, які входять в якості складових окремих підсистем (рівней структурних неоднорідностей) та системи в цілому. Аналіз процесів багатоосередкового структуроутворення дозволяє дійти висновку, що в якості елементів-домінантів виступають активні елементи, до яких належать внутрішні поверхні розділу (ВПР) і тріщини. Тому в моделі конструкції-системи наявні несучільності в вигляді ВПР, тріщин, сукупність яких визначає загальну пошкодженість матеріалу виробу. Під інтегрованою пошкодженістю розуміється загальна кількість ВПР і тріщин, які можна виявити на поверхні зразків, виробів та в об'ємі матеріалу. При цьому доказова база, на думку вченого та письменника фантаста А. Азімова, повинна бути «примусовою» – викликати почуття необхідності погодитися з висновками (в контексті роботи з наявністю несучільностей у вигляді ВПР та тріщин).

Накопичений досвід показав, що в будівельних матеріалах та виробках співіснують несучільності в вихідних компонентах та несучільності, які виникають в період отримання конструкції та її експлуатації. В контексті роботи об'єктами аналізу та досліджень служать несучільності у вигляді ВПР та тріщин, які виникають в цементному камені, розчині та бетону в період отримання та експлуатації виробу, конструкції, конструктивного елементу, будівель та споруд. Загальна кількість ВПР та тріщин визначають інтегральну пошкодженість матеріалу.

Під інтегральною пошкодженістю розуміється загальна протяженість ВПР та тріщин, які можна виявити на певній поверхні зразків або виробів. Кількісну оцінку пошкодженості пропонується проводити за допомогою коефіцієнта пошкодженості K_n , який визначається із відношення загальної протяжності ВПР і тріщин L до площі поверхні зразків та виробів, на яких вони були виявлені S , за формулою (1.1) [7, 11, 16]:

$$K_n = \frac{L}{S} . \quad (1.1)$$

Запропонований метод належить до неруйнівного методу і придатний для визначення K_n технологічними та експлуатаційними дефектами.

Аналіз поверхонь руйнування зразків та виробів показав, що тріщини руйнування повторюють траєкторії технологічних та експлуатаційних дефектів. Це дозволяє запропонувати руйнівний метод визначення K_n . Сутність методу полягає в наступному. Відомо що при розвитку магістральних тріщин утворюється нові площі поверхні берегів тріщин при виділенні мінімальної поверхневої енергії. Це означає, що такі тріщини розвиваються прямолінійно по так званим геодезичним лініям. Наявність ВПР і тріщин викликає розвиток тріщин руйнування по вже існуючим несучільностям, що мінімізує поверхневу енергію.

Після випробування зразка (виробу, конструкції) на його поверхні визначається точки входу та виходу тріщини руйнування та замірюється відстань між ними по «геодезичній лінії». Коефіцієнт пошкодження визначається з відношення довжини геодезичні лінії L_g до фактичної довжини магістральної тріщини $\sum L_i$ за формулою (1.2):

$$K_n = \frac{L_g}{\sum_i L_i} . \quad (1.2)$$

До переваг руйнівного методу визначення K_n слід віднести відсутність розмірностей що робить його більш універсальним при використанні. Крім того, він не потребує виявлення та фіксації технічних та експлуатаційних тріщин, що потрібно застосуванні неруйнівного методу визначення K_n .

В роботах [14-18] показано, яким чином можна змінювати K_n на різних рівнях структурних неоднорідностей, та, як впливає технологічна пошкодженість на фізико-механічні властивості цементного каменю, розчинів, бетонів та виробів, а також на їх активність в умовах малоциклової втоми при періодичних знакозмінних деформаціях, пов'язаних зі змінами температури та вологості.

Література до глави 1

1. Полиструктурная теория композиционных строительных материалов / Соломатов В.И. и др. Т.: Фан, 1991. 345 с.
2. Петито Э. Семиофизика и метафизический реализм. Синергетика. Антология. М.; СПб.: Центр гуманитарных инициатив, 2013. 342 с.
3. Выровой В.Н., Дорофеев В.С., Суханов В.Г. Композиционные строительные материалы и конструкции. Структура, самоорганизация, свойства Одесса: Изд-во «ТЭС», 2010. 152 с.
4. Суханов В.Г., Выровой В.Н., Коробко О.А. Структура материала в структуре конструкции: монография, 2-е изд., уточн. и доп. Одесса: ОГАСА, 2022. 412с.
5. Соломатов В.И., Тахиров Н.К., Шахех Ш. Интенсивная технология бетона. М.: Стройиздат, 1989. 284 с. (5)
6. Цементные бетоны с минеральными наполнителями / Л.И. Дворкин, В.И. Соломатов, В.Н. Выровой, С.М. Чудновский. К.: Будівельник, 1991. 136 с.
7. Выровой В.Н., Дорофеев В.С., Фиц С.Б. Бетон в условиях ударных воздействий. Одесса: Внешрекламсервис, 2004. 270 с.
8. Структуроутворення та руйнування будівельних композитів: навч. посібник / В. М. Вировой та ін. Одеса: ОДАБА, 2020. 172 с.
9. Выровой В.Н., Довгань И.В., Семенова С.В. Особенности структурообразования и формирования свойств полимерных композиционных материалов. Одесса: ТЭС, 2004. 168 с.
10. Пригожин И. От существующего к возникающему. М.: Наука, 1985. 327с.
11. Korobko O., Vyrovoy V., Zakorchemny Yu., Kushnir O. Formation of Technological Damage of Building Constructions by Regulation of Deformations. *Actual Problems of Engineering Mechanics: materials of 6th International Conference*. 2019. Vol. 968. P. 324-329.
12. Vyrovoy V., Korobko O., Ielkin O. Technological events in structural evolution of building composites. *Journal «MATEC Web of Conferences»*. 2017. Vol. 116. 6 p.
13. Fic S.B., Vyrovoy V.N., Dorofeev V.S. Procecy samoorganizacji struktury kompozytowych matirialow budowlanych: monografia. Lublin: Politechnika Lublenska, 2013. 143 p.
14. Vyrovoy V., Korobko O., Sukhanoy V., Posternak O. Concrete as a self organizing system. *Sineering Structures and Reliability and Durability of Railway Transport En Buildings: Materials Science and Engineering*. 2019. Vol. 708. 6 p.
15. Наукові дослідження. Основи методології: навч. посібник / В. М. Вировой та ін.

Одеса: ОДАБА, 2024. 148 с.

16. Дорофеев В.С., Выровой В.Н. Технологическая поврежденность строительных материалов и конструкций. Одесса: Город мастеров, 1998. 168 с.
17. Композиционные строительные материалы и конструкции пониженной материалоемкости / В.И. Соломатов, В.Н. Выровой, В.С. Дорофеев, А.В. Сиренко. К.: Будівельник, 1991. 144 с.
18. Современные методы оптимизации композиционных материалов / В.А. Вознесенский, В.Н. Выровой, В.Я. Керш, Т.В. Ляшенко и др. К.: Будівельник, 1983. 144 с.

ГЛАВА 2

МЕТОДИ ТА ЗАСОБИ ДОСЛІДЖЕННЯ КОМПОЗИЦІЙНИХ МАТЕРІАЛІВ. МІКРОСКОПІЧНИЙ МЕТОД ДОСЛІДЖЕННЯ

2.1 Фізико-хімічні методи дослідження будівельних композитів

Дослідження матеріалів – це визначення фізико-хімічних, механічних та технологічних властивостей матеріалів з метою оцінки їхньої працездатності. Поняття «випробування матеріалів» поєднує методи дослідження та контролю властивостей матеріалів. Випробування матеріалів проводяться на всіх етапах виробництва матеріалу (сировини, напівфабрикату, кінцевого продукту), а також у процесі експлуатації виробів (конструкцій), виготовлених із нього.

У процесі досліджень відтворюється вплив на матеріал зовнішніх факторів (механічних навантажень, температури, навколишнього середовища тощо). Під час контрольних випробувань матеріалів керуються стандартами чи технічними умовами, які регламентують методи випробувань (режими роботи, устаткування тощо).

За допомогою вибірових випробувань визначаються характеристики матеріалу, які порівнюються з нормативними значеннями. Застосовуються як руйнівні методи контролю матеріалів, що викликають пошкодження або повне руйнування об'єкта контролю, так і неруйнівні, після яких можливе подальше використання об'єкта (неруйнівний контроль). Наприклад, до руйнівних належать методи, при яких застосовують хімічні та механічні впливи на заздалегідь підготовлені зразки матеріалів, до неруйнівних – ультразвукова дефектоскопія, метод пружного відскоку, рентгенівський метод тощо. Різноманітність методів випробувань матеріалів зумовлена різними властивостями матеріалів та різними вимогами до них.

В монографії основна увага приділена фізико-хімічним методам дослідження матеріалів, переважно мікроскопії. Для формування уявлень про місце мікроскопічних досліджень серед інших фізико-хімічних методів, що застосовуються для дослідження матеріалів, представляється корисним короткий огляд основних фізико-хімічних методів дослідження будівельних матеріалів на сучасному етапі.

Рентгеноструктурний аналіз (XRD) ґрунтується на дифракції рентгенівських променів на кристалічних структурах матеріалу. Коли рентгенівські промені проходять через кристалічний матеріал, вони розсіюються атомами, утворюючи дифракційні піки. Ці піки залежать від відстаней між атомними площинами та кутами дифракції. У будівельному матеріалознавстві метод застосовується для визначення

різних фаз мінералів (наприклад, аліту, беліту, глинозему) в цементі та їх кількісного співвідношення, для аналізу кристалічної структури керамічних матеріалів з метою визначення їх міцності та довговічності, для вивчення змін у структурі матеріалів за різних умов (нагрів, вологість), що допомагає у розумінні процесів деградації та руйнування матеріалів.

У *рентгенофлуоресцентному аналізі (XRF)* використовується рентгенівське випромінювання для збудження атомів у матеріалі. Збуджені атоми випромінюють характеристичне рентгенівське випромінювання, яке детектується та аналізується. Кожен елемент має унікальний спектр випромінювання, що дозволяє визначити його наявність та концентрацію. Метод застосовується для аналізу цементів, бетонних і керамічних матеріалів для визначення вмісту оксидів кальцію, кремнію, алюмінію, заліза та інших елементів, а також для виявлення та кількісного визначення важких металів (наприклад, свинцю, кадмію) в будівельних матеріалах, що важливо для екологічного контролю та безпеки.

У методі *інфрачервоної спектроскопії (FTIR)* вимірюється поглинання інфрачервоного випромінювання молекулами матеріалу. Кожен хімічний зв'язок має характерні частоти поглинання, що дозволяє ідентифікувати функціональні групи та їхнє оточення в молекулі. Використовується для ідентифікації органічних компонентів, таких як пластифікатори, добавки, полімерні в'язучі в будівельних матеріалах, а також для аналізу структури та складу в'язучих речовин в бетонах та інших композитах, що важливо для розуміння їх механічних та хімічних властивостей.

При *термогравіметричному аналізі (TGA)* вимірюється зміна маси зразка при нагріванні або охолодженні в контрольованій атмосфері. Зразок нагрівається з постійною швидкістю і будь-які зміни маси фіксуються як функція температури. Ці зміни можуть бути пов'язані з процесами розкладання, випаровування, окиснення або інших хімічних реакцій. Застосовується для аналізу складу цементу та бетону: TGA дозволяє визначити вміст різних компонентів у цементі та бетоні, таких як вода, вуглекислий газ, органічні добавки. Наприклад, втрата маси при нагріванні може свідчити про дегідратацію цементних гідратів або розкладання органічних добавок. TGA використовується для аналізу вмісту летких речовин, таких як пластифікатори та органічні добавки у будівельних матеріалах. Це важливо для контролю якості та довговічності матеріалів, оскільки наявність летких компонентів може впливати на характеристики міцності та довговічності бетону. Ще одна сфера застосування – оцінка термостабільності будівельних матеріалів шляхом аналізу їхньої поведінки

при підвищених температурах. TGA допомагає визначити температурні межі експлуатації матеріалів та виявити можливі ризики при дії високих температур.

Диференційно-скануюча калориметрія (DSC) пов'язана з вимірюванням кількості тепла, поглиненого або виділеного матеріалом при нагріванні або охолодженні. У процесі нагрівання зразка DSC реєструє різницю у теплових потоках між зразком та еталоном. Це дозволяє визначити температури фазових переходів, реакції кристалізації, плавлення та інших термічних явищ. Застосовується для дослідження фазових переходів у будівельних матеріалах, таких як гідратація цементу, кристалізація та аморфізація. Наприклад, DSC може використовуватися для вивчення процесів твердіння цементу, що важливо для контролю його якості та властивостей. Використовується для визначення термодинамічних властивостей матеріалів, таких як ентальпія плавлення, температура склування та інші. Це особливо важливо для оцінки впливу добавок на термічну стабільність та довговічність будівельних матеріалів.

Електронна мікроскопія (SEM і TEM) базується на використанні пучка електронів для отримання високороздільних зображень поверхні (SEM) та внутрішньої структури (TEM) матеріалів. У скануючій електронній мікроскопії (SEM) електрони взаємодіють з атомами поверхні матеріалу, створюючи сигнали, які перетворюються на зображення. У трансмісійній електронній мікроскопії (TEM) електрони проходять через тонкий зріз матеріалу, створюючи деталізовані зображення внутрішньої структури атомарного рівня. SEM дозволяє вивчити мікроструктуру цементних паст, гідратованих фаз та заповнювачів. Це допомагає зрозуміти процеси гідратації та твердіння цементу, а також виявити дефекти та мікротріщини. TEM використовується для аналізу мікротріщин, пір та інших дефектів у будівельних матеріалах, що важливо для оцінки їхньої механічної міцності та довговічності. Ці методи також дозволяють досліджувати розподіл армуючих частинок та волокон у композитних матеріалах.

Мас-спектрометрія (MS) заснована на іонізації молекул та їх поділу по відношенню маси до заряду в магнітному або електричному полі. Детектор реєструє іони, створюючи спектр мас, який дозволяє ідентифікувати та кількісно визначити компоненти у зразку. Застосовується для визначення елементного та ізотопного складу будівельних матеріалів, що важливо для аналізу сировини та контролю якості продукції. Наприклад, MS може бути використана для аналізу цементу на вміст основних оксидів та домішок. Крім того, використовується для аналізу домішок та

забруднень, таких як важкі метали або органічні речовини, які можуть впливати на властивості будівельних матеріалів та їх екологічну безпеку.

Газова хроматографія (GC) заснована на поділі летких компонентів суміші при проходженні через колонку, заповнену нерухомою фазою. Компоненти поділяються залежно від їхньої взаємодії з нерухомою фазою і детектуються на виході з колонки. Застосовується для аналізу газоподібних продуктів, що виділяються при нагріванні або руйнуванні будівельних матеріалів, таких як леткі органічні сполуки. Це важливо для оцінки їхньої екологічної безпеки та впливу на здоров'я, а також для дослідження складу органічних добавок, пластифікаторів та модифікаторів, що використовуються в будівельних матеріалах. GC дозволяє визначити їх чистоту, склад та взаємодію з іншими компонентами матеріалу.

Спектроскопія ядерно-магнітного резонансу (NMR) заснована на взаємодії ядерних спинів із зовнішнім магнітним полем та радіочастотним випромінюванням. Це дозволяє досліджувати локальне оточення атомів у молекулі, що дає інформацію про структуру та динаміку молекул. Застосовується для дослідження структури і складу органічних і неорганічних сполучних речовин, що використовуються в будівельних матеріалах, таких як полімери і цементні пасти. NMR дозволяє вивчити процеси гідратації та полімеризації, що важливо для розуміння механізму твердіння та властивостей кінцевого продукту, а також для аналізу процесів гідратації цементу, зміни структури та складу гідратних фаз. Це допомагає оптимізувати склад цементних сумішей і покращити їх характеристики міцності.

Рентгенівська комп'ютерна томографія (X-ray CT) використовує рентгенівські промені для створення деталізованих тривимірних зображень внутрішньої структури матеріалів. Знімки виконуються під різними кутами, а потім комп'ютер обробляє дані для об'ємної реконструкції. Застосовується для визначення пористості, розподілу пір, щільності та однорідності будівельних матеріалів, знаходження та аналізу тріщин, включень та інших дефектів усередині будівельних матеріалів без їх руйнування.

Мікро-КТ (Micro-CT) являє собою варіант рентгенівської комп'ютерної томографії з високою роздільною здатністю, що дозволяє деталізувати мікроструктуру матеріалів на мікрорівні. Застосовується для дослідження мікроструктури бетонних зразків, включаючи пористість, розподіл частинок та тріщини, для аналізу мікроструктури композитних матеріалів для визначення розподілу армуючих волокон та матриці.

Атомно-силова мікроскопія (AFM) використовує чутливий кантилевер із гострим наконечником для сканування поверхні матеріалу. Сили взаємодії між

наконечником та поверхнею дозволяють отримувати зображення з атомною роздільною здатністю. Застосовується для дослідження топографії поверхні будівельних матеріалів, їх шорсткості та механічних властивостей на нанорівні, для аналізу наноструктури цементних паст та інших матеріалів, що використовуються в будівництві.

Спектроскопія комбінаційного розсіювання (Raman) заснована на взаємодії світла з молекулярними вібраціями, що призводить до зміни енергії фотонів. Вивчення зрушень у частотах дозволяє отримати інформацію про молекулярну структуру та склад матеріалу. Застосовується для ідентифікації хімічних сполук та фаз у цементах, бетонах та інших будівельних матеріалах, а також для дослідження дефектів, внутрішніх напруг та змін структури під впливом зовнішніх факторів.

Імпедансна спектроскопія (EIS) пов'язана з вимірюванням електричного відгуку матеріалу на змінну напругу в широкому діапазоні частот. Це дозволяє досліджувати провідність та поляризаційні характеристики матеріалів. Застосовується для аналізу електропровідності та іонної провідності бетонів, а також дослідження корозійних процесів в армованих бетонах та інших конструкційних матеріалах.

Адсорбційний метод BET (Брунауера-Еммета-Теллера) заснований на адсорбції газів на поверхні матеріалу. Кількість адсорбованого газу при різних тисках дозволяє визначити площу поверхні та пористість. Використовується для визначення питомої поверхні та пористості будівельних матеріалів, таких як цементні порошки та бетонні зразки та для вивчення сорбційних властивостей матеріалів для оцінки їх взаємодії з навколишнім середовищем.

Таким чином, фізико-хімічні методи дослідження будівельних матеріалів надають великий арсенал інструментів для аналізу їх складу, структури та властивостей. Ці методи дозволяють глибоко зрозуміти механізми, які лежать в основі їх поведінки, що необхідно для розробки нових, більш ефективних та довговічних будівельних матеріалів. Комбіноване використання різних методів забезпечує комплексне розуміння характеристик матеріалів, що важливо для забезпечення їхньої надійності та довговічності в будівельних конструкціях.

Продуктивне застосування фізико-хімічних методів для аналізу будівельних матеріалів неможливо без уявлень щодо класифікації відповідних методів за масштабною шкалою. Необхідність таких уявлень загострюється завдяки тому, що досліджувані композиційні матеріали являють собою відкриту нерівноважну багатомасштабну ієрархічну систему.

2.2 Масштабні характеристики фізико-хімічних методів досліджень матеріалів

Однією з проблем матеріалознавства є наявність багатьох методів дослідження матеріалів, що відрізняються цілком та призначенням, методикою, апаратурним забезпеченням. Діапазон таких методів дуже великий – тут і спектроскопічні методи, і різні види мікроскопічних досліджень, і фізико-механічні методи, і багато інших. До найпоширеніших з них належать класичні фізико-хімічні спектральні методи ядерно-магнітного резонансу (ЯМР), інфра-червоної (ІЧ), електронного парамагнітного резонансу (ЕПР) та ультрафіолетової (УФ) – спектроскопії [1-4], методи рентгенівської та мессбаурівської спектроскопії [5, 6], методи мікроскопії різних просторових масштабів – від скануючої зондової силової [7], електронної растрової (скануючої) [8] та просвічуючої [9], флуоресцентної [10], до оптичних ближньопольної [11], конфокальної [12], інфрачервоної [13], з застосуванням комп'ютерних методів [14-16]. Фізико-механічні методи дослідження є найбільш поширеними та застосовуваними для дослідження матеріалів, а саме: пенетраційні різного типу [17, 18], випробування на міцність [19-21], визначення характеристик пружності [22], пластичності [23], в'язкості [24]. Багато з перерахованих методів досліджень увійшли до нормативних методів дослідження матеріалів різного виду, в тому числі і будівельного призначення.

Для цільового дослідження із застосуванням відповідного комплексу методів необхідна початкова інформація кількох видів. Зокрема, потрібно надати відповіді на наступні питання:

1. До яких характерних елементів структури матеріалів є чутливими відповідні методи досліджень?
2. До якого масштабного просторово-годинного рівня належать відповідні елементи?
3. До змін на яких масштабних рівнях є чутливими методи досліджень (слід звернути увагу на відмінність від пункту 2)?
4. Яке місце належить відповідному методу досліджень серед інших?

Для відповідей на 3 та 4 питання, а також для аналізу зв'язку з питаннями 1 та 2 необхідно застосувати системну класифікацію цих методів, зокрема методів мікроскопії.

Системна класифікація, що пропонується, заснована на характері масштабного зрізу досліджуваного матеріалу. Для більшості матеріалів виявляється можливим виділити ієрархічну систему просторово-часових масштабів із наступними

властивостями: процеси та структури на кожному масштабному рівні відбуваються відносно автономно, а функціональний взаємозв'язок між ними здійснюється завдяки граничним умовам. У найпростішому варіанті можна виділити три ієрархічні рівні – мікроскопічний, проміжний мезоскопічний та макроскопічний [25]. Для кожного рівня характерний свій набір структурних особливостей та процесів їх взаємодії. Попередній рівень формує усереднені характеристики субстрату структуроутворення наступного (рис.2.1). Слід зазначити, що побудова просторово-часової масштабної ієрархічної шкали може проводитись двома шляхами: метричним, який базується на єдності верхніх та нижніх меж (нижнього, атомно-молекулярного і верхнього, макроскопічного), та структурно-функціональним, пов'язаним з різним характером, кількісним та якісним складом структур, що формуються на мікроскопічному, мезоскопічному та макроскопічному рівнях організації матеріалів. Структурно-функціональна шкала є більш універсальною [26], зокрема, за механізмами процесів, що відбуваються, а метрична – локальною, придатною до матеріалів одного класу. Наприклад, мезоскопічний рівень (рівень типових блочних структур – кластерів та ансамблів) для металічних матеріалів, скла та ситалів [27] зазвичай належить до метрично меншого, ніж у цементних композицій [28]. Для матеріалів однієї групи між метричною та структурно-функціональною масштабними шкалами спостерігається відповідність. Зазначена властивість неодноразово використовуватиметься в наших дослідженнях.

Для класифікації масштабних зрізів відповідних методів досліджень всі ці методи можна приблизно поділити на дві групи. До першої групи належать такі методи, що охоплюють структурні особливості приблизно одного масштабного рівня, точніше кажучи, масштабної смуги (наприклад, різні види мікроскопічних досліджень). У той же час, інша група формується багатьма методами, які є чутливими безпосередньо до структурних елементів якогось визначеного просторового масштабу (наприклад, мікроскопічного чи атомно-молекулярного), але на ці елементи активно впливає його різномасштабне оточення, що відображається на відповідних результатах дослідження.

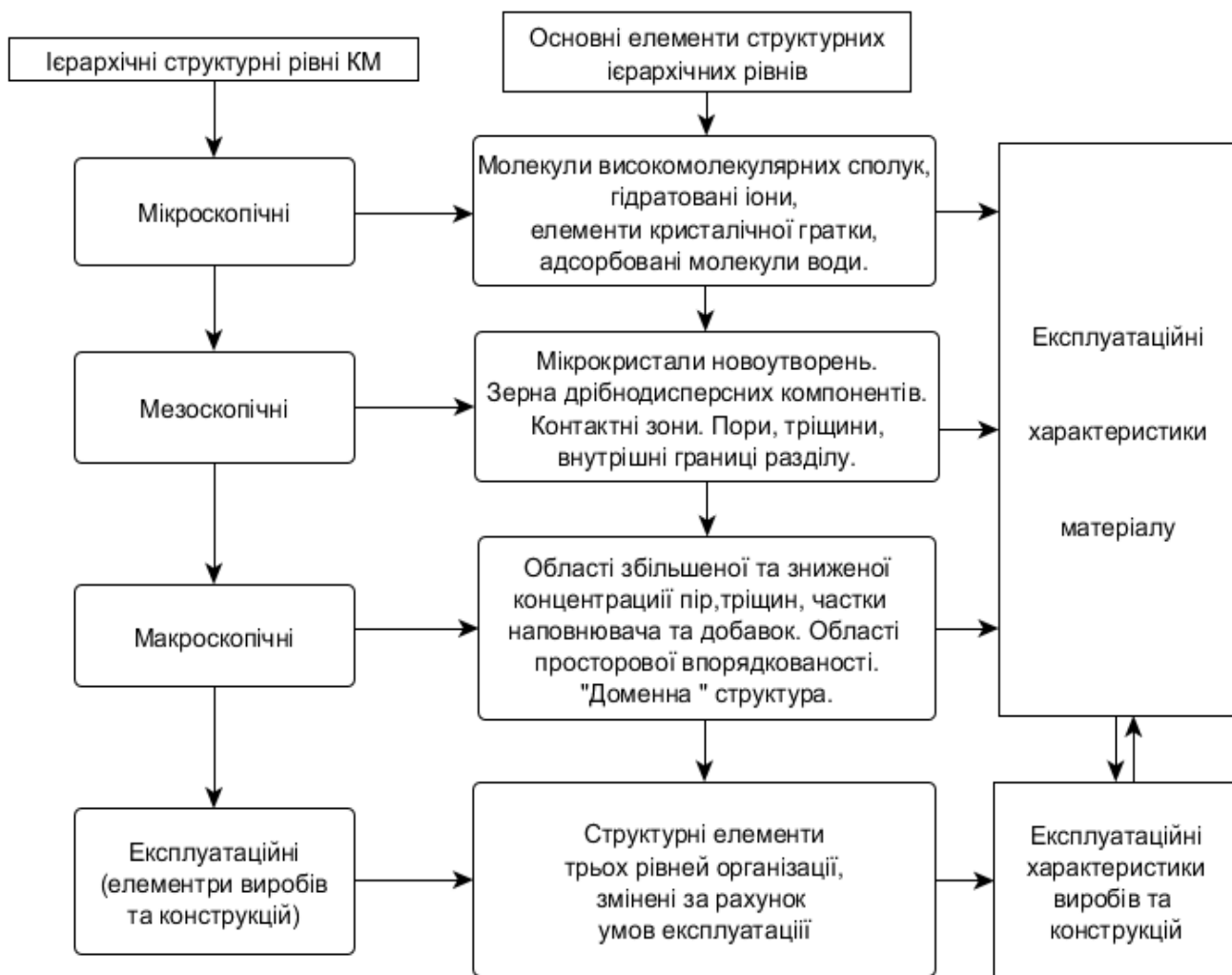


Рис. 2.1. Ієрархічна структура композиційних матеріалів

Таким чином, наприклад, спектроскопічні методи відображають стан багатьох масштабів одночасно, вони охоплюють дуже широку масштабну смугу. До цієї ж категорії належить більшість фізико-механічних методів досліджень – віскозиметрія, визначення міцності, в тому числі пластичної, електрофізичні методи (наприклад, дослідження електропровідності [29] або діелектричних втрат [30]). Мікроскопічні методи і їм подібні методи першої групи здійснюють «горизонтальний» системний зріз, в той же час багато інших методів – змішані, де присутні як «горизонтальна», так і «вертикальна» (крізьмасштабна) складова (рис. 2.2). Якісно кожна категорія є цінною, але все ж таки методи з «вертикальною» системною складовою дають результати, складніші для тлумачення.



Рис. 2.2. Схематичне відображення системної класифікації методів досліджень матеріалів: 1 – атомно-силова мікроскопія; 2 – скануюча електронна мікроскопія; 3 – різні види оптичної мікроскопії; 4 – «крізьмасштабні» методи досліджень матеріалів

Базуючись на викладеній класифікації, можна сформулювати ще одну причину доцільності "синтетичного" дослідження матеріалів – воно повинно включати інформацію щодо структури різних масштабних рівнів. Крім того, експлуатаційні властивості матеріалів, наприклад, міцність і водостійкість, зазвичай також є "крізьмасштабними", з істотною "вертикальною" системною складовою.

2.3 Мікроскопічні методи дослідження

Мікроскопія – це вивчення структури та морфології об'єктів різномасштабного рівня. Мікроскопи формують зображення від збільшених невеликої кратності в оптичному стереомікроскопі [31] до збільшених більш ніж у мільйон разів у мікроскопах, які дозволяють розрізняти окремі атоми у відповідних зразках [32]. Деякі інструменти дають інформацію про поверхню, а не про внутрішню частину зразка, але за відповідних методів підготовки може бути створена внутрішня поверхня, яку можна візуалізувати. Багато сучасних мікроскопів інтегровані з системами, що дозволяють отримувати локальну інформацію про хімічні властивості, доповнюючи зображення структури. Крім того, розмір та ступінь видимості структури, яку необхідно охарактеризувати, зазвичай визначають тип інструментів, що використовуюються. Наприклад, для вивчення структури руйнування багатофазного полімеру може знадобитися світлооптичний метод для отримання «загальної картини» і дослідження з більш високою роздільною здатністю з використанням електронної мікроскопії та скануючої зондової мікроскопії, щоб

побачити дрібні деталі на поверхні руйнування. Комбінації різних методів мікроскопії забезпечують найкраще розуміння морфології матеріалів.

Назва типу мікроскопа зазвичай походить від того способу, що використовується для дослідження зразка: оптичні мікроскопи використовують світло для освітлення, електронні мікроскопи використовують електрони для прояви зображення, зондові скануючі мікроскопи використовують твердий зонд для аналізу мікрорельєфу поверхні тощо. Світлові та електронні мікроскопи можуть працювати на просвіт, коли випромінювання проходить через зразок і збирається з іншого боку, що можливо для тонкого зразка. В якості альтернативи випромінювання може збиратися з поверхні, на яку воно потрапляє, що дозволяє дослідити зразок будь-якої товщини. У світловій мікроскопії цей режим можна назвати відбиваючим. Більш загальна назва – мікроскопія падаючого світла, також застосовується до багатьох методів, наприклад флуоресцентної мікроскопії, де випромінювання, що реєструється, не є відбитим падаючим променем. Так само відбивна (растрова) електронна мікроскопія (REM) і пов'язана з нею скануюча версія (SREM) обмежені системами, які функціонують за рахунок електронів, які відбиваються при одноразовій взаємодії зі зразком [7]. Скануючий електронний мікроскоп (SEM) працює у більш загальному режимі «віддзеркалення», виявляючи все, що випромінюється з поверхні, на яку падають електрони. Електронний мікроскоп, що працює в режимі пропускання, матиме відповідну назву, наприклад, електронний мікроскоп, що просвічує (ПЕМ) і скануючий електронний мікроскоп (STEM), що просвічує [8].

Ще одна важлива відмінність полягає в тому, що зображення формується все відразу або послідовно, точка за точкою, шляхом сканування. У комп'ютерних термінах це можна описати як паралельну та послідовну передачу інформації відповідно. Телевізійне зображення зображення це повсякденний приклад зображення, сформованого скануванням; наші власні очі використовують лінзу для формування зображення на сітківці, що обробляється паралельно. На цьому рівні звичайний оптичний мікроскоп та ПЕМ працюють як око, використовуючи лінзи для одночасного формування зображення на чутливій поверхні. Це може бути плівка або електронний детектор, такий як пристрій із зарядним зв'язком (ПЗЗ) [33]. В атомно-силовому мікроскопі (АСМ) та інших скануючих зондових мікроскопах (СЗМ) твердий гострий зонд переміщається поверхнею зразка [7]. Ці мікроскопи не мають об'єктивів, у яких зображення будується поточно. SEM і STEM також формують послідовне зображення, але використовують пучок електронів, сфокусований

лінзами, як скануючий зонд, тому деякі концепції оптичної мікроскопії мають відношення до цих мікроскопів. Конфокальний оптичний мікроскоп є ще одним проміжним типом. Він формує зображення лінзами, але апертура обмежує область, що переглядається будь-якої миті, однією точкою, і зображення будується шляхом сканування. У таблиці 2.1 показані деякі основні властивості різних типів мікроскопів, що поділені для порівняння на класи лінзових та скануючих зображення.

Таблиця 2.1

Порівняльна характеристика різних видів мікроскопів

	Лінзовий оптичний мікроскоп	Електронний мікроскоп, що просвічує	Скануючий електронний мікроскоп	Атомно-силовий мікроскоп
Типова бічна роздільна здатність	300 нм	0,2 нм	3 нм	2 нм
Збільшення	2 до 2000	200 до 2×10^6	20 до 1×10^5	103 до 2×10^6
Можна спостерігати	Поверхня або об'єм, якщо зразок прозорий	"Об'ємний", в тонких плівках, $< 0,2$ мкм	Поверхня	Поверхня
Оточення зразка	Навколишнє середовище або прозора рідина	Високий вакуум	Високий вакуум	Навколишнє середовище, високий вакуум або рідина
Радіаційне ушкодження	Відсутні	Значні	Рідко суттєві	Ні
Підготовка зразків	Легка	Дуже трудомістка	Легка	Легка
Хімічний аналіз	Ні, крім μ -Раман або ІЧ	Так, рентген і втрата енергії електронами	Так, рентген	Ні
Можливість визначати орієнтацію молекул	Так	Так	Ні	Іноді

Основними параметрами при одержанні мікроскопічних зображень є роздільна здатність та контрастність. Два елементи об'єкта, розташовані ближче один до одного, ніж роздільна здатність, відображатимуться на зображенні як один елемент, а не як два. Контраст – це часткова зміна інтенсивності зображення, пов'язана з деталлю зображення, що спостерігається. Невеликі деталі у зразку з низькою контрастністю, нижче приблизно 0.05, можуть не спостерігатися, навіть, якщо вони перевищують межу роздільної здатності приладу. Обробка зображень може збільшити контраст, але мікроскопіст повинен обрати, як її використовувати. У таблиці 2.1 наведена роздільна здатність з контрастом, оскільки контраст залежить від зразка. Поле (поле зору) – це лінійна міра площі зразка, включеного у зображення, тому кількість незалежних точок даних на зображенні дорівнює (поле/роздільна здатність) 2. Звичайне зображення призначене для перегляду неозброєним оком, тому кількість точок має відповідати очікуваному кінцевому розміру зображення та гостроти зору людини. Людина із зором 20/20, що дивиться на екран або на друк з відстані 40 см, може розрізняти деталі розміром близько 0,12 мм у поперечнику, і масив таких деталей розміром 2000×2000 заповнить площу 25 см або 10 квадратних дюймів. Якщо таке 4-мегапіксельне зображення було отримано за допомогою мікроскопії, наприклад, при збільшенні в 1000 разів, поле зору було б 250 мкм, а роздільна здатність повинна бути не менше 0,25 мкм для найкращого масштабу зображення.

2.3.1 Оптична мікроскопія

У звичайному світловому мікроскопі або оптичному мікроскопі (ОМ) об'єкт висвітлюється, і світло, яке він розсіює або пропускає, збирається системою лінз для формування зображення (рис.2.3).

Зображення може показати дрібні деталі зразка в діапазоні збільшення від 2-х до 2000-х. Можлива роздільна здатність близько 0,5 мкм, обмежена природою зразка, об'єктивом і довжиною хвилі світла. Інформація, отримана в ОМ, зазвичай містить інформацію щодо розміру, форми та відносного розташування видимих об'єктів. Також можливий локальний вимір оптичних констант, таких як показник заломлення та подвійне променезаломлення. Багато методів використовуються для підвищення контрасту і, таким чином, для більшої видимості структури. Зображення зазвичай записуються за допомогою високоякісної цифрової камери, яка може бути пов'язано з комп'ютерною системою обробки та аналізу зображень.

Прості мікроскопи мають лише одну візуалізуючу лінзу (хоча вона може складатися з кількох елементів) і працюють з малим збільшенням, як збільшувальне



Рис. 2.3. Оптичний мікроскоп та його деталі

скло. Оптичні мікроскопи в лабораторії, як правило, є складними мікроскопами з кількома об'єктивами зображення. Вони працюють з високим збільшенням і достатньою роздільною здатністю, що деталізує навіть невеликі зразки. Для візуального спостереження збільшення складеного мікроскопа є добутком зазначених збільшень на об'єктиві та окулярі (наприклад, $40 \times 12,5 = 500 \times$). Зображення, що зберігаються в цифровому вигляді, не мають збільшення, так як можуть бути відтворені в будь-якому розмірі, тому важливо їх відкалібрувати, записавши зображення об'єкта відомого розміру в тих же умовах.

Бінокулярні стереомікроскопи є складовими мікроскопами, які забезпечують два різних зображення зразка через два окуляри (рис.2.4).

Стереомікроскоп влаштований таким чином, що обидва ока розглядають зразок з різних напрямків. Спостерігач бачить це як тривимірне зображення, що є дуже корисним для дослідження об'ємних зразків. Стереомікроскоп є початковим інструментом для дослідження природи матеріалу. Він також допомагає ідентифікувати зразки області для подальшого вивчення.

Слід зазначити, що багато людей не можуть формувати належні тривимірні зображення зі стереоскопічних зображень, використовуючи натомість візуальні



Рис. 2.4. Стереомікроскоп та його деталі

ознаки розміру та форми. Вони можуть вводити в оману на мікроскопічних зображеннях. (Цей ефект суттєвіший у стереоскопічному ПЕМ, де нормальні візуальні підказки часто повністю відсутні на зображенні.)

Типові мікроскопи для складних досліджень також є бінокулярними, але зображення в окулярах ідентичні. В них два зображення призначені для зменшення зорової напруги.

Налаштування мікроскопу

– Попередня підготовка. Помістіть предметне скло, наприклад, пофарбований гістологічний зразок, на предметний столик мікроскопа. Налаштуйте висоту конденсора за допомогою ручки фокусування конденсора. Поверніть ручку так, щоб передня лінза конденсора була розташована на відстані 1–2 мм від предметного скла. Зробіть те саме для об'єктива. Переконайтеся, що всі діафрагми відкриті, щоб було достатньо світла (включаючи польову діафрагму освітлювача, передню апертурну діафрагму конденсора і, в деяких випадках, діафрагму об'єктива). Налаштуйте живлення лампи так, щоб освітлення було яскравим, але комфортним при перегляді зразка через окуляри.

– Перевірити, чи лампа заповнює передній отвір конденсора. Огляньте передню апертуру конденсора на око і переконайтеся, що світло заповнює більшу частину апертури. Це допомагає прикласти тканину кришталіка до апертури, щоб перевірити

область освітлення. За допомогою окуляра-телескопа або лінзи Бертрана огляньте задню апертуру об'єктива та пов'язані з нею площини, передню апертуру конденсора та нитку лампи. Переконайтеся, що нитка лампи розташована по центру, за потреби використовуючи при цьому гвинти на корпусі лампи, і переконайтеся, що нитка лампи сфокусована в площині діафрагми конденсора. Ця корекція здійснюється шляхом регулювання фокусування диска колекторної лінзи на корпусі лампи. Після внесення цих регулювань зазвичай не потрібно повторювати перевірку щоразу під час використання мікроскопа.

– Сфокусуйте зразок. Піднесіть об'єктив малого збільшення на відстань не більше 1 мм до зразка і, дивлячись у мікроскоп, ретельно сфокусуйте зразок за допомогою окуляра мікроскопа. Перед спробою фокусування корисно розташувати зразок за допомогою засобів керування столиком так, щоб область високого розмаїття знаходилася в центрі оптичної осі. Також корисно спочатку використовувати сухий об'єктив з малим збільшенням (10-25), що використовується без імерсійної олії, оскільки робоча відстань, тобто відстань між покривним склом та об'єктивом, становить 2-5 мм для малозбільшувального об'єктиву чи лінзи. Це знижує ризик потрапляння об'єктива в предметне скло та пошкодження. Оскільки лінзи більшості мікроскопів є парфокальними, об'єктиви з великим збільшенням вже будуть у фокусі або близькі до нього при повороті потрібного положення.

– Сфокусуйте та відцентруйте конденсор. Утримуючи зразок у фокусі, закрийте (стопоріть вниз) польову діафрагму, а потім, розглядаючи зразок в окуляри, сфокусуйте кутовий контур діафрагми за допомогою ручки фокусування конденсора. Якщо світла немає, увімкніть живлення та піднесіть конденсор ближче до предметного скла мікроскопа. Якщо світло видно, але здається, що воно знаходиться далеко від осі, перейдіть на малопотужний об'єктив і повільно переміщуйте ручки позиціонування конденсора, щоб перенести центр освітлення в центр поля зору. Сфокусуйте зображення польової діафрагми та відцентруйте його за допомогою двох гвинтів регулювання центрування конденсора. Потім польова діафрагма відкривається настільки, щоб вмістити об'єкт або поле даного детектора, що допомагає зменшити розсіяне або стороннє світло та покращити контрастність зображення. Конденсор тепер правильно відрегульовано. Сполучені фокальні площини, що визначають освітлення за Келером, тепер знаходяться на своїх місцях в мікроскопі.

– Налаштуйте діафрагму конденсора, спостерігаючи за задньою апертурою об'єктива за допомогою окуляра або лінзи Бертрана. Нарешті, діафрагма конденсора

(і вбудована діафрагма об'єктива, якщо вона є) налаштовується для отримання найкращої роздільної здатності та контрасту, але не закривається настільки, щоб погіршувати роздільну здатність. Під час перегляду передньої апертури конденсора за допомогою телескопа невеликий можна побачити яскравий світловий диск, який є задньою апертурою об'єктива, плюс накладене зображення передньої апертури конденсора. Закриваючи конденсорну діафрагму, ви побачите, як її краї входять в апертурний отвір та обмежують діаметр апертури об'єктива. Сфокусуйте телескоп так, щоб краї діафрагми було видно чітко. Зупиніться, коли $3/4$ максимального діаметра апертури залишаться освітленими, і використовуйте це налаштування як вихідну позицію для подальшого дослідження зразка. Налаштування цієї апертури має вирішальне значення, оскільки вона визначає роздільну здатність мікроскопа, впливає на контрастність зображення та встановлює глибину різкості. Зазвичай неможливо одночасно оптимізувати роздільну здатність та контрастність, тому вказане тут відкрите положення $3/4$ є гарною відправною точкою. Остаточне налаштування залежить від внутрішнього розмаїття зразка.

– Налаштування яскравості лампи. Яскравість зображення регулюється шляхом регулювання напруги лампи, а якщо напруга не регулюється, шляхом розміщення фільтрів нейтральної щільності на шляху проходження світла поряд з освітлювачем у спеціально розроблених тримачах фільтрів. У жодному разі не слід закривати діафрагму для зменшення інтенсивності світла, оскільки ця дія знижує роздільну здатність і може призвести до розмиття дрібних деталей зображення.

Режими візуалізації. Світле поле та темне поле

Світле поле – звичайний режим роботи оптичного мікроскопа. Це означає, що пряме нерозсіяне світло при пропущенні може досягати площини зображення. Прозорий матеріал (у відображенні ідеально плоска поверхня) виглядає яскравим у ВР. Контраст у світлі заснований на варіаціях оптичної щільності і кольору матеріалу. Агломерати сажі, частинки пігменту та інші наповнювачі чітко видно у полімерах у світлому полі, оскільки матричні полімери зазвичай прозорі у тонких зрізах (наприклад, див. рис. 2.5).

Темнопольова мікроскопія, при якій тільки розсіяне світло може досягати площини зображення, менш поширена при дослідженні в світлі, що проходить, але має більш високий контраст.

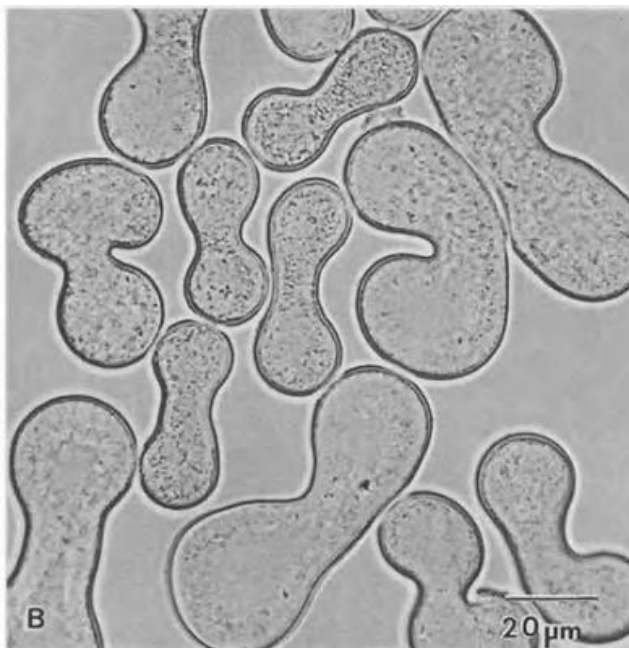


Рис. 2.5. Волокна поліакрилонітрилу (перетин), що містять щільні пігментні частинки

У відбитому світлі деталі в полімерних зразках часто погано видно через низьку відбивну здатність поверхні, розсіювання зсередини зразка і відблисків від інших поверхонь. Металеве покриття на поверхні (сконденсоване з парової фази або напилене) збільшує відбивну здатність поверхні, що збільшує інтенсивність та контраст у відбитому світлі. Темне поле у відбитому світлі може бути використане для збільшення розмаїття шорсткості поверхні. Якщо зразок прозорий і не має покриття, темне поле відображення дозволяє спостерігати підповерхневі особливості і деталі, що розсіюють світло.

Фазовий контраст

Тонкі зрізи полімерних композицій можуть давати зображення у світлому полі з невеликим контрастом між компонентами або без нього. Фазовий контраст світла, що проходить, перетворює відмінності показників заломлення в такому зразку в світлі і темні області зображення. Невеликі відмінності у товщині також стають помітнішими. Нормальний фазовий контраст (за Цернике) [34] вимагає спеціального конденсора з непрозорим центром, щоб освітлення обмежувалося кільцем, та пластини з відповідним фазовим кільцем у задній фокальній площині об'єктива (рис.2.6).

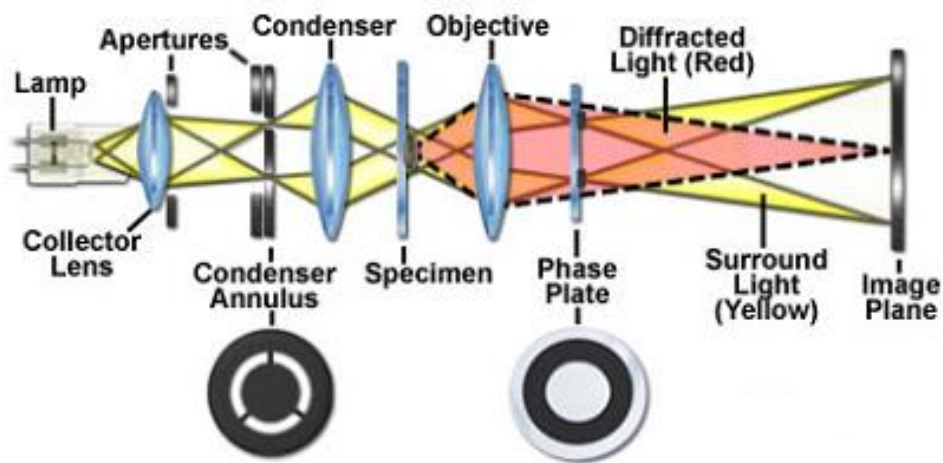


Рис. 2.6. Метод фазового контрасту

Нерозсіяне світло проходить через фазове кільце, і його фаза змінюється, тоді як фаза розсіяного світла не змінюється. Інтерференція між розсіяним та прямим променями викликає зміну інтенсивності зображення. У двокомпонентному прозорому зразку світло розсіюється на межах розділу. У загальному випадку стають видимими локальні зміни товщини чи показника заломлення.

Фазово-контрастне зображення має характерні яскраві ореоли навколо тонкої структури через те, що частка розсіяного світла проходить через кільце фазової пластини. Методом, що дозволяє отримувати зображення без ефекту ореолу, є модуляційний контраст Хоффмана. У цьому методі розсіяне світло змінюється по амплітуді, а не по фазі, диском модулятора в задній фокальній площині об'єктива, а освітлення обмежується щілиною, а не кільцем. Контрастна модуляція Хоффмана використовує поляризатор, що обертається під конденсором для управління освітленням і має асиметричний диск модулятора, що робить систему дуже гнучкою. При цьому зображення чіткі та тривимірні з тінями та текстурами, що створюють враження косого освітлення.

Інтерференційна мікроскопія

В інтерференційній мікроскопії освітлення поділяється на два промені з різними шляхами, і ці промені рекомбінуються так, що вони інтерферують. Інтерференційну картину можна використовувати для вимірювання товщини зразка під час пропускання світла або для дослідження профілю поверхні зразка при відображенні. У мікроскопії відбитого світла світлодільник зазвичай являє собою частково посріблене дзеркало; один пучок відбивається від зразка, а інший від плоского еталонного дзеркала. Цей відносно простий пристрій може бути вбудований у спеціальний об'єктив [35], наприклад, конструкції Mirau або Watson (рис. 2.7). Опірний промінь (5-4-6) та об'єктний промінь (5-7-6) мають однакову довжину оптичного шляху і, таким чином, можуть викликати інтерференцію білого світла.

Вони підходять для звичайних оптичних мікроскопів, але зараз зустрічаються рідко; більшість оптичних профілометрів тепер є приладами спеціального призначення із цифровим виходом.

Варіант із світлом, що проходить, є більш складним, так як необхідно використовувати окремі узгоджені пристрої для поділу, а потім рекомбінації променів.

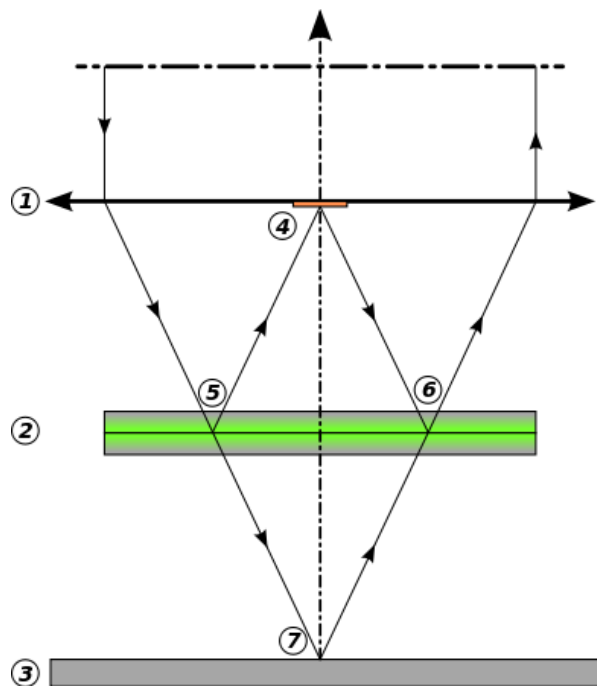


Рис. 2.7. Схема функціонування об'єктива-інтерферометра Мірау:

1 – лінза мікроскопа; 2 – напівпрозоре дзеркало; 3 – поверхня об'єкта; 4 – еталонне дзеркало з еталонним променем; 5 – перше відображення еталонного променя; 6 – третє відображення еталонного променя; 7 – відображення об'єктного променя

У ранніх системах поглинання променя було великим, отже еталонний пучок не проходив через зразок. У системі Яміна-Лебедефа (Zeiss; останній раз випускався в 1980-х роках) опорний промінь зміщений більше, ніж його діаметр, але і опорний, і вимірювальний промені можна побачити в тому самому полі зору. Опорний пучок налаштований так, щоб проходив через прозору область зразка.

Сучасна версія інтерференційної мікроскопії – це диференціальний інтерференційний контраст (також званий контрастом Номарського чи DIC [36]). Тут знову освітлення поділяється на два промені, один з яких зміщений у площині зразка. У DIC промінь зміщується на дуже невелику відстань, набагато меншу за діаметр променя. Промені залишаються незалежними, оскільки світлодільний пристрій є кристалом з подвійним заломленням, що виробляє два промені в станах перпендикулярної поляризації. Область з постійними властивостями не показує контрасту в DIC, тому що обидва промені бачать те саме, але раптова зміна товщини або показника заломлення дає сильний контраст (рис. 2.8).

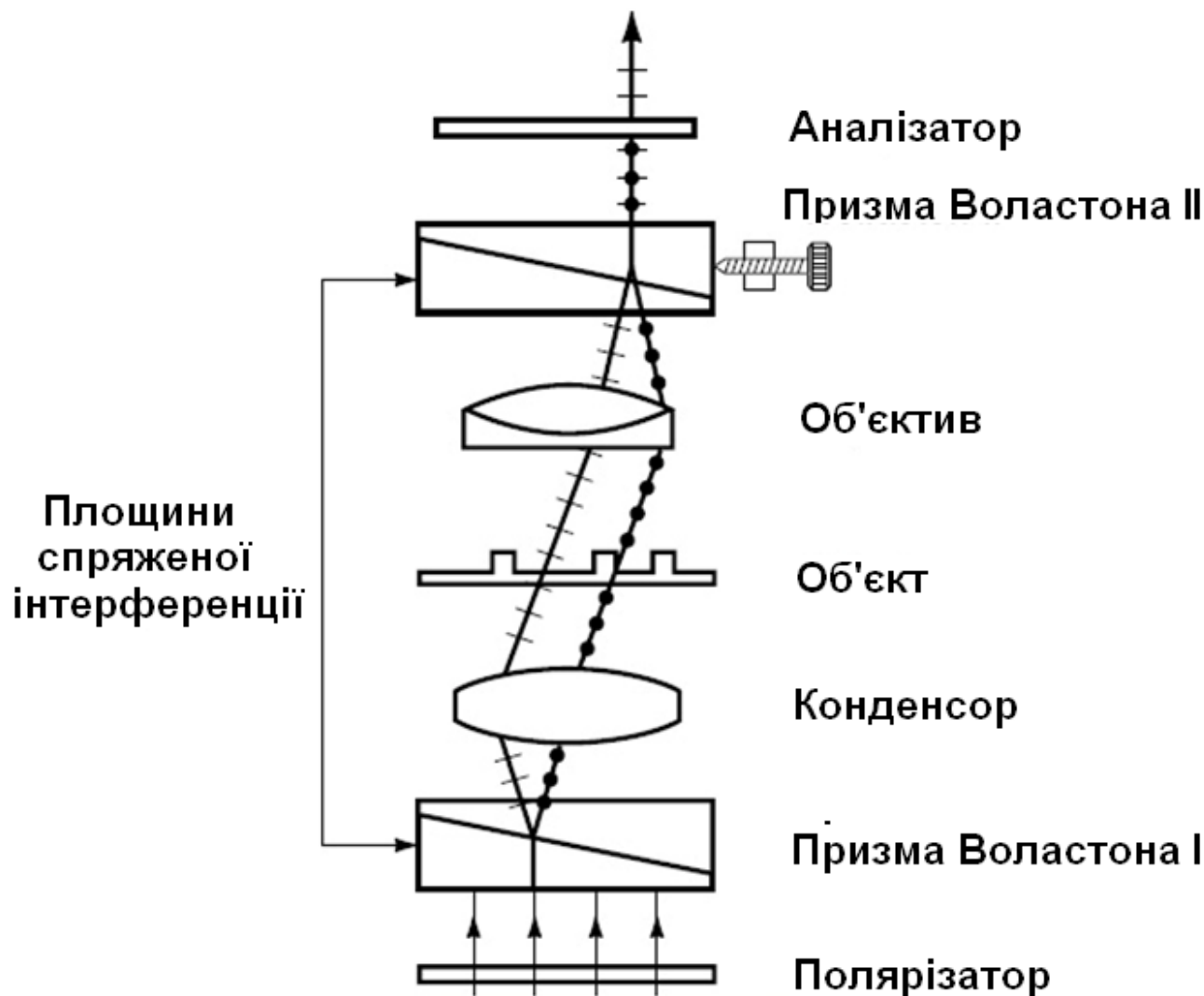


Рис. 2.8. Принцип DIC-мікроскопії

При проходженні монохроматичного світла метод є подібним до модуляційного контрасту Хоффмана, який містить ту ж інформацію, що і фазовий контраст без ореолу і з видимим рельєфом і тінями, як при косому освітленні. У білому світлі інтерференційні кольори можуть створювати вражаючі зображення DIC. З іншого боку, двопроменевий зразок може зіпсувати DIC-зображення, в той час як контраст Хоффмана не зміниться. Як і раніше, при відображенні один пристрій може не тільки проводити поляризацію та поділ променів, але й рекомбінувати відбите світло. Для передачі потрібна пара узгоджувальних пристроїв, один до одного після зразка. Тому диференціальний інтерференційний контраст найлегше використовувати у відбитому світлі, де він дає чітке псевдотривимірне зображення рельєфу поверхні.

Вимірювання показника заломлення

Показник заломлення n малих зразків можна виміряти в оптичному мікроскопі, що допомагає ідентифікувати невідомі матеріали. Дрібні частинки занурюють у

рідину з відомим показником заломлення та спостерігають за ними в світлі, що проходить. Рідини можна змінювати доти, доки $n_{\text{рідина}} = n_{\text{частинка}}$, коли прозора або напівпрозора частка матиме дуже низький контраст. Щоб з'ясувати, чи зміна повинна збільшувати або зменшувати n , зразок можна висвітлити похило. Потім частинки діють як шорсткі лінзи, що збирають лінзи, якщо $n_{\text{рідина}} < n_{\text{частинка}}$. Світло, що падає на один бік частинки, відхилятиметься до осі, і ця сторона здаватиметься яскравою. Це затінення буде інвертовано, якщо $n_{\text{рідина}} > n_{\text{частинка}}$. Як альтернатива осьове освітлення частинок з різкими межами дає вузьку смугу світла поблизу краю, лінію Бекке. Світло розсіюється у бік більшого n , тому лінія з'являється з цього боку, коли фокус знаходиться над часткою (перефокус), а з іншого боку – при недофокусі (рис.2.9).

Фазоконтрастні пристрої збільшують контраст за рахунок відмінностей у показнику заломлення і таким чином дозволяють більш точно визначити n . Фазовий та інтерференційний контраст чутливі до довжини оптичного шляху та, отже, до показника заломлення, усередненого за товщиною зразка. Метод ліній Беке чутливий до показника заломлення поверхні зразка. Волокна часто дають різні результати двома методами через зміну показника заломлення в поперечному перерізі волокна.

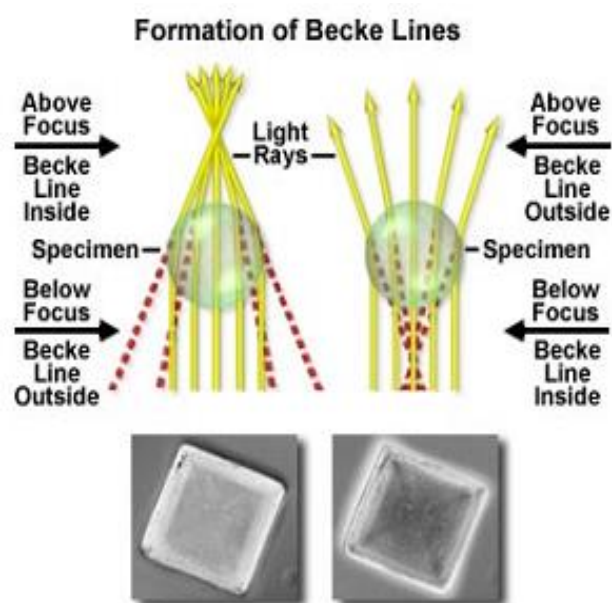


Рис. 2.9. Визначення показника заломлення за допомогою мікроскопа

Поляризаційна мікроскопія

Поляризаційна мікроскопія – це вивчення мікроструктури об'єктів за допомогою їхньої взаємодії з поляризованим світлом [37]. Поляризаційний мікроскоп – це мікроскоп світла, що проходить. Він крім усіх основних характеристик має поворотний предметний столик, поляризатор в системі освітлення і аналізатор між об'єктивом і окуляром. Один або обидва поляризатор і аналізатор повинні обертатися. Поляризатор і аналізатор є полярами, тобто пристроями, що вибірково пропускають світло, поляризоване в одній конкретній площині. Поляри виготовлені з орієнтованої полімерної плівки, яка є дихроїчною – вона вибірково поглинає світло одного стану

поляризації. На сьогоднішній день найбільш поширеним розташуванням поляризаторів у поляризаційному мікроскопі є перехресна поляризація. Площі поляризації двох поляризаторів, що передаються, встановлюються перпендикулярними або «перетинаються», щоб аналізатор не пропускав світло, що передається поляризатором. Без зразка або з ізотропним зразком поле зору буде темним у схрещених полярах. Поляри зазвичай налаштовані на передачу світла, поляризованого в напрямках від 3 до 9 годин і від 6 до 12 годин, представляючи на зразку циферблат годинника. Ці напрями називаються 0 і 90 °. Коли анізотропні зразки, такі як волокна, обертаються на рухомому столику, вони проходять через чотири положення мінімальної інтенсивності і чотири положення максимальної інтенсивності. У положеннях екстинкції напрям орієнтації волокна вирівняно паралельно одному напрямку поляризації, тобто під кутом 0 або 90 (рис. 2.10). Максимальна інтенсивність у положеннях 45 °.

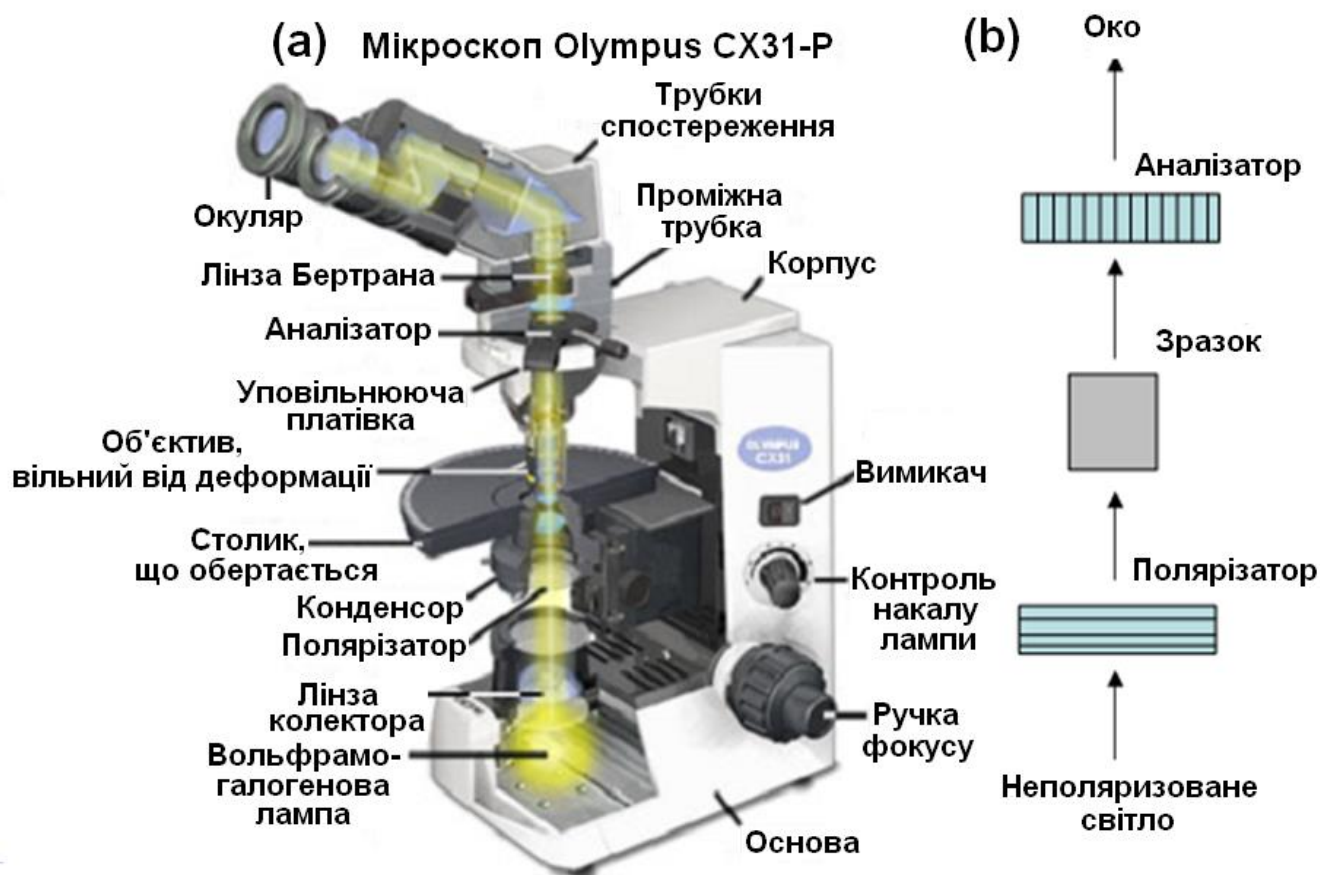


Рис. 2.10. Поляризаційний мікроскоп та його деталі (а) та основний принцип його функціонування (б)

Світло з круговою поляризацією, отримане та проаналізоване додаванням двох схрещених чвертьхвильових пластин (позначених $X/4$) на світловий шлях, по одній

між кожним поляром та зразком, усуває ці положення екстинкції. Усі анізотропні зразки яскраві між схрещеними круговими полярами незалежно від своїх орієнтацій.

Анізотропні матеріали двопроменезаломлюючі, і можна вважати, що вони розщеплюють світло, яке проходить через них, на дві плоскополяризовані хвилі, що коливаються в площинах під прямим кутом один до одного. Ці хвилі мають різні швидкості та показники заломлення n_1 і n_2 . Напрямок коливань вектора електричного поля з великим показником заломлення називається повільним напрямом. Двопроменеломлення зразка являє собою різницю між двома показниками заломлення ($n_1 - n_2$) або Δn . Якщо зразок має чіткий опорний напрям, він використовується для визначення знака подвійного променезаломлення. Якщо еталонним напрямом є повільний напрямок, кажуть, що подвійне променезаломлення позитивне. Прикладами опорних напрямів є довжина волокна та радіус сфероліту.

Більшість подвійного променезаломлення обумовлена орієнтацією оптично анізотропних елементів. Це можуть бути аморфні ланцюги в полімері, вирівняні за рахунок деформації, такої як витягування, або кристали, вирівняні за рахунок деформації або механізму зростання, такого як епітаксія. Однак існує і подвійне променезаломлення. Це виникає, коли матеріал містить принаймні дві фази, які мають різні показники заломлення та деяку розмірність, близьку до довжини хвилі світла. Ефекти форми можуть сприяти двопроменезаломленню як у кополімерах, так і в напівкристалічних полімерах, що слід враховувати під час розрахунку молекулярної орієнтації. Потім вимір подвійного променезаломлення можна використовувати для отримання кількісних даних про ступінь молекулярної орієнтації у зразку.

В принципі, подвійне променезаломлення можна виміряти безпосередньо, дослідивши два показники заломлення зразка та взявши різницю. Але цей метод не точний, тому натомість вимірюються товщина зразка та уповільнення. Запізнення визначається як (Δn_x – товщина зразка) і вимірюється за допомогою компенсатора, що є кристалічною пластиною з відомим запізненням. Вимірюваний зразок встановлюється в положення -45° між схрещеними полюсами і в його паз вставляється компенсатор. Він розташовується над зразком, але нижче за аналізатор на $+45^\circ$. Компенсатор регулюють доти, доки зразок стане темним, коли його уповільнення точно компенсується компенсатором. Якщо таке регулювання неможливе, зразок необхідно повернути на 90° до $+45^\circ$.

У білому світлі анізотропні структури можуть здаватися яскраво забарвленими, якщо дивитися на них у схрещених (або паралельних) полярах. Ці кольори поляризації або кольору інтерференції залежать від запізнення. Оцінити уповільнення

вибірки можна за стандартною послідовністю кольорів, опублікованою у вигляді діаграми Мішеля-Леві. Колір також можна використовувати для знаходження ознаки невеликого уповільнення, коли червона пластина першого порядку вставляється компенсатором в біле світло. Існують сучасні пристрої, в яких поляризуючі елементи мають електропривід та керуються комп'ютером. Вони дозволяють одночасно вимірювати запізнювання та напрямок орієнтації у кожній точці зображення і, таким чином, створювати карти запізнювання та орієнтації.

Поляризаційний мікроскоп може мати лінзу Бертрана. При додаванні лінзи в мікроскоп отримуємо коноскопичний вигляд; тобто мікроскоп змінює зображення на вигляд задньої фокальної площини об'єктива. З об'єктивом з високою числовою апертурою це свідчить про вплив поляризованого світла, що проходить через зразок у широкому діапазоні напрямків. Найчастіше його застосовують у мінералогії визначення оптичних осей кристалів.

2.3.2 Неоптична мікроскопія

Електронна мікроскопія

Довжина хвилі розігнаного електрона визначається величиною напруги, що прискорює (формула Де-Бройля). І в сучасних приладах межа роздільної здатності становить до 0,1 нм, що достатньо для дослідження атомарних та молекулярних структур. Перший прототип електронного мікроскопа з магнітними лінзами реалізований М. Кнолем та Е. Руска у 1932 році.

Електронні мікроскопи як правило є вакуумними приладами, так як при нормальному атмосферному тиску електронний пучок сильно розсіюється і поглинається, що унеможливорює його фокусування. Тому робочий вакуум у камері мікроскопа має бути 10^{-5} тор, або краще. В електронній мікроскопії, на відміну від оптичної, використовуються не скляні, а електромагнітні лінзи, що являють собою багатошарові котушки, через які пропускають постійний струм. За рахунок створення певної геометрії поля електромагнітної лінзою електрони можуть бути зібрані в одну точку (фокус). Зображення, одержувані методом електронної мікроскопії, є чорно-білими і визначають характер відображення, випромінювання, поглинання та пропускання електронів структурою проби. За аналогією з оптичними мікроскопами електронні поділяють на просвічуючі (ПЕМ/ТЕМ) та умовно відбивні (растрові або скануючі, РЕМ/СЕМ/SEM).

Растрова електронна мікроскопія

Мікроскоп, в якому невеликий електронний зонд сканує поверхню зразка і результуючі сигнали (наприклад, вторинні електрони) відображаються шляхом їх синхронізації з положенням електронного зонда, називається скануючим (SEM, SEM) або растровим електронним мікроскопом (РЕМ), а його основний режим спостереження називається растрової електронної мікроскопії. Як правило, в растрової електронної мікроскопії як сигнал використовуються вторинні електрони або зворотновідбиті електрони, а напруга мікроскопа, що прискорює, становить від 10 до 20 кВ. РЕМ досить технічно складний прилад, оскільки електронне освітлення проби пов'язане зі скануванням по сітці (растру) в площині проби, а роздільна здатність РЕМ пов'язана меншою мірою з хвильовими властивостями електронного променя, а більшою – з його перетином і кроком сканування. На рис. 2.11 представлена блок-схема звичайного SEM, що показує електронно-оптичну колону з трьома конденсорними лінзами, використовуваними для формування зонда, а також скануючий генератор – загальне джерело для сканування дисплея і сканування зонда.

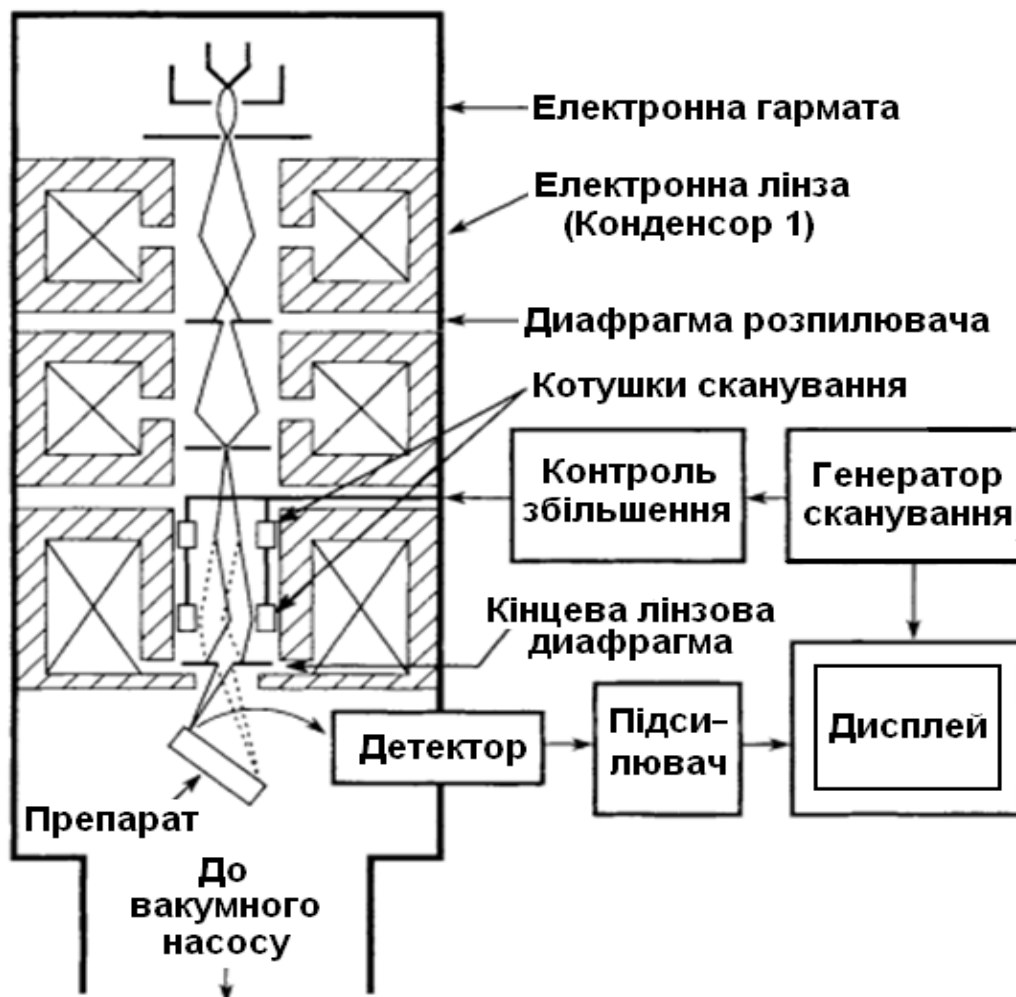


Рис. 2.11. Схематична діаграма скануючого електронного мікроскопа

Показано дві пари котушок сканування у корпусі SEM. Це подвійне відхилення дозволяє променю, що сканує, пройти через кінцеву апертуру. Часто використовується чотири пари котушок для подвійного відхилення по X та Y напрямках. Роздільна здатність РЕМ зазвичай нижче роздільної здатності ПЕМ, хоча сучасні РЕМ дозволяють досліджувати атомарні та молекулярні проби.

Оскільки як випромінювання використовується потік електронів, а зображення формується на основі фізичних процесів, відмінних від процесів в оптичних системах, електронна мікроскопія, зокрема РЕМ, має свій набір методів контрастування та їх додатків, табл. 2.3.

Таблиця 2.3

Коротке зведення видів контрасту в РЕМ

№	Вид розмаїття	Особливості чи принцип	Застосування
1	2	3	4
1	Контраст, який визначається атомним складом мішені	При формуванні контрасту на зразку, що має області, які відрізняються за атомним складом, коефіцієнт відображення електронів залежить від атомного номера і зростає зі зростанням останнього. Тому на екрані РЕМ області, що містять елементи з високим атомним номером, матимуть світліший контраст порівняно з легшими елементами.	Якісний аналіз атомного складу поверхні в РЕМ
2	Топографічний контраст	Найбільше застосування методи РЕМ отримали при дослідженні топографії поверхні. Цей тип контрасту виникає за рахунок впливу рельєфу поверхні на відбиті і вторинні електрони, і має велику схожість із зображенням, що формується у світловому мікроскопі, і тому інтерпретація його багато в чому аналогічна до опису контрасту в оптичному мікроскопі.	Основний вид розмаїття РЕМ

Продовження таблиці 2.3

1	2	3	4
3	Контраст каналування електронів	Електрони при певних кутах падіння можуть захоплюватися каналами, які утворюються системами кристалографічних площин. У випадку, коли умова задовольняється для декількох сімейств площин, на екрані формується зображення смуг, що перетинаються, кожна з яких пов'язана зі своїм певним сімейством кристалографічних площин. Зазвичай такий контраст використовується для визначення просторового орієнтування кристала або окремих його ділянок.	Застосовується при дослідженні полікристалічних зразків у РЕМ та при якісному аналізі фазового складу поверхні
4	Магнітний контраст	На траєкторії руху електронів впливають магнітні поля, що є у зразку або поблизу його поверхні. Растрова електронна мікроскопія дозволяє досліджувати розподіл магнітних полів на поверхні магнітних матеріалів.	Лоренцева мікроскопія
5	Потенційний (вольтовий) контраст	Аналогічні магнітного контрасту ефекти виникають і під дією неоднорідностей електростатичних полів на поверхні зразка. Слід зазначити, що помітний ефект можливий лише для низькоенергетичних електронів з енергією порядку кількох десятків еВ. Механізм такого розмаїття пов'язаний із зміною числа вторинних електронів, що потрапляють у детектор з різних точок зразка за рахунок зміни їх траєкторій під	Потенційний вольтовий контраст в електронній мікроскопії використовується для візуалізації варіацій електричного потенціалу у зразках. Цей метод дозволяє

1	2	3	4
		дією розподіленого потенціалу на поверхні. Цей тип контрасту особливо ефективно використовується для спостереження інтегральних схем різного ступеня складності в процесі їх роботи і дозволяє спостерігати зміни потенційного рельєфу, що відбуваються при різноманітних перемикаваннях у схемі.	досліджувати дефекти, доменні структури та поведінку напівпровідників, що критично важливо для матеріалознавства та мікроелектроніки.

Також в силу особливостей обробки інформації та масштабів при дослідженнях РЕМ використовується свій інструментарій пробопідготовки, наприклад:

1. Напилення електропровідних покриттів на діелектричні зразки. Діелектрик здатний накопичувати на поверхні електрони, що викликає його небажано яскраве надлишкове світіння. Для виключення даного ефекту використовують провідні покриття з товщиною, що не маскує досліджуваний рельєф, порядки одиниць або часток нанометра. В якості таких покриттів використовують вуглець, золото, платину та ін.

2. Метод реплік чи відбитків із поверхні. У ряді випадків немає можливості досліджувати методом РЕМ структуру в її нативному стані, тому з проби роблять зліпок за допомогою пластичного полімеру, а потім наносять струмопровідне покриття (відтіняють), іноді вихідну полімерну форму видаляють.

Просвічувальна електронна мікроскопія

Традиційні ПЕМ більшою мірою схожі з оптичними системами ніж РЕМ. Звичайна ПЕМ є найважливішим інструментом візуалізації внутрішньої мікроструктури надтонких зразків. Електронний промінь не сканує пробу, а формує зображення повністю. Більш тонкі або проникні для електронного потоку деталі проби дають світлий контраст у електронах, що пройшли; щільні ділянки більшою мірою розсіюють електрони та формують темний контраст у світлопольному зображенні. В цілому зображення ПЕМ досить схоже на чорно-біле зображення світлового мікроскопа, що просвічує, проте масштаб об'єктів в ПЕМ на кілька порядків менше. Оскільки в ПЕМ необхідно «просвітити» пробу електронами

наскрізь, використовується більша ніж у РЕМ напруга, що прискорює, до 1 МВ і більш протяжна електронно-оптична система.

ПЕМ-зображення – це двовимірна проекція внутрішньої структури матеріалу. Існує кілька видів контрасту, що становлять будь-яке ПЕМ-зображення. Коротке зведення наведено у табл. 2.4.

Таблиця 2.4

Коротке зведення видів контрасту в ПЕМ

№	Вид контрасту	Особливості чи принцип	Застосування
1	Контраст ущільнень	При проходженні через тонкий зразок електрони зазнають різноманітного розсіювання, яке призводить до зміни їх розподілів по енергії та кутах. Біологічні зразки найчастіше навмисно забруднюють важкими металами, такими як осмій та уран, щоб збільшити контрастність зображень тих структур, які виявились забрудненими.	Основний вид контрасту в ПЕМ
2	Дифракційний контраст	Дифракція є основним механізмом візуалізації у разі кристалічних зразків, особливо при помірному збільшенні. Цей контраст походить від різниці амплітуд дифрагованого та недифрагованого пучків, що призводить до різниці у сформованому тими та іншими пучками зображень. За допомогою відбору окремих дифракційних плям, пов'язаних з відповідною кристалічною структурою, можна визначати ті кристаліти, на яких відбулася дифракція.	Якісний аналіз фазового складу зразка в ПЕМ
3	Контраст контурів вигину	У більшості випадків тонкі зразки вигнуті, а це призводить до того. Це викликає чергування на зображенні світлих і темних областей, які називаються згинальними контурами.	Пряме спостереження полів деформації на ПЕМ-зображеннях

1	2	3	4
4	Контраст варіацій товщини зразка	Клиноподібні кристали або похилі межі зерен дають відповідні зміни в інтенсивності, звані смуги товщини, якими можна обчислити товщину зразка.	Електронна голографія
5	Контраст дефектів кристала	При зміщенні атомів кристалічного зразка від їх положень у ґратах із-за поля напруги, викликаного дефектом в кристалі, умови дифракції змінюються. Це може виявитися контрастом на зображенні	Спостереження кристалічних дефектів у ПЕМ
6	Фазовий контраст: зйомка решітки	Фазовий контраст виникає через різницю фаз електронів, що формують зображення, та їх інтерференції. Він присутній практично на всіх ПЕМ-зображеннях, але особливо добре помітний у вигляді плямистого у при великому збільшенні. Фазовий контраст використовується для атомної роздільної здатності. Формує темні плями від «стопок атомів» в орієнтованих зразках	ПЕМ з атомарною роздільною здатністю

Для дослідження в ПЕМ використовуються екстремально тонкі проби (до одиниць нм завтовшки) у вигляді дисків діаметром 3 мм.

Для підготовки зразків використовується низка специфічних засобів пробопідготовки:

Метод дроблення – застосовний до оксидів та кераміки, є найпростішим серед методів пробопідготовки. Його застосування обмежене матеріалами, що мають тенденцію до сколювання. Зразок зазвичай розмелюють в агатовій ступці за допомогою матового пестика. Лусочки промивають у розчинниках і поміщають на вуглецеву сітку.

Електрополірування використовується головним чином для виготовлення тонких плівок металів і сплавів. Спочатку масивний зразок розрізається на тонкі пластинки завтовшки 0,3 мм, а потім тонку пластинку витончують механічно до товщини 0,1 мм. Електрополірування проводять у спеціальному розчині електроліту

шляхом подачі постійного струму. Електрополірування закінчується, коли у центральній частині пластинки з витонченими областями з'являється отвір. Пробу досліджують надтонким краєм навколо отвору. Хімічне травлення часто використовують для витончення напівпровідників, таких як кремній. Витончення виконується хімічно, тобто шляхом занурення зразка в конкретний розчин, що травить. Подібно до електрополірування, спочатку необхідно підготувати тонкі пластинки (товщиною 0,1–0,2 мм). Якщо в центральній частині пластинки сформувати невелике заглиблення, то шляхом розтравлення центральної зразкової області можна приготувати отвір, зберігаючи краї зразка відносно товстими.

Ультрамикротомія використовується для підготовки тонких зрізів біологічних зразків та іноді – тонких плівок неорганічних матеріалів, які легко піддаються різанню. Зразки таких плівок або порошки зазвичай фіксуються в епоксидній смолі і нарізуються скляним ножом перед нарізкою їх алмазним ножом. Цей процес необхідний, оскільки зразки в епоксидній смолі легко піддаються нарізанню алмазним ножом. Для фіксації зразків використовують акрилову чи епоксидну смолу.

Іонне травлення часто використовується для отримання тонких областей, особливо на керамічних, напівпровідникових та багатошарових зразках. У цьому методі використовується так зване явище розпилення, коли атоми вибиваються із поверхні при опроміненні її прискореними іонами. Зазвичай для іонного травлення застосовуються іони аргону, і кут падіння на дисковий зразок і напруга, що прискорює, вибираються рівними 10–20° і кілька кіловольт відповідно. У звичайних системах іонного травлення процес травлення закінчується автоматично, коли зразок протравлюється до появи отвору, що визначається лазерним променем.

Метод іонного травлення фокусованим іонним пучком спочатку було розроблено з метою фіксації напівпровідникових приладів. Іонні пучки сильно фокусуються у невеликій ділянці, і зразок швидко витончується внаслідок іонного розпилення. Зазвичай застосовують іони Ga з прискорювальною напругою 30 кВ та щільністю струму близько 10 А/см². Розмір пучка становить кілька десятих нанометрів. Детектуя вторинні електрони, емітовані зі зразка при його опроміненні іонним пучком, можна спостерігати зображення поверхні у вторинних електронах, подібне до зображення в РЕМ. Таким чином, спостерігаючи зображення у вторинних електронах, можна вибрати відповідну область для витончення.

Вакуумне напилення – застосовується для підготовки однорідних тонких плівок на металах та сплавах. Цей метод корисний для приготування еталонних зразків, які застосовуються для вимірювання товщини.

Методи скануючої зондової мікроскопії

У 80-х роках XX століття з'явилося нове сімейство мікроскопічних методів заснованих на растровому скануванні поверхні зразка електромеханічною системою та оцінці мікротопографії та різноманітних локальних властивостей поверхні. Це сімейство отримало назву скануюча зондова мікроскопія (СЗМ) [7]. Особливість цього сімейства методів в організації прецизійних переміщень зонда в площині зразка і по вертикалі на основі п'єзосканера, що керується деформацією в зовнішньому полі, а також подальшого накопичення і комп'ютерної обробки отриманої інформації. Системи СЗМ безлінзові, вони позбавлені характерних спотворень у вигляді аберацій. Їх роздільна здатність оцінюється геометричними розмірами гострого зонда і перерізом сигналу, що детектується, проте в силу особливостей процесу зйомки, СЗМ-методи мають ряд власних специфічних спотворень. Наприклад, такі спотворення як:

- постійна складова – не несе інформації про рельєф поверхні, а відображає точність підведення зразка в середину динамічного діапазону переміщень сканера по осі Z, видаляється із СЗМ кадру програмним способом;
- постійний нахил – займає надмірний обсяг корисного простору в СЗМ кадрі, маскує дрібні деталі зображення, усувається за допомогою програмної операції віднімання постійного нахилу;
- спотворення, пов'язані з неідеальністю сканера, такі як нерівноправність прямого та зворотного ходу сканера (гістерезис), крип та нелінійність п'єзокераміки компенсуються апаратними засобами та вибором оптимальних режимів сканування.

Часто СЗМ зображення є суперпозицією реального рельєфу і деякої поверхні другого (а часто і вищого) порядку – усувається програмно підбором та видаленням відповідної несучої поверхні. Шуми апаратури, нестабільності контакту зонд-зразків при скануванні, зовнішні акустичні шуми та вібрації призводять до у в кадрі – видаляються програмними засобами, наприклад, медіанною фільтрацією. Періодичні перешкоди паралельно або діагонально напрямку сканування - видаляються програмною процедурою вирівнювання кадру по рядках.

Скануючий тунельний мікроскоп (СТМ) [38] – перший із сімейства зондових мікроскопів – був винайдений у 1981 році швейцарськими вченими Гердом Біннігом та Генріхом Рорером. Справжнє визнання дана методика отримала після візуалізації атомарної структури поверхні ряду матеріалів та, зокрема, реконструйованої поверхні кремнію. 1986 року за створення тунельного мікроскопа Г. Біннігу та Г. Рореру було присуджено Нобелівську премію з фізики. Слідом за тунельним мікроскопом

протягом короткого часу були створені атомно-силовий мікроскоп (АСМ), магнітно-силовий мікроскоп (МСМ), електросиловий мікроскоп (ЕСМ), ближньопольний оптичний мікроскоп (БОМ) і багато інших приладів, що мають подібні принципи роботи і названі скануючими зондовими мікроскопами. В даний час зондова мікроскопія – це область техніки, що бурхливо розвивається, і застосовується для прикладних наукових досліджень. Види розмаїття в СЗМ виділилися в самостійні методики мікроскопії, тому СЗМ, що реалізує кілька видів розмаїття, називають багатофункціональним приладом, реалізуючим кілька мікроскопічних методик. Ідеальним зразком для СЗМ методів є плоска проба з рельєфністю до 10 мкм (деякі прилади мають обмеження за площею зразка, деякі мають виносні модулі для досліджень великогабаритних виробів), деталі якої стійкі при невеликих фізико-механічних впливах зонда. Звідси випливає, що у СЗМ можуть застосовуватися різноманітні засоби підготовки проб, такі як мікротомія та ультрамікротомія, полірування, травлення. Дисперсні частинки зазвичай фіксують на підкладці шляхом висушування, приклеювання електростатичної взаємодії та ін. Окрім безлічі принципів зондової діагностики, можуть бути реалізовані принципи зондової літографії, коли відбувається безпосередній контрольований вплив на зразок, локальне травлення, зарядка, опромінення, переміщення та поділ окремих молекул. Ці принципи виділені в окремий напрямок нанотехнологій – зондову нанотехнологію.

Зондову нанотехнологію визначають як методи формування, модифікації та позиціонування елементів нанометрових розмірів, що складаються з окремих молекул і атомів, на поверхні підкладок за допомогою зонда та можливість одночасної їх візуалізації та контролю. Зондові нанотехнології поділяють на проведені в глибокому вакуумі та при атмосферному тиску в газі та рідині. Історично першим у сімействі зондових мікроскопів з'явився скануючий тунельний мікроскоп (СТМ). Принцип роботи СТМ заснований на явищі тунелювання електронів між металевим зондом і зразком, що проводить, в зовнішньому електричному полі. У СТМ зонд підводиться до поверхні зразка на відстані кілька ангстрем. Експонентна залежність тунельного струму від відстані дозволяє здійснювати регулювання відстані між зондом і зразком у тунельному мікроскопі з високою точністю. Система зворотного зв'язку підтримує величину тунельного струму між зондом і зразком на заданому рівні, що обирається оператором. Контроль величини тунельного струму, а отже, і відстані «зонд-поверхня» здійснюється за допомогою переміщення зонда вздовж осі Z за допомогою п'єзосканера. Зображення рельєфу поверхні у СТМ формується двома способами. У режимі постійного тунельного струму зонд

переміщується вздовж поверхні здійснюючи растрове сканування. При цьому зміна напруги на Z-електроді п'єзоелемента в ланцюзі зворотного зв'язку записується у пам'ять комп'ютера у вигляді СТМ-кадра. При дослідженні атомарно гладких поверхонь використовують режим постійної висоти, коли зонд переміщується над поверхнею з відривом кількох ангстрем, у своїй зміні тунельного струму реєструються як СТМ зображення поверхні. У СТМ використовуються електропровідні зонди з вольфрамового або платина-іридієвого дроту, заточені електрохімічно або механічно.

Атомно-силова мікроскопія

Атомно-силовий мікроскоп (АСМ, англ. *AFM - atomic-force microscope*) - скануючий зондовий мікроскоп високої роздільної здатності, здатний визначати рельєф поверхні з роздільною здатністю від нанометра і вище. В основі атомно-силової мікроскопії (АСМ) [39] лежить силова взаємодія між зондом і поверхнею, для реєстрації якої використовуються спеціальні зондові датчики, що є пружною консолю з гострим зондом на кінці. Сила, що діє на зонд з боку поверхні, призводить до згинання консолі. Реєструючи величину згину, можна контролювати силу взаємодії зонда з поверхнею.

В основі найбільш поширеної методики АСМ лежить силова взаємодія між досліджуваною поверхнею і консольною балкою (кантилевером) з гострим кремнієвим щупом на вільному кінці. Як правило, цей щуп (зонд) має форму конуса із заокругленою вершиною. Довжина балки становить близько 100-200 мкм, висота конуса 1-3 мкм. Радіус вершини зонда (який і визначає роздільну здатність приладу) у сучасних кантилеверів варіюється від 1 до 50 нанометрів. Сила, що діє на зонд з боку поверхні, призводить до згинання консолі. Реєструючи величину вигину, можна контролювати силу взаємодії щупа з об'єктом, що досліджується. У сучасних мікроскопах при цьому використовуються оптичні методи (рис. 2.12).

Оптична система АСМ юстується таким чином, щоб випромінювання напівпровідникового лазера фокусувалася на консолі зондового датчика, а відбитий промінь потрапляв на реєструючий фотодіод. Загалом дана сила має як нормальну до поверхні, так і латеральну складові (латеральна складова дозволяє отримувати контраст LF або контраст тангенціальних сил). Просторова роздільна здатність АСМ визначається радіусом закруглення зонда та чутливістю системи, що реєструє відхилення консолі. В даний час реалізовані конструкції АСМ, що дозволяють одержувати атомарну роздільну здатність при дослідженні поверхні зразків. Зонди АСМ виготовляються методами фотолітографії та травлення з кремнієвих пластин.

Радіус заокруглення сучасних АСМ зондів становить 1–50 нм залежно від типу зондів та технології їх виготовлення. Кут при вершині зонда –10-20 °.

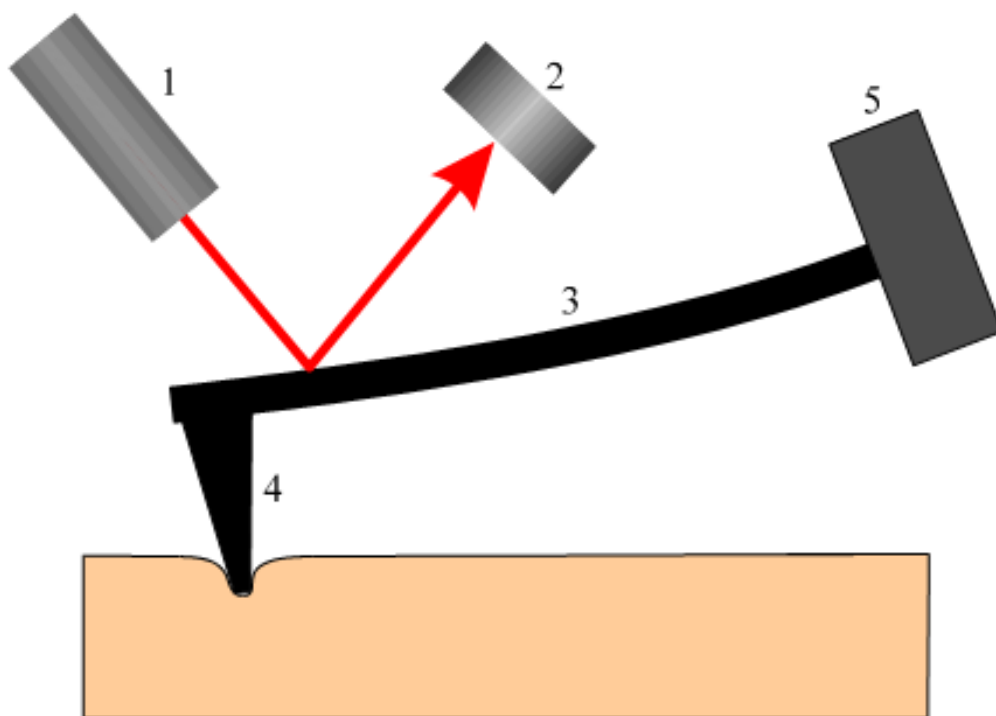


Рис. 2.12. Принципова схема роботи атомно-силового мікроскопа: 1 – лазер; 2 – приймальний фотодіод; 3 – кантилевер; 4 – щуп; 5 – основа

Умовно методи отримання інформації про рельєф та властивості поверхні за допомогою АСМ можна розбити на дві великі групи:

1. Контактні квазістатичні та безконтактні коливальні. У контактних квазістатичних методиках вістря зонда знаходиться у безпосередньому зіткненні з поверхнею. Зображення рельєфу досліджуваної поверхні формується або за постійної сили взаємодії зонда з поверхнею, або за постійної середньої відстанню між основою зондового датчика і поверхнею зразка.

2. Коливальні АСМ методики застосовуються для дослідження зразків з малою жорсткістю та засновані на реєстрації параметрів взаємодії коливального кантилевера з поверхнею. Ці методики дозволять суттєво зменшити механічну дію зонда на поверхню в процесі сканування. При скануванні зразка реєструється зміна амплітуди та фази коливань кантилевера (використовується для отримання фазового АСМ контрасту або контрасту локальної твердості поверхні).

Література до глави 2

1. Horst F. Basic One- and Two-Dimensional NMR Spectroscopy. 4th ed. Wiley VCH, 2022. 947 p.
2. Wartewig S. Spectroscopic Techniques: An Interactive Course IR and Raman Spectroscopy: Fundamental Processing. Wiley-VCH, 2003. 185 p.
3. Van Doorslaer S., Murphy D.M., Drescher M., Jeschke G. Topics in Current Chemistry 321. EPR Spectroscopy: Applications in Chemistry and Biology. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 2012. 246 p.
4. Scheinmann F. (Eds.) An Introduction to Spectroscopic Methods for the Identification of Organic Compounds. Mass Spectrometry, Ultraviolet Spectroscopy, Electron Spin Resonance Spectroscopy, Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy (Recent Developments), Use of Various Spectral Methods Together, and Documentation of Molecular Spectra. Pergamon, 1973. 354 p.
5. Van Grieken R., Markowicz A. Practical spectroscopy. Handbook of X-Ray Spectrometry. 2nd ed., rev. and expanded. Marcel Dekker, 2002. 984 p.
6. Ивойлов Н.Г. Мессбауэровская спектроскопия. Конспект лекций. Казанский университет, 2003. 96 с.
7. Peng L., Zhang H., Hemmer P., Liang H. (auth.), Bhushan B. (eds.) NanoScience and Technology. Scanning Probe Microscopy in Nanoscience and Nanotechnology Springer-Verlag. Berlin Heidelberg, 2013. 633 p.
8. Michler G. H. Springer Laboratory Electron Microscopy of Polymers. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 2008. 471 p.
9. Williams D. B., Carter C. B. Transmission electron microscopy: a textbook for materials science. 2nd ed. Springer, 2009. 779 p.
10. Herman B. (auth.), Slavík J. (eds.) Fluorescence Microscopy and Fluorescent Probes. Springer, 1996. 306 p.
11. Zayats A., Richards D. Nano-Optics and Near-Field Optical Microscopy. Artech House, 2008. 379 p.
12. Jerome W. G., Price R. L. Basic Confocal Microscopy. 2nd ed. Springer, International Publishing, 2018. 371 p.
13. Бёккер Ю. Спектроскопия / Пер. с нем. Л. Н. Казанцевой, под ред. А. А. Пупышева, М. В. Поляковой. М.: Техносфера, 2009. 528 с.
14. Russ J. C. Computer-Assisted Microscopy: The Measurement and Analysis of Images. Springer, 1990. 470 p.

15. Rebollo E., Bosch M. *Methods in Molecular Biology. Computer Optimized Microscopy: Methods and Protocols*. Springer, New York; Humana, 2019. 467 p.
16. Пантелеев В., Егорова О., Клыкова Е. Компьютерная микроскопия, Техносфера, 2005. 305 p.
17. Дворкін Л.Й., Скрипник І.Г. Фізико-хімічні і фізичні методи дослідження будівельних матеріалів. Рівне: НУВГП, 2006. 218 с.
18. Скрипник І.Г. Фізико-хімічні методи дослідження будівельних матеріалів: лабораторний практикум. Рівне: НУВГП, 2011. 220 с.
19. Фролов К.В. Машиностроение. Энциклопедия в 40тт. Машиностроение энциклопедия. Раздел II (материалы в машиностроении), том II-01: Физико-механические свойства. Испытания металлических материалов. Машиностроение, 2010. 856 с.
20. Мартенс А. Испытание строительных материалов. Ч. 1: Способы испытания, 1910. 456 с.
21. Yao Wu, Testing and evaluation of advanced building materials : selected, peer reviewed. *Key engineering materials: papers from the first national academic symposium on testing and evaluation of building materials (TEBM 2012)*. V. 539. June 22-24, 2012, Shanghai, China, Trans Tech Publications Ltd, 2013. 289 p.
22. Галунин А. А., Гапеев А. А., Поспичал В. Оценка зависимости динамических модулей упругости от пористости образцов известняка методом импульсной диагностики. *Горный информационно-аналитический бюллетень*. 2021. № 4-1. С. 98-107.
23. Малинин Н. Н. Прикладная теория пластичности и ползучести. М., Машиностроение, 1968. 400 с.
24. Овчинников П.Ф., Круглицкий Н.Н., Михайлов Н.В. Реология тиксотропных систем. К.: Наукова думка, 1972. 120 с
25. Fic S.B., Vyrovoy V.N., Dorofeev V.S. *Procesy samoorganizacji struktury kompozytowych materialow budowlanych*. Lublin: Politechnika Lublenska, 2013. 143 p.
26. Сироткин О.С., Сироткин Р.О. Основы теоретического материаловедения: учеб. пособие. Казань: Казан. гос. энерг. ун-т, 2017. 312 с.
27. Фельц А., Аморфные и стеклообразные неорганические твердые тела. пер. с нем., М., 1986. 235 с.

28. Композиционные строительные материалы и конструкции пониженной материалоемкости / Соломатов В.И., Выровой В.Н., Дорофеев В.С., Сиренко А.В. К.: Будівельник, 1991. 144 с.
29. Клапченко В. И., Краснянский Г.Е., Азнаурян И.А. Электрофизические исследования строительных материалов: монография. Киев, 2002. 84 с.
30. Бернацкий А.Ф. и др. Электрические свойства бетона. М.: Энергия, 1980. 208с.
31. Simon-Stickley A. Image and Imagination of the Life Sciences. *NTM Zeitschrift für Geschichte der Wissenschaften, Technik und Medizin*. 2019. Vol. 27, iss. 2. P. 109–144.
32. Tsong T. T., Sweeney J. Direct observation of the atomic structure of W(100) surface. *Solid State Commun.* 1979. V. 30, № 7. P. 767-770
33. Paciornik S., d’Almeida J. Digital microscopy and image analysis applied to composite materials characterization. *Revista Matéria*. 2010. Vol. 15, № 2. P.172–181.
34. Herman B. and Lemasters J. J. (eds.), *Optical Microscopy: Emerging Methods and Applications*. New York: Academic Press,1993. 441 p.
35. Sheppard C.J.R., Roy M. Low-Coherence Interference Microscopy. *Optical Imaging and Microscopy*. 2003.Vol 87. P. 257–273.
36. Murphy, D. Differential interference contrast (DIC) microscopy and modulation contrast microscopy. *Fundamentals of Light Microscopy and Digital Imaging*. 2001 Wiley-Liss, New York. P. 153–168.
37. Кактурский Л.В. Поляризационная микроскопия. Микроскопическая техника. М.: Медицина, 1996, 115 с.
38. Миронов В.Л. Основы сканирующей зондовой микроскопии. Нижний Новгород: Техносфера, 2004.114 с.
39. F. Giessibl, Advances in Atomic Force Microscopy. *Reviews of Modern Physics*. 2003. Vol.75 (3). P. 949-983.

ГЛАВА 3

МЕТОДИ КОМП'ЮТЕРНОЇ МІКРОСКОПІЇ

3.1 Основи цифрової мікроскопії

Оптична мікроскопія добре зарекомендувала себе як інструмент дослідження у матеріалознавстві. У сучасній мікроскопії аналогові детектори світла, такі як людське око або фотоплівка, замінюються на цифрову камеру. Цифрова мікроскопія базується на формуванні зображення за допомогою оптики, реєстрацію зображення цифровою камерою та збереженні даних зображення у комп'ютерному файлі. Для оптимального використання цифрової мікроскопії необхідно враховувати особливості та обмеження, характерні для кожного з цих процесів. Основні особливості цифрової мікроскопії, порівняно із звичайною оптичною, виникають при цифровій фіксації зображення.

3.1.1 Цифрова реєстрація оптичного зображення

Архітектура датчика освітленості

Більшість датчиків світла (камер), що використовуються в мікроскопії, створені на основі кремнію. Цей елемент може утворювати великі кристали, в яких кожен атом пов'язаний зі своїми шістьма сусідами, утворюючи трикутну прямокутну структуру решітки. Падаючий фотон може розірвати один із цих зв'язків, вивільнивши електрон (фотоелектричний ефект). Тонкий шар металу, нанесений на поверхню кремнію і заряджений позитивною напругою, створює потенційну яму, що збирає та зберігає електрони (рис. 3.1). На рис.3.1 позначені фотони, що падають на світлочутливу яму, та фотоелектрони (e^-), захоплені в потенційній ямі.

Кожна потенційна яма відповідає світлочутливому елементу камери. Залежно від конструкції елемента розрізняють декілька типів камер: CCD (пристрій із зарядним зв'язком), CID (пристрій інжекції заряду), CMOS APS (додатковий металооксидно-напівпровідниковий активний піксельний датчик), CMOS PPS (додатковий металооксидно-напівпровідниковий датчик), пасивний піксельний датчик та інші [1]. Проте всі розглянуті тут камери працюють як прямокутний масив світлочутливих елементів (чипів).

Продуктивність такого пристрою характеризується відношенням сигнал/шум SNR, що визначає якість виміру.

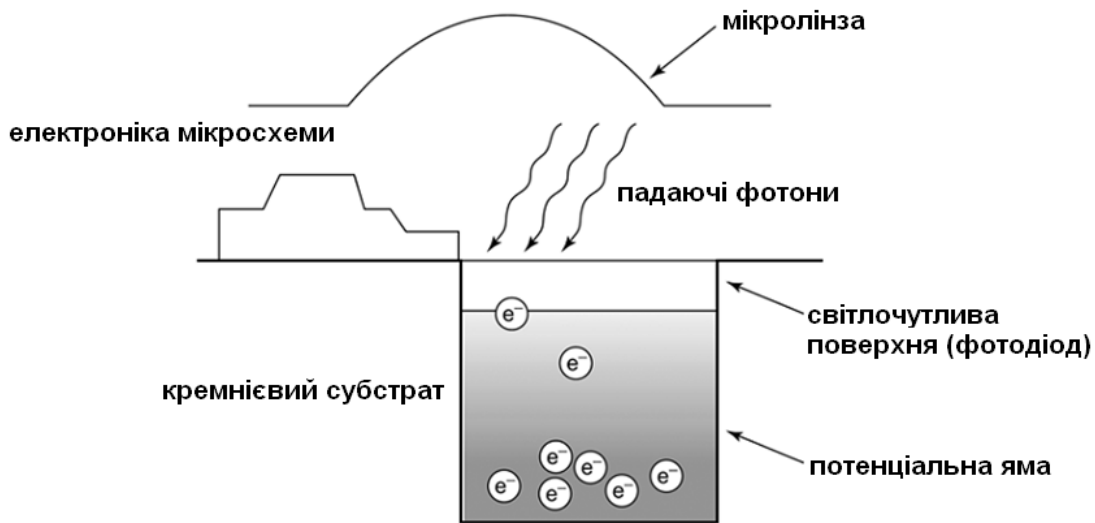


Рис. 3.1. Схематичне зображення світлочутливого елемента (пікселя) камери КМОП

Коефіцієнт SNR (відношення «сигнал/шум» зазвичай визначається у децибелах (дБ) за формулою (3.1):

$$SNR = 20 \cdot \log \left\{ \frac{Signal}{Noise} \right\}. \quad (3.1)$$

Параметри датчика впливають на обидва члени цього коефіцієнта. Кількість сигналу обмежена глибиною ями, яка є мірою того, скільки заряду може накопичити окремий світлочутливий елемент на чіпі камери. Цей параметр зазвичай вимірюється в електронах та залежить від світлочутливої частини чіпа (коефіцієнта заповнення). Часто половина або більше доступної площі сенсора покрита непрозорою схемою перенесення заряду, в результаті чого між пікселями залишаються проміжки і знижується коефіцієнт заповнення нижче ідеального значення 100%. Чіп може бути покритий тонким шаром мікролінз, кожна з яких фокусує світло, що надходить на чутливі області одного пікселя. Глибина лунки пропорційна розміру елемента (пікселя). Наприклад, ПЗС-чіп Kodak KAF 3200E (пікселі 6,8 мкм) має глибину ями 55 000 електронів, тоді як чіп Kodak KAF6303E (пікселі 9,0 мкм) має глибину ями 100 000 електронів. При перевищенні глибини ями у результаті утворюється яскрава смуга, що йде вертикально від насиченої плями. Цей ефект, званий цвітінням, запобігає тому, що в лунках чіпа камери є стоки для видалення зайвих електронів. Однак чіпи, оснащені цим захистом від цвітіння, мають набагато меншу глибину лунок і, отже, менш чутливі, ніж аналоги без цієї функції. Область сусідніх пікселів можна об'єднати в один великий піксель у процесі, що називається біннінгом. Наприклад, біннінг 2×2 означає, що електричний заряд чотирьох сусідніх пікселів

об'єднується. Це збільшує чутливість до світла вчетверо. Однак при цьому ефективна ширина і висота (у пікселях) чіпа, роздільна здатність відповідно зменшуються вдвічі.

Лише частина фотонів, що падають, перетворюється на електрони (фотоелектрони), які зберігаються, а потім зчитуються в кінці експозиції. Кількість перетворених фотонів залежить від квантової ефективності камери (QE), що є функцією довжини хвилі [2]. Стандартні камери найбільш чутливі до довжин зелених і червоних хвиль від 550 до 900 нм. Більшість камер середнього класу мають максимальний QE в діапазоні від 25% до 50%, тоді як високоякісні наукові ПЗС-матриці можуть мати QE, близьке до 98%. Усі отримані зображення забруднені шумом – стохастичним явищем, яке неможливо ані компенсувати, ані усунути. Джерелами шуму, у камерах, що застосовуються у наукових дослідженнях, є фотонний шум, тепловий шум (темновий струм та гарячі пікселі), шум зчитування (шум підсилювача та електронний шум чіпа) та шум квантування. Фотонний шум є результатом зміни швидкості надходження фотонів, що падають на чіп камери, через квантову природу світла. Кількість фотоелектронів випадково коливається залежно від падіння фотона на кожен елемент (піксель) камери. Оскільки інтервал між надходженнями фотонів визначається статистикою Пуассона, фотонний шум еквівалентний квадратному кореню сигналу. Таким чином, навіть, якщо фотонний шум був єдиним джерелом шуму, відношення сигнал/шум все одно було б кінцевим. Темновий шум виникає через електрони, що термічно вивільняються з кремнієвої структури чіпа камери і згодом накопичуються світлочутливими елементами. На темновий шум не впливає падаюче світло, але воно сильно залежить від температури пристрою. Охолодження радикально знижує темновий шум. Швидкість генерації теплових електронів за даної температури називається темновим струмом. Темновий шум, як і фотонний шум, підпорядковується статистиці Пуассона, а його величина відповідає квадратному кореню з кількості теплових електронів. Шум зчитування виникає у процесі зчитування сигналу з датчика та викликається вбудованою електронікою. Цей шум залежить від швидкості зчитування: він обернено пропорційний дуже низьким швидкостям зчитування, приблизно постійний (і мінімальний) для помірних швидкостей зчитування (від 20 до 500 кГц) і знову збільшується при високих швидкостях зчитування. Шум зчитування є адитивним, розподіленим за Гауссом і залежить від сигналу, тому він виражається стандартним відхиленням (середньоквадратичним значенням) числа електронів. Шум квантування є результатом помилок округлення, викликаних перетворенням безперервних значень електричного заряду, накопиченого світлочутливими елементами, до кінцевого числа

дискретних рівнів інтенсивності. Цей шум аддитивний, рівномірно розподілений і залежить від сигналу. Шум квантування збільшується зі зменшенням кількості рівнів (розрядності) аналого-цифрового перетворювача (АЦП). Однак навіть для 8-бітного АЦП (мінімум для наукової камери) шум не перевищує 0,5 електрони на піксель. Таким чином, шум квантування зазвичай ігнорується. Загальне відношення «сигнал/шум» системи зазвичай розраховується за формулою (3.2) для відношення «сигнал/шум» системи камери [3]:

$$SNR = PQ_e t / [PQ_e t + Dt + N_r^2]^{1/2}, \quad (3.2)$$

де P – потік фотонів (фотонів / пікселів / сек), що падають; Q_e – квантова ефективність ПЗЗ-матриці, t – час інтегрування (сек); D – значення темнового струму електронів, піксель/сек); N_r – представляє шум зчитування (середньоквадратичне значення, (електронів/піксель)^{1/2}).

Вплив потоку фотонів і темнового струму на відношення «сигнал/шум» показаний на рисунку 3.2.

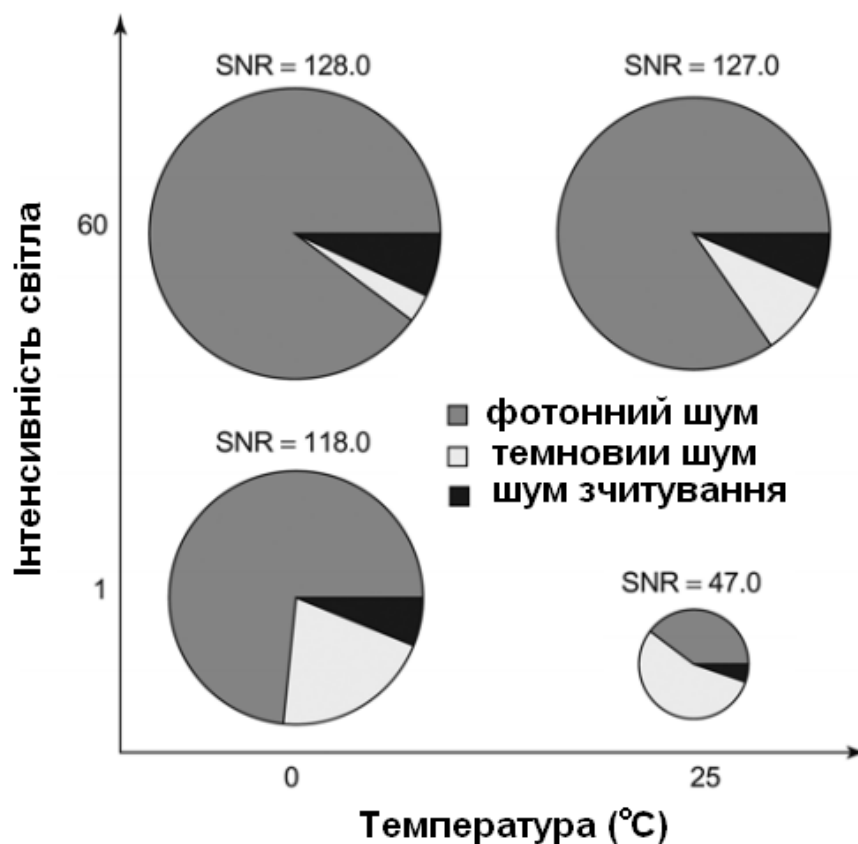


Рис. 3.2. Вплив температури чіпа камери (вісь x, °C) та інтенсивності падаючого світла (вісь y, довільні одиниці) на різні компоненти шуму камери

Відношення «сигнал/шум» позначається розміром кругової діаграми, тоді як відносний внесок фотона, зчитування та темного шуму зображується зрізами кругової діаграми. Параметри оцінювалися для чіпа Sony ICX085 та повної ємності лунки.

Кольорові та монохромні камери

Робота датчиків камери, що обговорювалася досі, ґрунтується на вимірі загальної інтенсивності світла, а не спектру довжин хвиль. Таким чином, виходять лише монохромні зображення. Реєстрація кольорових зображень потребує вимірювання інтенсивності світла на кількох довжинах хвиль. Зазвичай обирають червоний, зелений та синій діапазони, щоб імітувати людський зір. Використовують два основних типи кольорових камер: або одиночний сенсор із фільтром вибору довжини хвилі, або трисенсорна система. У камерах з одним сенсором використовується набір з трьох фільтрів, один рідкокристалічний фільтр, що настроюється, або матриця прикріплених фільтрів для реєстрації червоного, зеленого і синього зображень. При використанні набору фільтрів (розміщених у слайді або колесі фільтрів) або фільтра, що настроюється, три зображення виходять послідовно. Висока пропускна здатність ($> 95\%$ у вибраному діапазоні) є перевагою використання трьох окремих фільтрів. Однак заміна фільтрів – відносно повільний процес і може стати джерелом вібрацій. Фільтри, що перебудовуються, хоча й позбавлені цих недоліків, характеризуються відносно низьким максимальним коефіцієнтом пропускання, який не перевищує 50% при неполяризованому падаючому світлі. Прикріплена матриця фільтрів відрізняється від систем описаних раніше, тим, що кожен світлочутливий елемент з'єднаний зі своїм фільтром (червоним, зеленим або синім). Ця конструкція поєднує в собі високий коефіцієнт пропускання та швидкість, оскільки кольорове зображення виходить за один прохід. Однак фактичні інтервали дискретизації та роздільна здатність зменшуються в порівнянні з тим же датчиком без матриці фільтра. Програмна інтерполяція використовується для зіставлення зображень компонентів та збільшення кількості пікселів. У деяких кольорових камерах використовується п'єзокерований механізм збільшення частоти дискретизації за рахунок зниження чутливості або збільшення часу збору даних. Нещодавно було представлено цікавий багатошаровий датчик кольору Foveon X3 (рис. 3.3), покликаний вирішити проблему зниження просторової частоти. Цей датчик складається з трьох шарів світлочутливого матеріалу (синього, зеленого та червоного), конструкція якого дозволяє одночасно реєструвати три кольори з повною роздільною здатністю.

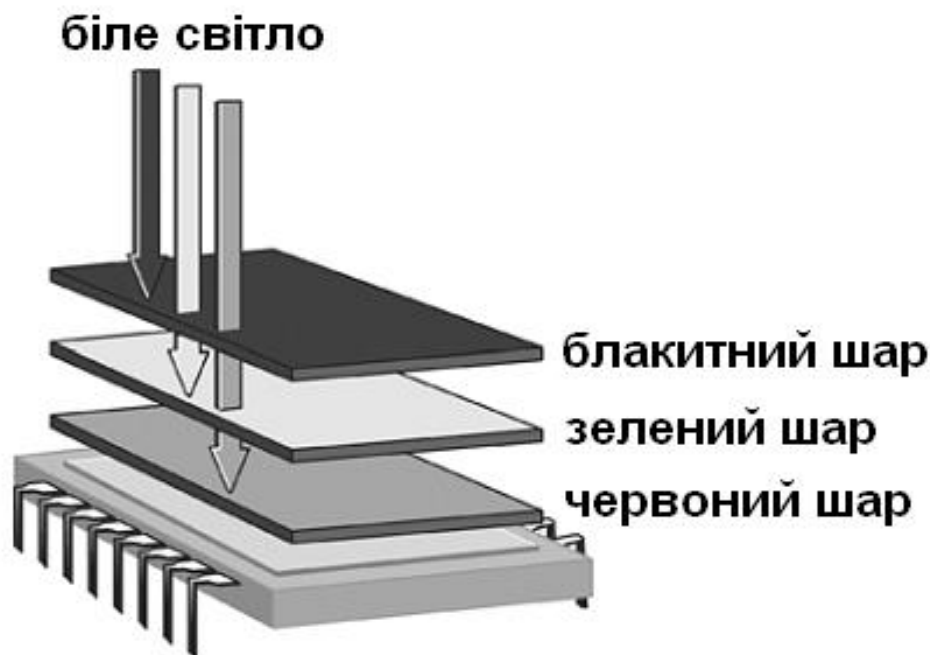


Рис. 3.3. Схема чіпа Foveon X3, який фільтрує колірні компоненти (RGB) за допомогою залежить від довжини хвилі поглинання через кремнієві шари

Однак квантова ефективність камери нижча ($< 50\%$), ніж у більшості камер наукового рівня класичної конструкції. Одночасна реєстрація трьох кольорів з високою чутливістю та роздільною здатністю можлива за допомогою трисенсорної камери, що має світлорозділову призму і тривимірні фільтри, що дозволяють кожному сенсору відображати відповідний колір. Однак ці камери набагато дорожчі, ніж односенсорні. Загалом кольорові камери менш чутливі, ніж їх монохромні аналоги, через додаткові компоненти поділу променя та вибору довжини хвилі. Проте цей недолік можна компенсувати можливістю одночасного зображення зразка на кількох довжинах хвиль.

Вибірка та квантування

Мікроскопічне зображення зразка безперервно за координатами x та y (простір) та інтенсивності (амплітуда). Цифрова візуалізація заснована на проєктуванні такого зображення на двовимірний масив світлочутливих елементів. Вихідна потужність кожного елемента (електричний заряд, накопичений у потенційній ямі) пропорційна інтенсивності світла, що падає. Отже, інтенсивність вимірюється (зондується) кінцевим числом точок (пікселів) у процесі вибірки. Аналогічно, інтенсивність перетворюється на дискретну шкалу (зазвичай цілочисленну) під час квантування. Точний перехід між оптичними та цифровими зображеннями вимагає, щоб характеристики датчика були узгоджені з характеристиками оптичної системи. Правила такої оптимізації коротко обговорюються у наступному підрозділі.

Просторова вибірка

Фундаментальний принцип вибірки виражений так званою теоремою вибірки Уїттекера-Шеннона, яка корисна для розуміння втрат інформації в результаті дискретної вибірки. Теорема стверджує, що якщо двовимірна функція $f(x,y)$ обмежена просторовими частотами нижче f_{cx} циклів на одиницю значення x (у напрямку x) і частотами нижче f_{cy} циклів на одиницю значення $f(x, y)$, то функцію можна повністю відновити, взявши чотири f_{cx} f_{cy} вибірки на одиницю площі на площині xu . За відсутності шуму f_{cx} і f_{cy} дорівнюють частоті зрізу OTF. Таким чином, максимальний інтервал дискретизації (у напрямках x та y предметної площини) визначається критерієм Найквіста $D_{so} \leq 0,25\lambda/NA$. Оскільки оптична система (мікроскоп) проєктує збільшене зображення об'єкта на матрицю датчиків, D_s у площині зображення визначається виразом $D_{si} \leq (0,25\lambda/NA) \times M$, де M — загальне збільшення. Альтернативний підхід передбачає оцифрування з інтервалом вибірки, що не перевищує половину розміру найменшого роздільного елемента оптичного зображення. Якщо прийнятий цей метод, то $D_{so} = 0,5d$ і залежить від критерію дозволу. Отже D_s у площині зображення визначається як $D_{so} \leq 0,5d \times M$. Розмір пікселя датчика не повинен перевищувати D_{so} , щоб забезпечити оптимальну вибірку. Оптимальний відбір зазвичай досягається шляхом зміни загального збільшення мікроскопа (M) за допомогою релейної лінзи. Коли частота дискретизації нижче межі Найквіста, то частоти вихідного сигналу, що перевищують половину частоти дискретизації, накладаються (тобто з'являються на зображенні як нижчі просторові частоти). І навпаки, якщо камера збирає занадто багато пікселів, додаткова просторова інформація не надається, і зображення передискретизується. Додаткові пікселі теоретично не сприяють збільшенню просторової роздільної здатності, але часто можуть допомогти покращити точність вимірювання характеристик, взятих із цифрового зображення [4].

Квантування

Після того, як об'єкт було відображено, а зображення зафіксовано, кожна з безперервних інтенсивностей, представлених у зразку, перетворюється на цифрове значення яскравості (рівень). Точність цифрового значення прямо пропорційна розрядності пристрою, що оцифровує. Наприклад, якщо використовується один біт, зображення може становити лише два рівні яскравості. Чотирьох або восьми бітів достатньо для вираження 16 або 256 рівнів відповідно. Кількість бітів, необхідних для точного представлення сигналу, залежить від відношення «сигнал/шум» датчика, як показано у виразі (3.3):

$$20 \cdot \text{Log}(N_{\text{bit}}) \geq \text{SNR}. \quad (3.3)$$

SNR датчика залежить від умов зображення (див. вище рівняння для розрахунку загальної SNR системи камери). Розрядність слід вибирати так, щоб можна було точно уявити максимальне співвідношення сигнал/шум. Верхню межу точності можна оцінити за формулою $\text{SNR}_{\text{max}} = \text{глибина скважності/шум зчитування}$. Однак через присутність темнового і фотонного шуму таке максимальне відношення сигнал/шум практично не досягається. З іншого боку, для отримання реальних даних N_{bit} потрібно більше, ніж просто використання N_{bit} ADC: додатковими факторами є стабільність освітлення, відсутність цифрових електронних перешкод і відповідна смуга пропускання для частоти дискретизації. Отже, наведене вище рівняння дає надійну оцінку необхідної розрядності.

Обговорювана досі схема квантування є лінійною, тобто передбачається, що рівні яскравості розділені однаковим значенням (мінімальний шум). Однак у разі сигналів ПЗЗ наукового рівня погіршення відбувається головним чином за рахунок фотонного шуму, який пропорційний N . У такій системі, якщо потрібно, щоб рівні яскравості були розділені на величину, принаймні рівну їх стандартному відхиленню, різниця між першими такими двома рівнями (1 подія/піксель і 4 події/піксель) становить 3 події/піксель, а між 15-м та 16-м рівнями – 31 подія/піксель. Інакше кажучи, кількість «значних» рівнів сірого пропорційно N . Отже, для збереження інформації необхідно лише 0,5 Нбіт.

Межу роздільної здатності оптичного мікроскопа можна розширити за допомогою деконволюції [5]. Однак наявність шуму призводить до зменшення частоти зрізу [6] та накладає обмеження на ефективність деконволюції [7]. Було розроблено кілька методів оцінки досяжної роздільної здатності [8]. Оскільки на відношення сигнал/шум впливає розмір пікселя, великі пікселі (і частота дискретизації нижче оптимальної) можуть призвести до збільшення фактичної роздільної здатності, коли відношення сигнал/шум дуже низьке.

Зберігання даних цифрового зображення

Після дискретизації та квантування цифрові зображення зберігаються у вигляді файлів у постійній пам'яті (жорстких дисках, компакт-дисках, DVD-дисках, модулях FlashROM та ін.). У цьому розділі міститься огляд стандартів кольорового кодування та стиснення, оскільки ці фактори істотно впливають на точність та ефективність зберігання цифрових зображень. Також включено опис найпопулярніших форматів файлів.

Колірні простори

Колірні простори – це схеми кодування кольорів з використанням компонентів. Хоча деякі з них зустрічаються в цифрових програмах, зображення зазвичай зберігаються за допомогою RGB, CMYK або YUV [9, 10]. RGB (червоно-зелений-синій) – метод генерації кольорів у відеосистемі (моніторах та камерах), що використовує метод адитивних основних кольорів. Відсотки червоного (R), зеленого (G) та синього (B) змішуються, утворюючи кольори. Нуль відсотків кольорів створює чорний колір, 100 відсотків кольорів утворюють білий. CMYK (або іноді YMCK) – колірна модель, яка використовується у кольоровому друку та заснована на змішуванні пігментів наступних кольорів: блакитного (C), пурпурового (M), жовтого (Y) та чорного (K, Key). Суміш ідеальних кольорів CMY є субтрактивною (блакитний, пурпуровий та жовтий, надруковані разом на білому, дають чорний колір). CMYK працює за рахунок поглинання світла. Видимі кольори походять від довжин хвиль світла, які не поглинаються. У CMYK пурпурний плюс жовтий дає червоний, пурпурний плюс блакитний дає синій, блакитний плюс жовтий дає зелений, а комбінація блакитного, пурпурового та жовтого дає чорний колір. Оскільки «чорний колір», отриманий шляхом змішування субтрактивних основних кольорів, не такий щільний, як у справжнього чорного чорнила (яке поглинають весь видимий спектр), у чотириколірному друку на додаток до трьох основних кольорів використовується чорний колір.

YUV (також відомий як YCbCr та YPbPr) – це колірний простір, в якому Y позначає компонент яскравості, а U(Cb, Pb) та V(Cr, Pr) – компоненти кольоровості. Він зазвичай використовується у відеододатках, де його також називають компонентним відео. Сигнали YUV створюються із вихідного джерела RGB. Зважені значення R, G і B підсумовуються для отримання єдиного сигналу Y, що представляє загальну яскравість або яскравість цієї плями. Потім сигнал U створюється шляхом віднімання Y із синього сигналу вихідного RGB, а V – шляхом віднімання Y із червоного.

Алгоритми стиснення

Для зменшення місця, займаного файлом зображення, було розроблено ряд алгоритмів [11]. Ці алгоритми розрізняються по ефективності стиснення, швидкості та складності. Алгоритми без втрат не вносять спотворень, на відміну схем стиснення з втратами. Однак перші пропонують менший ступінь стиснення, ніж другі.

LZW – це алгоритм стиснення без втрат, названий на честь його розробників Лемпеля і Зіва, з пізнішими модифікаціями Уелча. Зазвичай LZW стискає файли

зображень приблизно до половини початкового розміру. Коефіцієнт стиснення до 5:1 також можливий, коли зображення має довгі ділянки або багато областей суцільного кольору. LZW називається алгоритмом кодування на основі підстановки чи словника. Алгоритм створює словник даних (також званий таблицею перекладу чи таблицею рядків), які знаходяться у потоці стиснутих даних. Шаблони даних (підрядки) ідентифікуються в потоці даних та зіставляються із записами у словнику. Якщо підрядок відсутній у словнику, кодова фраза створюється на основі вмісту даних підрядка та зберігається у словнику. Потім фраза записується у стислий вихідний потік. Коли в даних виявляється повторна поява підрядка, на вихід записується фраза підрядка, що вже зберігається у словнику. Оскільки значення фрази має фізичний розмір, менший, ніж підстрочка, що представляється їм, досягається стиснення даних.

RLE (кодування довжини серії) – це алгоритм стиснення даних без втрат, який підтримується більшістю форматів файлів растрових зображень. RLE працює за рахунок зменшення фізичного розміру рядка символів, що повторюється. Цей рядок, що повторюється, названий серією, зазвичай кодується в два байти. Перший байт представляє кількість символів у серії і називається лічильником серій. На практиці закодована серія може містити від 1 до 128 чи 256 символів; кількість запусків зазвичай виражається як кількість символів мінус один (значення в діапазоні від 0 до 127 або 255). Другий байт – це значення символу в серії, яке знаходиться в діапазоні від 0 до 255, і називається значенням серії. Схеми RLE прості і швидкі, але ефективність їх стиснення залежить від типу даних зображення, що кодуються. Чорно-біле зображення (два рівні інтенсивності), переважно біле, наприклад сторінка книги, добре кодуватиметься (із співвідношенням 6:1 або більше) через велику кількість суміжних ідентичних даних. Зображення з кількома рівнями інтенсивності не буде ефективно кодуватись (можна очікувати співвідношення нижче 2:1).

Кодування Хаффмана – це простий алгоритм стиснення, запропонований Девідом Хаффманом в 1952 році, і сьогодні підтримується кількома форматами файлів зображень. Цей алгоритм без втрат використовує заздалегідь визначений словник шаблонів байтів зображень (рядків), що часто зустрічаються, яким присвоюються низькі (короткі) індекси (коди) у словнику. Дані кодуються шляхом заміни кожного рядка зображення, що є у словнику, її порядковим номером. Словник не є частиною стисненого файлу. Ефективність стиснення залежить від того, чи кодують словникові записи загальні шаблони байтів, що зустрічаються в конкретному зображенні. Тому практично найбільш поширені співвідношення між 1,3 і 2,5.

Дефляція – це алгоритм стиснення без втрат, який використовує комбінацію LZ77 (яка є основою LZW) та кодування Хаффмана для досягнення кращого стиснення, ніж можливо при використанні кожного з них окремо. JPEG — це схема стиснення із втратами, розроблена Об'єднаною групою експертів із фотографії для стиснення фотографій. Вона заснована на дискретному косинусному перетворенні (ДКП) та поділена на наступні етапи:

1. Перетворення зображення на оптимальний колірний простір. Найкращі коефіцієнти стиснення досягаються при використанні колірного простору яскравості/колірності, такого як YUV.

2. Зниження роздільної здатності (до 2 разів по горизонталі та вертикалі) компонентів кольоровості (U та V) шляхом усереднення груп пікселів разом.

3. Перетворення за допомогою DCT, яке виконується на блоках пікселів 8×8 , для отримання 64 частотних коефіцієнтів на блок .

4. Квантування коефіцієнтів ДКП у кожному блоці з допомогою вагових функцій, оптимізованих для ока. Кожна з 64 позицій блоку DCT має свій власний коефіцієнт, причому члени вищого порядку (частоти) квантуються сильніше, ніж члени нижчого порядку (частоти) (тобто члени вищого порядку мають більші коефіцієнти квантування). Крім того, для даних яскравості та кольоровості використовуються окремі таблиці квантування, при цьому дані кольоровості квантуються сильніше, ніж дані яскравості. Це дозволяє JPEG відкидати дані, використовуючи додаткову різну чутливість людського ока до яскравості та кольоровості. Саме цей крок контролюється налаштуванням «якості» більшості компресорів JPEG.

5. Кодування отриманих коефіцієнтів (даних зображення) з використанням алгоритму змінної довжини слова Хаффмана здійснює видалення надмірності в коефіцієнтах.

JPEG може досягати високих ступенів стиснення (15:1 або вище). Більшість кодерів JPEG дозволяють регулювати співвідношення за допомогою налаштування бажаної якості зображення. Слід підкреслити, що артефакти (спотворення) вносяться навіть при мінімально можливому стисканні (найвищій якості).

JPEG2000 – це новий стандарт стиснення зображень, який розробляє Об'єднана група експертів з фотографії. Він призначений для різних типів нерухомих зображень (дворівневих, напівтонових, кольорових, багатокомпонентних) і забезпечує високоякісне зображення при низькій швидкості передачі даних, долаючи багато

обмежень вихідного стандарту JPEG. Ця схема заснована на дискретному вейвлет-перетворенні (DWT) і поділена на такі етапи:

1. Розбиття зображення на набір тайлів (тайл може займати все зображення). Додаткове перетворення на колірний простір YUV (яскравість/ кольоровість).
2. Розкладання зображення з DWT на складові зображення низької роздільної здатності (lowpass) і високої роздільної здатності (highpass).
3. Скалярне квантування коефіцієнтів ДВП. Це крок із втратами, якщо не використовувався цілий DWT.
4. Угруповання коефіцієнтів DWT з відповідних піддіапазонів. Розкладання згрупованих коефіцієнтів на бітові площини.
5. Усічення результуючих бітових потоків для досягнення необхідної якості (спотворення). Це крок із втратами.
6. Стиснення за допомогою алгоритму без втрат (наприклад, кодування Хаффмана).

JPEG2000 може стискати зображення без втрат (співвідношення до 2:1). Найкращий стиск (коефіцієнт стиснення, порівнянний з JPEG) можна отримати за рахунок внесення спотворень. Тим не менш, спотворення менш серйозні, ніж ті, які створюються у форматі JPEG.

Формати файлів

Реалізація різних схем колірного кодування та стиснення призвела до створення декількох форматів файлів зображень. Вибір формату залежить від типу та передбачуваного використання даних зображення. У цьому розділі наведено короткий огляд найбільш поширених форматів [12].

BMP (базова багатомовна площина, растрове зображення) – це стандартний формат растрових файлів Microsoft Windows, який не розпізнається іншими комп'ютерними системами (за винятком кількох програм). Формат підтримує пікселі, представлені 1 бітом (монохромне зображення), 4 бітами (16 можливих значень) або 8 бітами (256 значень). У цьому випадку таблиця кольорів використовується для призначення кольорів, що відображаються, відповідним пікселям. Кольори кодуються за схемою RGB. Альтернативно, пікселі можуть бути представлені 24 бітами. У цьому випадку кожен компонент RGB представлений трьома 8-бітовими сегментами (істинний колір). Таким чином, таблиця кольорів не використовується. Формат підтримує стиск без втрат (довжина серії) для 4 або 8-бітних варіантів.

GIF (формат графічного обміну) – це знак обслуговування компанії CompuServe Incorporated, представлений у 1987 році (GIF87a). У 1989 році у переглянутій

специфікації (GIF89a) до формату було додано деякі функції, а саме можливість зберігання анімації та текстових коментарів. Пікселі кодуються з використанням 8 біт (256 можливих значень). Таблиця кольорів використовується для призначення відображуваного кольору (схема RGB) значення пікселя. Кольори включають двійкову прозорість. Кожен піксель зображення, якому надано значення прозорості, стає невидимим. Формат файлів GIF також підтримує черезрядкову розгортку, тобто збереження файлу за чотири проходи замість одного. При кожному проході у файл зберігаються лише певні рядки зображення. Для відображення надрядного зображення GIF завантажується поступово, так що попередній перегляд з нижчою роздільною здатністю можна побачити перед відображенням повного зображення. Формат підтримує стиск без втрат за допомогою алгоритму LZW. Однак, оскільки алгоритм був запатентований (Unisys), деякі програми записують лише несжаті файли (які, проте, відповідають специфікації LZW).

JPEG реалізує алгоритм стиснення JPEG із втратами. Формат підтримує кодування пікселів із використанням всього 24 біт, розділених на три компоненти кольору (по 8 біт кожен). Це яскравість (Y) та дві компоненти кольоровості (U та V відповідно). Файл JPEG можна зберегти у прогресивному форматі JPEG, який дуже схожий на черезрядковий GIF. Як і у випадку з GIF, спочатку створюється зображення низької якості, а потім за кілька проходів якість покращується. Однак JPEG не підтримує прозорість.

JPEG2000 був створений комітетом Об'єднаної групи експертів із фотографії з наміром замінити початковий стандарт JPEG. Алгоритм JPEG2000 може використовуватись для отримання стиснення із втратами або без втрат. Специфікація підтримує до 16384 компонентів з точністю до 38 біт кожен. Однак в даний час пікселі кодуються як 1, 4 або 8-бітовий індексований колір (з таблицею кольорів), 8- або 16-бітові відтінки сірого, 24-бітний RGB (3 колірні компоненти) або 32-бітовий CMYK (4 колірні компоненти). В деяких випадках пропонується альфа-канал (компонент прозорості).

PNG (мережева графіка, що переноситься) — відносно новий формат зображень, який набув популярності. Формат був розроблений переважно для усунення деяких недоліків GIF. PNG зберігає дані зображення, використовуючи 1, 2, 4 або 8 (PNG8) біт на піксель, а також таблицю кольорів для призначення відображуваного кольору (схема RGB) значення пікселя. Таблиця може не використовуватися в 8-бітних зображеннях, які зберігаються у відтінках сірого (тобто значення пікселів є лише інтенсивністю, але не кольором). Альтернативно, пікселі

можуть бути закодовані з використанням 24 біт для представлення трьох компонентів RGB кольору (PNG24). PNG-зображення у відтінках сірого та RGB можуть мати 16-бітну точність, тобто 16-бітові та 48-бітові пікселі відповідно. Крім того, обидва можуть мати 8-бітовий альфа-канал для представлення 256 рівнів прозорості пікселя. Інші атрибути зображення, які можна зберігати у файлах PNG, включають значення гами, колір а та текстову інформацію. PNG використовує алгоритм стиснення без втрат, відомий як дефляція.

Формат файлу зображення з тегами (скорочено TIFF) було створено компанією Aldus для використання під час друку Post Script. Тепер TIFF контролюється Adobe і став стандартним графічним форматом для графіки з високою розрядністю (32 біти), і ним можна керувати безпосередньо за допомогою PostScript. TIFF має набір параметрів, які можна використовувати для включення до файлу всіх видів форматів зображень. Фактичні характеристики файлу TIFF , включаючи просту геометрію зображення, розташування даних і тип стиснення, визначаються за допомогою спеціальних тегів у заголовку файлу. Пікселі являють собою індексовані кольори (з таблицею кольорів) або значення відтінків сірого (без таблиці) з розрядністю 1, 4 або 8 біт. Формат також підтримує повнокольорові зображення, в яких колір зберігається за допомогою компонентів, закодованих з точністю 8 або 16 біт. Компоненти можуть належати кольорним просторам RGB, YUV або CMYK. Для опису прозорості пікселям може бути надано окреме значення альфа-компонента. Таким чином, TIFF дозволяє використовувати до 64 бітів на піксель. Цей формат можна використовувати як контейнер для зображень, стиснутих без втрат за допомогою алгоритмів Huffman, RLE, LZW або ZIP (deflate). Стиснення із втратами досягається за допомогою JPEG. Тим не менш, незважаючи на гнучкість цього формату, переважна більшість файлів TIFF і коду, який їх читає, засновані на простому 32-бітному (RGB та альфа) несжатому зображенні.

Можна відзначити, що найбільш ефективні алгоритми стиснення без втрат реалізовані у форматах JPEG2000, TIFF та PNG. Перший формат також допускає стиск із втратами з відносно невеликими спотвореннями. Однак JPEG2000 поки що не отримав широкої підтримки, оскільки був представлений лише нещодавно. З іншого боку, базовий стандарт TIFF широко підтримується і має високу універсальність. Однак через свою складну структуру файли TIFF мають тенденцію бути досить великими. PNG знаходиться десь посередині за розміром та підтримкою.

Таким чином, враховуючи все вищесказане, корисність цифрової мікроскопії залежить від того, чи відбувається реєстрація зображень оптимальним способом.

Перший крок вимагає знайти переведення зображення в цифрову форму, в якій здійснюється правильний баланс між максимізацією вибірки, щільності (і, отже, точності) та відношенням сигнал/шум (і точність). Якщо баланс знайдено, то візуалізація виконується з максимальною роздільною здатністю. Другий крок вимагає зіставлення характеристик файлу зображення зі згенерованими даними зображення так, щоб файл займав найменший обсяг і міг легко перенестися без втрати необхідної інформації.

3.2 Аналіз зображень матеріалів з використанням програм аналізу зображень *Scion Image* та *Nih Image*

Nih Image – це універсальна загальнодоступна програма аналізу зображень для Macintosh, розроблена в Національному інституті охорони здоров'я США для кількісної характеристики біологічних матеріалів, що є родоначальником цілої низки програм, таких як *ImageJ*, *Fiji* та багатьох інших [13], у тому числі *Scion Image*. Ця програма, що вільно розповсюджується, має широкі можливості для використання в матеріалознавстві. При описі функцій програм як основний використовується *Scion Image*, при описі функцій, що в ній відсутні, буде підкреслена їх реалізація в *Nih Image*. Враховуючи спорідненість цих програм, далі вони будуть називатися однаково – *Image*. *Image* може імпортувати та аналізувати кольорові та чорно-білі файли TIFF, BMP та багатьох інших [12] з усіх стандартних графічних програм і містить безліч вбудованих фільтрів та функцій поліпшення та обробки зображень. Його функції аналізу включають визначення площ об'єктів, периметрів або довжин, значень кольору/відтінків сірого та для еліптичних частинок, осьових довжин, орієнтації та центрів. Ці функції дозволяють автоматизувати завдання, включаючи підрахунок точок, аналіз деформації, оцінку площі та оцінку кращої орієнтації ґрат і форми зерна. Результати можна експортувати до будь-якої стандартної електронної таблиці. Програма також може створювати анімовані послідовності з послідовних зображень та генерувати тривимірні візуалізації з послідовних перерізів. Можливості програми суттєво розширюються за допомогою набору макросів, стандартних та написаних користувачами. На їх основі може бути, зокрема, виконано фрактальний аналіз

Геометрична характеристика структури композиційного матеріалу, його деформаційних особливостей є центральною для більшості досліджень у матеріалознавстві. Просторові закономірності на електронних зображеннях поперечних перерізів, фотографіях сколів та мікрофотографіях, отриманих будь-якими видами мікроскопії, аналізуються для кількісної оцінки структурних

особливостей матеріалів, характеру та умов їх деформації. Традиційно такі аналізи були або суб'єктивними та описовими, або кількісними, але дуже трудомісткими. Сучасне програмне забезпечення дозволяє прискорити або навіть автоматизувати багато процедур.

Nih Image [14] являє собою програму для Macintosh, яка може імпортувати, обробляти та аналізувати графічні файли PICT, TIFF, PICS (анімація) та графічні файли *MacPaint*. *Scion Image*, його похідна для IBM PC, має майже такі ж можливості для файлів BMP і TIFF. Після того, як зображення відповідним чином відфільтровано та покращено, програма може виконувати різні вимірювання певних об'єктів або областей на зображенні та зберігати результати у форматі, сумісному з електронними таблицями. Шляхом «складання» ряду пов'язаних двовимірних зображень програма може візуалізувати тривимірні зображення і створювати анімовані послідовності. Хоча спочатку він був написаний для біологічних наук, *Image* досить гнучкий, щоб знайти застосування в будь-якій галузі, пов'язаній з кількісним аналізом геометричних ознак.

Існує два основних режими обробки та аналізу зображень: покращення характеристик для чіткішого окреслення форм для графічного подання або кількісного аналізу; використання кольірних/тонових характеристик для створення «топографічних» карток змінних та/або видалення кількісної інформації з зображень. Третій спосіб аналізу полягає в тому, щоб «складати» зображення в просторові або часові ряди, поєднуючи інформацію з них для створення нових зображень (поперечних перерізів, проекцій, анімованих послідовностей).

3.2.1 Використання *Nih-Image*

Відповідну програму можна отримати на веб-сайті *Nih-Image* [15]. Цей сайт містить прикладну програму *Image* у вигляді архіву, що саморозпаковується, з кодуванням BinHex™ у версіях для комп'ютерів Macintosh із співпроцесорами з плаваючою комою (fpu) і без них. Сайт також містить багато інших файлів та програм, пов'язаних з *Image*. Найбільш корисним є 90-сторінковий посібник користувача, в якому міститься докладний опис усіх функцій програми. Інші каталоги містять приклади зображень, сповіщення про оновлення, звіти про помилки, макроси, додаткові програми, вклади користувачів зображень та «плагіни» для отримання зображень з різних типів обладнання для оцифрування. Запуск програми *Nih Image* на IBM PC легко здійснити за допомогою емулятора Executor 2.2. *Scion Image* для IBM

PC легше знайти за допомогою пошуку, починаючи зі сторінки вікіпедії [16]
Інтерфейс програм наведено на рис.3.4.

Основні вікна та меню

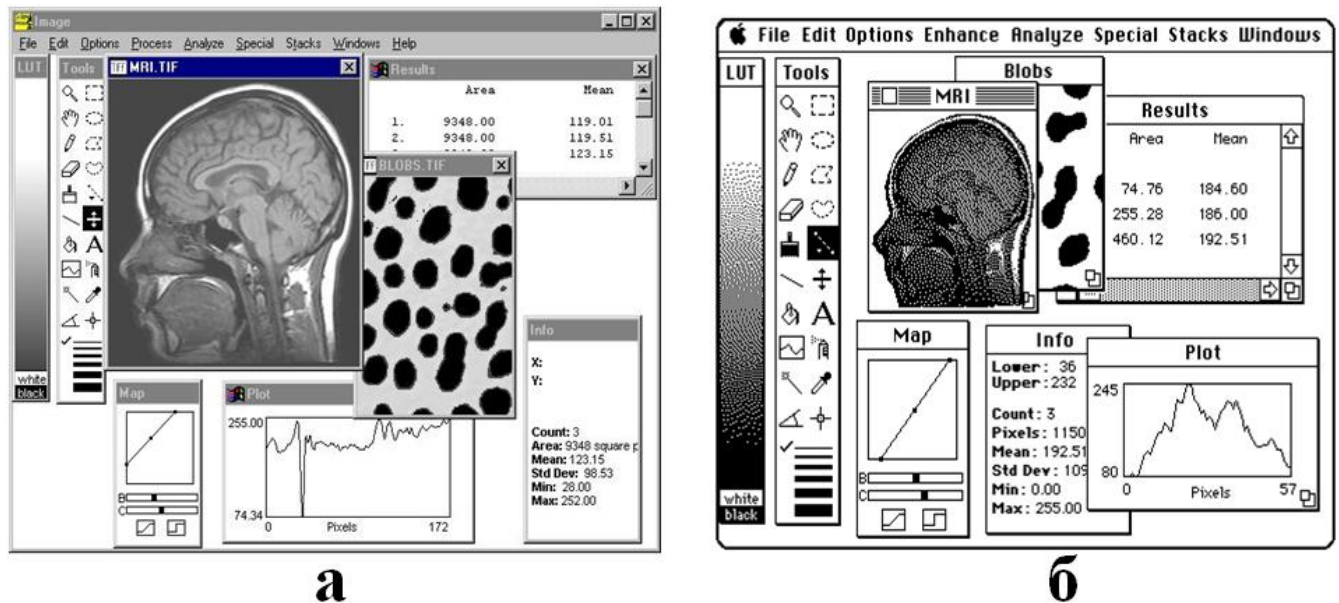


Рис. 3.4. Основне вікно програми: а – *Scion Image*; б – *Nih Image*

Коли графічний файл відкривається у *Image*, він з'являється у великому центральному вікні, обрамленому рядком головного меню та чотирма меншими вікнами. Розмір вікна зображення можна змінити за допомогою поля масштабування (зверху праворуч; дозволяє робити зображення максимально великим) або поля збільшення (знизу праворуч; дозволяє користувачеві змінювати розмір зображення, коли в меню «Параметри» вибрано параметр «Масштабувати за розміром»). У *Scion Image* поля керування масштабуванням розташовані праворуч. Менші вікна містять:

- довідкову таблицю кольорів (LUT), яка відображає кольорну палітру екрана (діапазон кольорів, що відповідає 256 можливим значенням пікселів у 8-бітному файлі). Пікселі представлені 8-бітними цілими числами без знака зі значенням від 0 до 255. *Image* відображає нульові пікселі як білі, а ті, у яких значення 255, – як чорні;
- вікно «Map», що дозволяє регулювати яскравість та контрастність зображення та модифікувати LUT;
- інформаційне вікно «Info», вміст якого залежить від того, яке вікно займає курсор (наприклад, ху координата положення курсору в головному вікні);
- вікно інструментів «Tools», яке містить не лише стандартні графічні інструменти (наприклад, олівець, пензель, гумка, текстовий інструмент, інструмент малювання ліній, інструменти вибору), але також кілька інструментів для покращення та аналізу зображення (рис.3.5) .



Рис. 3.5. Вікно інструментів *Scion Image*

Графічні інструменти можна використовувати для анотування зображень у презентаційних цілях, наприклад, щоб позначити та розмежувати певні шари або ідентифікувати певні частинки мікрофотографії. Прості вимірювання можна також виконувати за допомогою інструментів у вікні «Tools». Коли лінія малюється інструментом «Line», її довжина відображається в інформаційному вікні. Так само кутові вимірювання можна виконувати в інтерактивному режимі за допомогою інструмента вимірювання кутів. Ручний підрахунок точок можна виконати за допомогою інструмента перехрестя, який помічає частинки та відстежує їх координати ху. Більш складні методи вимірювання вимагають використання меню «Analyse», яке обговорюється в наступному підрозділі. Усі вікна можна переміщати екраном за допомогою їх заголовків. Коли в меню «File» вибрано пункт «Print...», друкується лише вміст активного вікна. Декілька інших необов'язкових вікон, наведених нижче, можуть відображатися на розсуд користувача. Функції різних вікон докладніше обговорюються у контексті відповідних опцій меню.

Короткий опис головного меню

Меню "File" і "Edit" включають стандартні параметри, і лише деякі з них вимагають подальшого пояснення. Використовуючи параметри Save as... та Export у меню File, вміст LUT та будь-які поточні вимірювання можна зберегти окремо від самого зображення. Крім "Undo", "Cut", "Copy", "Paste", "Clear" і "Select all", меню "Edit" містить безліч параметрів («Rotate», «Flip», «Scale», «Fill», «Invert» (звернути кольори)) для зміни орієнтації, розмірів та відтінків обраних областей або об'єктів на зображенні. Вибір здійснюється за допомогою будь-якого із восьми інструментів у вікні інструментів: чотири – для виділення області (прямокутник, еліпс, багатокутник, замкнута область від руки); три – для вибору лінії (пряма, сегментована, від руки); і один (паличка) – для автоматичного виділення окремих об'єктів, тобто груп суміжних пікселів, у бінарних чи порогових зображеннях. Основною функцією меню опцій є модифікація довідкової таблиці (LUT). Налаштування LUT зазвичай є першим кроком у покращенні зображення. Добре

спроєктована LUT підкреслить особливості, що цікавлять, і зменшить овий шум. Інша причина для налаштування LUT полягає в тому, щоб «налаштувати» її на спектр кольорів або тонів у зображенні, де кольори мають кількісне значення (наприклад, кольори подвійного променезаломлення на мікрофотографії або відтінки з індексацією кольорів). Потім можуть бути згенеровані профілі поперечного перерізу і «топографічні» карти змінної з кодуванням кольорів (меню «Analyse»).

Меню «Parameters» пропонує ряд вбудованих LUT, включаючи стандартну таблицю відтінків сірого (256 значень сірого, від 0 = білий до 255 = чорний) та різні таблиці кольорів (наприклад, 20-, 32- або 256-колірні спектри). Користувачки LUT можуть бути створені за допомогою діалогового вікна у підменю LUT «Options». Це дозволяє користувачеві встановлювати кількість різних кольорів або значень сірого, призначати зарезервовані кольори, які залишаються незмінними при редагуванні LUT, або інвертувати LUT для створення негативу вихідного зображення. LUT також можна змінити безпосередньо за допомогою інструментів у вікні інструментів. Інструмент «Palette», що є двонаправленою стрілкою, може розтягувати або обертати спектр LUT, а інструмент «Піпетка» можна використовувати для зміни певних кольорів в LUT.

«Threshold» та «Density Slice» у меню «Options» надають інші засоби управління LUT і є попередніми умовами для більшості кількісних геометричних аналізів. Порогове значення змінює всі пікселі зі значеннями LUT, що перевищують граничне значення, на чорні, а ті, які нижчі від граничного значення, – на білі. Висота порога регулюється безпосередньо у вікні LUT за допомогою інструменту палітри, який автоматично замінює курсор при виборі порога. Число значення порога вказано в інформаційному вікні. Нарізка щільності «Density Slice» дозволяє користувачеві виділяти пікселі зі значеннями в межах певного діапазону (інтерактивно відображаються в інформаційному вікні), дозволяючи ізолювати об'єкти з характерними кольорами – наприклад, зерна з певними значеннями інтенсивності забарвлення. Ширина зрізу щільності знову налаштовується вручну у вікні LUT за допомогою інструмента палітри. Як тільки зріз щільності «Density Slice» встановлений на відповідному рівні, або вибраний поріг інтенсивності «Threshold», бінарне зображення, що показує тільки пікселі зі значеннями у вказаному діапазоні, може бути створене за допомогою команди «Binary» у меню «Process» (див. нижче). Більшість функцій геометричного аналізу, запропонованих програмою, можна виконувати лише з пороговими чи бінарними зображеннями. Альтернативою нарізці за щільністю у випадках, коли об'єкти, що цікавлять, мають значення пікселів < 1 або

> 254, є вибір параметра «Виділити насичені пікселі» (“Highlight Saturated Pixels”) у діалоговому вікні «Preferences» у меню параметрів. Конкретний вид LUT можна застосувати одночасно до всіх відкритих зображень за допомогою команди «Propagate» в меню «Preferences». Це корисно в тих випадках, коли необхідно проаналізувати серію зображень зі схожими характеристиками кольору, яскравості або контрастності (наприклад, для серії мікрофотографій того самого тонкого зрізу або, коли весь рулон плівки недо- або переекспонований). Крім того, LUT, створений для певного зображення, можна зберегти як окремий файл, а потім застосувати до іншого зображення пізніше, просто відкривши файл LUT. Ретельно заданої LUT може бути недостатньо, щоб програма могла розпізнавати об'єкти, які вважаються найважливішими у поточному дослідженні. Функції фільтрації в меню "Process" дозволяють виконувати додаткове тонке налаштування цілих зображень або вибраних частин. Програма містить стандартні фільтри відтінків сірого, такі як «Smooth», «Sharpen», «Shadow» і «Find Edges». Фільтри користувача також можуть бути розроблені або імпортовані з інших програм обробки зображень. (Фільтри, що підключаються, повинні зберігатися або в системній папці «Kernels», або в папці, що містить зображення). Поліпшення контрасту «Enhance Contrast» та операція «Equalize» – це вбудовані фільтри, що генерують нові LUT, які потім можна застосовувати до інших зображень. Як згадувалося вище, команда Binary створює чорно-біле зображення з файлу з граничним значенням або з нарізкою за щільністю. Після створення бінарного зображення можна застосовувати спеціальні фільтри, у тому числі «Erode», «Dilate», «Outline» та «Skeletonize» (у підменю «Binary»), доки об'єкти не набудуть бажаної форми. У тому ж підменю в програмі *Nih Image* (але не в *Scion Image*) є дуже корисні для аналізу зображень частинки функції – сегментація зображень шляхом вододілу «Watershed», що дозволяє розділяти дотичні опуклі частинки. Крім цього, можна будувати карту відстаней «Euclidean Distance Map» (EDM). При цьому кожен піксель переднього плану (чорний) у бінарному зображенні замінюється значенням сірого, що дорівнює відстані цього пікселя від найближчого ового (білого) пікселя. Ще однією функцією є побудова граничних точок ерозії «Ultimate Eroded Points» (UEP). UEP є центрами частинок, які можуть бути розділені сегментацією. Значення сірого кольору UEP дорівнює радіусу вписаного кола відповідної частки.

Слід зазначити, що ці фільтри повинні використовуватися розумно, щоб обробка зображення не спотворила аналізовані ознаки. Параметр «Arithmetic» в меню «Process» дозволяє користувачеві змінювати значення пікселів, вказуючи константи

для складання, віднімання, множення або поділу. За допомогою підменю «Image Math» також можна виконувати арифметичні операції зі значеннями пікселів двох зображень для отримання третього результуючого зображення. Наприклад, знайшовши різницю або відношення значень пікселів для двох зображень тонкого зрізу, що збігаються, знятих у плоскому і крос-поляризованому світлі, можна створити зображення, на якому межі зерен визначені більш чітко, ніж у будь-якому з двох оригінальних зображень. Віднімання у «Subtract Background» дозволяє відредагувати небажаний фон (наприклад, дрібнозернисту основну масу на мікрофотографії), якщо немає різких стрибків у значеннях пікселів. Ця операція може продуктивно використовуватися для усунення ефектів нерівномірного освітлення досліджуваного препарату або зразка матеріалу.

Меню «Analyse» містить більшість функцій кількісного вимірювання програми. «Measure» – це команда, яка використовується для аналізу одного обраного об'єкта. Якщо вибір не вказано, аналізуються усі зображення. Виділення можна зробити за допомогою інструментів вибору області або лінії, але вимірювання об'єктів неправильної форми будуть більш точними, якщо використовується інструмент палички автоматичного виділення контуру, а для цього потрібно щоб зображення було виділено порогом «Threshold» або нарізане за щільністю «Density Slice». Вимірювані параметри задаються через підменю опцій «Options» (рис.3.6).

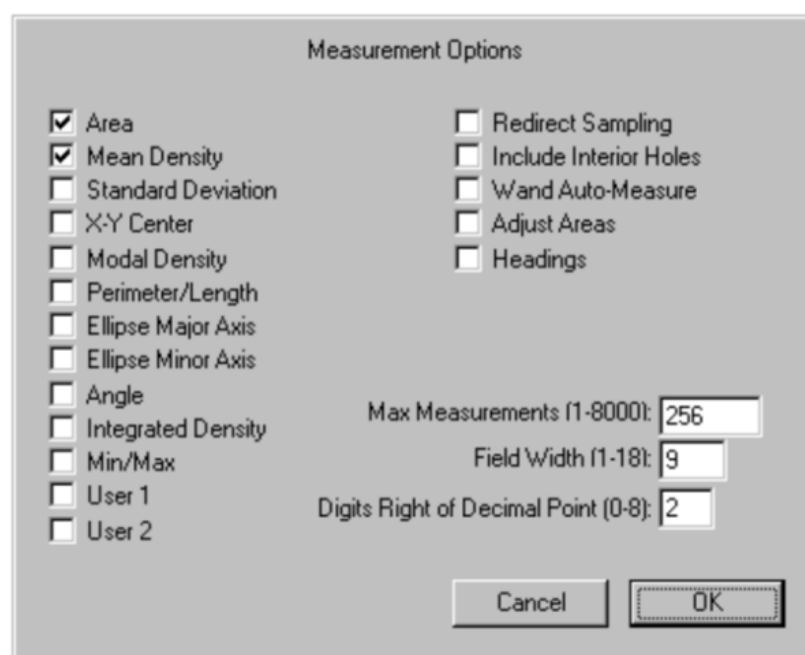


Рис. 3.6. Вимірювані параметри задаються через підменю «Options»

При оцінці геометричних та структурних характеристик аналізованих зразків за допомогою програм *Image* у меню «Option» можна вибрати такі параметри:

- *Area* – площа виділення (якщо його немає, то всього зображення) – підраховується у квадратних пікселях. Можна змінити параметри вимірювання, наприклад, квадратні міліметри. Для цього використовується команда «Analyze > Set Scale»;
- *Mean Gray Value* - встановлює усереднене сіре значення всередині виділення. Це усереднення складається з суми всіх сірих пікселів, поділених на загальну кількість пікселів на зображенні. Можна встановити значення калібрування в меню «Analyze > Calibrate»;
- *Standard Deviation* – стандартне відхилення від усередненого сірого значення, яке використовується при створенні цього самого сірого значення;
- *Modal Gray Value* – найчастіше зустрічаються значення сірого в даному виділенні. У гістограмі такого виділення таке значення матиме найвищий пік.
- *Min & Max Gray Level* – мінімальне та максимальне значення сірого в даному виділенні;
- *XYCenter* – центральна точка активного виділення. Вона формується на основі всіх значень X та Y координат в активному виділенні;
- *Perimeter/Length* – периметр (довжина зовнішнього кордону всього виділення);
- *Major axes* – велика вісь апроксимуючого еліпса (за довжиною);
- *Minor axes* – мала вісь апроксимуючого еліпса (по ширині);
- *Angle* – кут між головною віссю та лінією, паралельної осі абсцис на зображенні. *Image* не зможе розрахувати довгу і коротку вісь еліпса, якщо в діалоговому вікні «Set Scale» значення налаштування «Pixel Aspect Ratio» буде відрізнятися від значення 1,0;
- *Integrated Density* – сума значень пікселів на зображенні чи виділенні. З математичної точки зору це добуток *Area* (площі) та *Mean Gray Value* (усередненого сірого);
- *Min\Max* – мінімальне та максимальне значення сірого у поточному виділенні;
- *User1, User2* – додавання нових стовпців до таблиці результатів, які можуть використовуватися написаними користувачем макросами для запису та відображення обчислюваних результатів;

Деякі параметри, що відіграють роль характеристик форми, можуть бути легко обчислені на основі даних, визначених у програмі, це, наприклад, *Circularity* (округлість). Розрахунок округлості здійснюється за формулою (3.4):

$$Circularity = 4\pi \times \frac{[Area]}{[Perimeter]^2}. \quad (3.4)$$

Значення 1.0 свідчить про те, що коло буде ідеальним. Чим ближче це значення буде до 0.0, тим витягнутішою буде отримана округлість. Інша характеристика форми – *AR* (співвідношення сторін, «aspect ratio»), показує відношення основної осі до малої осі (3.5):

$$AR = \frac{[MajorAxis]}{[MinorAxis]}. \quad (3.5)$$

Ще одна характеристика округлості *Roundness* обчислюється за формулою (3.6):

$$Roundness = 4 \times \frac{[Area]}{\pi \times [Majoraxis]^2}. \quad (3.6)$$

Redirect To – Виділення проводиться на одному зображенні, а розрахунок на іншому. Зображення розраховуватимуться за командами, заданими в меню «Measure» та «Analyze Particles». Інструмент «Паличка» («Wand») включає внутрішні отвори для обчислення площі та середньої щільності, якщо встановлено прапорець «Увімкнути внутрішні отвори» («Include Interior Holes»). Якщо встановлено прапорець "Автоматичне вимірювання паличкою" ("Wand Auto-measure"), команда "Вимірювання" ("Measure") викликається автоматично щоразу, коли об'єкт обводиться за допомогою інструмента "Паличка". "Налаштування областей" ("Adjust Areas") використовується для корекції врахування площі малих піків, якщо вибрано цей параметр, площа збільшується на величину, що дорівнює $0,5 \cdot \text{"Периметр"} + 1,5 \cdot \text{"Співвідношення сторін"}$, де співвідношення сторін – це відношення ширини до висоти обмежуючого прямокутника виділення. Якщо встановлено прапорець «Заголовки», заголовки стовпців та рядків будуть додані до результатів, скопійованих у буфер обміну або експортованих до текстового файлу.

Decimal Places – задається кількість цифр праворуч від коми. Ці дані відображаються в гістограмах та таблицях результатів.

Калібрування реального масштабу та щільності можна виконати, вибравши «Set Scale» and «Calibrate». Автоматичні вимірювання окремих (несуміжних) об'єктів можливі для зображень з граничним значенням або зрізів за щільністю за допомогою команди «Analyze particles». Це найбільш ефективний спосіб збору інформації про велику кількість об'єктів, наприклад, про осьові довжини та орієнтацію маркерів деформації. Однак для автоматичних вимірювань необхідно ретельне покращення зображення, і важливо переконатися, що програма аналізує передбачувані об'єкти. Це

можна перевірити, вибравши «Label particles» та/або «Outline particles» у діалоговому вікні «Analyze Particles». Вказане поле також дозволяє користувачеві вказати, чи повинні вимірювання включати частинки краю зображення або внутрішні отвори всередині частинок. Незалежно від того, чи виконуються вимірювання по одному за допомогою Measure або всі разом за допомогою «Analyze Particles», вони тимчасово зберігаються у вікні, яке можна переглянути, вибравши «Show Results». Окремі виміри можна повторити або пропустити за допомогою «Redo» або «Delete». Результати можна зберегти у форматі з роздільниками табуляції (сумісним з електронними таблицями), вибравши «Export» у меню «File». Меню «Analyse» також включає кілька параметрів для аналізу значень кольору або відтінків сірого у зображенні. Показати гістограму «Show Histogram» відображає графік, що показує кількість пікселів із певними значеннями. Профіль графіка «Plot Profile» створює профіль густини вздовж зазначеної лінії або прямокутної смуги. Така можливість широко використовується, зокрема, для обробки хроматограм та, особливо, результатів електрофорезу. Поверхня «Surface Plot» показує зміни значень пікселів як тривимірної «топографії». Інвертуючи LUT, долини можна перетворити на гори і навпаки. Поверхневий графік дозволяє створювати наочні тривимірні відображення досліджуваних поверхонь.

Спеціальне меню «Special» – це інтерфейс для захоплення відео за допомогою карти відеозахоплення. Користувачі можуть вказати кількість кадрів, які необхідно захопити, і чи мають кадри усереднюватись або підсумовуватись. Яскравість, контрастність та інші характеристики можна також інтерактивно контролювати під час захоплення зображення. Друга важлива функція спеціального меню – завантаження макросів, призначених для прискорення виконання завдань, що повторюються. Макроси повинні бути написані мовою програмування, подібною до *Pascal*, специфічною для *Image*. Декілька корисних макросів включені на ftp-сайт *Image*.

Меню «Stacks» дозволяє зв'язати серію зображень для тривимірного аналізу для створення анімованих послідовностей або збереження інформації про колір RGB. Створення та робота зі стеками потребує великого обсягу пам'яті. Для використання всіх можливостей меню «Stacks» зазвичай необхідно мати не менше 16 МБ ОЗУ і значно збільшити виділення пам'яті програмою. Якщо дозволяє пам'ять, у стек можна згрупувати до 1000 зображень. Стек створюється послідовним відкриттям усіх зображень (фрагментів), які потрібно увімкнути, а потім вибором “Windows to stack”. Стек зберігається як один файл, хоча більшість команд меню працюють лише з

активним фрагментом. Стеки можна розібрати, вибравши Stack to windows, який перетворює кожен фрагмент назад у незалежний файл. Стеки можна переглядати та редагувати за допомогою кнопок «Next Slice» (або клавіша ">"), "Previous Slice" (або "< "), "Add slice", "Delete slice". Animate відображає зрізи послідовно зі швидкістю, якою можна керувати, натискаючи клавіші від 1 (найповільніша) до 9. Нові складові зображення можна створювати за допомогою функції «Average», яка показує середнє арифметичне всіх фрагментів у стеку, та «Make montage», яка відображає деякі або всі фрагменти у форматі рядків та стовпців на одному зображенні екрана.

Тривимірний аналіз послідовності зрізів вимагає, щоб програма розпізнавала відповідні точки на послідовних зображеннях. Якщо після сканування або імпорту зображень просторові координати серії зрізів не співпадають, для їх вирівнювання можна використовувати підменю "Register". Реєстрація може бути досягнута або шляхом натискання на дві або більше реперних точок на послідовних зображеннях; або шляхом створення простого текстового файлу, що містить інформацію про вирівнювання. Перший спосіб найпростіший і пряміший, а другий дозволяє реєструвати зрізи, в яких реперні мітки (наприклад, на СЕМ-мікрофотографії) знаходяться за межами екранного зображення. Після того, як реєстрація встановлена, поперечні перерізи в нових орієнтаціях можуть бути створені за допомогою підменю «Reslice». Користувачі вручну вказують положення та орієнтацію нового розділу за допомогою інструмента вибору лінії, а потім запитують інформацію про відстань між шарами пікселів. Чим більша кількість зрізів і чим менша відстань між ними, тим докладнішим буде результуючий розділ (і тим вищі вимоги до оперативної пам'яті). Підменю «Project» створює плоскі проекції набору тривимірних даних із заданих напрямків. Якщо пам'яті достатньо, генерується анімована послідовність, що показує, як зображення, що проєктується, змінюється в залежності від кута огляду. Діалогове вікно дозволяє користувачеві вказати вісь обертання і містить параметри виділення чи видалення внутрішніх або зовнішніх точок у проєкціях. Параметр "Project" можна використовувати навіть для структур, що складаються з одного зрізу, і він зручний для створення видів згинів у розрізі.

3.3 Виготовлення простого оптико-механічного обладнання в експрес-умовах

Іноді необхідно провести дослідження матеріалу (гранулометричного розподілу, структурних особливостей) поза лабораторією, наприклад, в умовах будівельного виробництва. З цією метою корисно виготовити найпростіше обладнання для комп'ютерної мікроскопії. Передбачається, що як основа

використовується мікроскоп БЮЛАМ або один з різновидів шкільних мікроскопів. Для статистичного аналізу порошкових препаратів матеріалів-заповнювачів методом комп'ютерної мікроскопії, а також отримання мікрофотографій виявляється достатнім використання поряд із традиційним для оптичної мікроскопії обладнанням будь-якої доступної веб-камери від 1,3 мегапікселів (краще від 3 мегапікселів). Ця камера повинна бути піддана переробці, що полягала у видаленні нативної оптичної системи та виготовленні перехідника з гнучкого гумового матеріалу чорного кольору (рис. 3.7), узгодженого за розмірами з діаметром тубуса мікроскопа та трубчастого корпусу камери, що містить тільки ПЗЗ-матрицю та електронні компоненти. Камера вставляється у внутрішній отвір перехідника, який потім встановлюється замість окуляра мікроскопа (рис. 3.7). Висвітлення об'єктів під мікроскопом здійснюється штучним джерелом світла. Слід зазначити значне розмаїття таких установок, корисних для експрес-методів дослідження як матеріалів, і біологічних об'єктів.

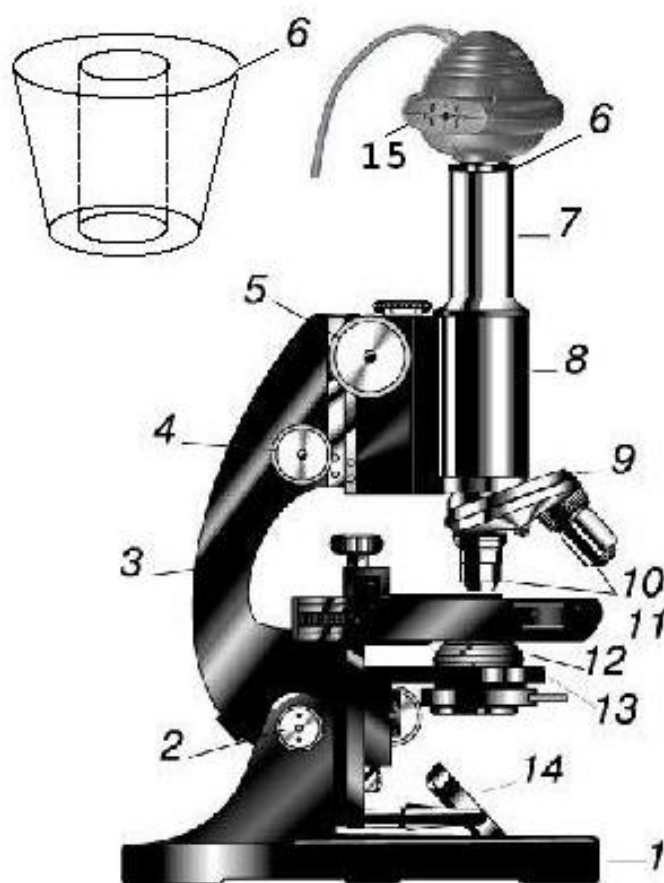


Рис. 3.7. Установка для комп'ютерної мікроскопії (збільшення в межах від 70 до 1000):

1 – штативна підставка; 2 – шарнір для нахилу; 3 – тубусоутримувач; 4 – ручка мікрометрного регулювання; 5 – ручка грубого регулювання; 6 – перехідник (зліва вгорі – його конструкція); 7 – тримач окуляра; 8 – тубус; 9 – револьверна головка; 10 – об'єктиви; 11 – предметний столик; 12 – конденсор; 13 – нижній тримач; 14 – дзеркало; 15 – камера

3.4 Реалізація аналізу структури матеріалів методами комп'ютерної мікроскопії

При дослідженні матеріалів різного характеру, у тому числі й композиційних матеріалів методами комп'ютерної мікроскопії та автоматизованої морфометрії, насамперед стає зрозумілим, що це – творчий процес, а відповідні завдання мають неоднозначні рішення. У подібних випадках корисними виявляються приклади розв'язання деяких типових завдань, на основі яких, керуючись методом аналогії, легше побудувати алгоритм розв'язання будь-якої своєї задачі.

Розглянемо деякі приклади досліджень описаного типу. Слід зазначити, що приклади містять дві основні частини:

1. Методи комп'ютерної обробки зображень, що дозволяють витягувати максимальну кількість інформації з відповідних мікрофотографій.
2. Статистичні методи обробки отриманих результатів. Вони являють собою окрему наукову галузь у комп'ютерному матеріалознавстві. Без статистичних методів обробки та графічного представлення даних про структуру матеріалу методи комп'ютерної мікроскопії значно знецінюються. Тим не менш, це окрема область дослідження, що не є центральною в прикладах.

3.4.1 Дослідження процесу структуроутворення мікроскопічними методами

Одержання кількісних характеристик структуроутворення методами обробки зображень

Основою для отримання кількісних характеристик процесу структуроутворення стала одна із серій мікрофотографій [17], що відбивають відображають твердіння водогіпсової суміші з водо-в'язучим відношенням 1:1, зі збільшенням 800×

На першій стадії дослідження отримані на фотопапері мікрофотографії було переведено у цифровий знімок.

Інформація, що міститься у зображенні, може бути описана двома способами. Перший, гістограма характеризує розподіл яскравостей на знімку, показуючи, скільки пікселів зображення посідає кожен із 256 рівнів яскравості зображення (в програмі *Nih Image* в випадку, коли зображення вивчаються в градаціях сірого, яскравість окремих пікселів варіюється в інтервалі 0-255). Відповідно до цього, гістограма зображення являє собою дискретний розподіл усіх пікселів зображення за рівнями

яскравості. Інтегральна гистограма враховує усі пікселі з меншою яскравістю i , таким чином відображається функцією, що зростає. У випадку, що досліджується, гистограма визначається співвідношенням обсягів фаз різної оптичної щільності досліджуваного препарату. Другий заснований на врахуванні оточення та сусідства кожного з пікселів в їх розподілі на площині (рис.3.8).



Рис. 3.8. Інформаційний зміст гистограми зображення

Робочою гіпотезою проведеного дослідження є припущення про достатність результатів обробки гистограм зображення для отримання основних кількісних характеристик процесу структуроутворення.

На основі попереднього вивчення знімків та методики мікроскопічних досліджень було складено алгоритм дослідження процесів структуроутворення будівельного гіпсу (рис.3.9). В наведеному алгоритмі представлені всі етапи двох методів дослідження за допомогою аналізу гистограм. Перший та другий метод визначається вибором одним з паралельних розгалуджень схеми на рис.3.9.

Для більш надійної характеристики структуроутворення застосовувалися два способи аналізу гистограм – на основі аналізу характеру зміни кута нахилу дотичної до інтегральної функції розподілу, що відповідає кумулятивній (інтегральній) гистограмі, і за допомогою апроксимації функції розподілу сумою кількох (трьох) гаусівських функцій та оцінювання площ під піками.



Рис. 3.9. Алгоритм дослідження статистичних характеристик процесів структуроутворення

Фрагменти деяких мікрофотографій препарату гіпсового в'язучого, що схоплюється, наведені нижче (рис. 3.10). На них видно, як послідовно відбуваються такі процеси: розчиняється вихідне в'язуче і його частинки зменшуються в розмірах, одночасно на їх периферії кристалізуються продукти топохімічного перетворення – прозорі кристали двоводного гіпсу. Фактично одночасно з процесами кристалізації на поверхні відбувається утворення кристалів у віддалених шарах розчину. Таким чином, топохімічна гетерогенна реакція гідратації і крізь розчинне перенесення співіснують при водо-в'язучому відношенні, що розглядається.

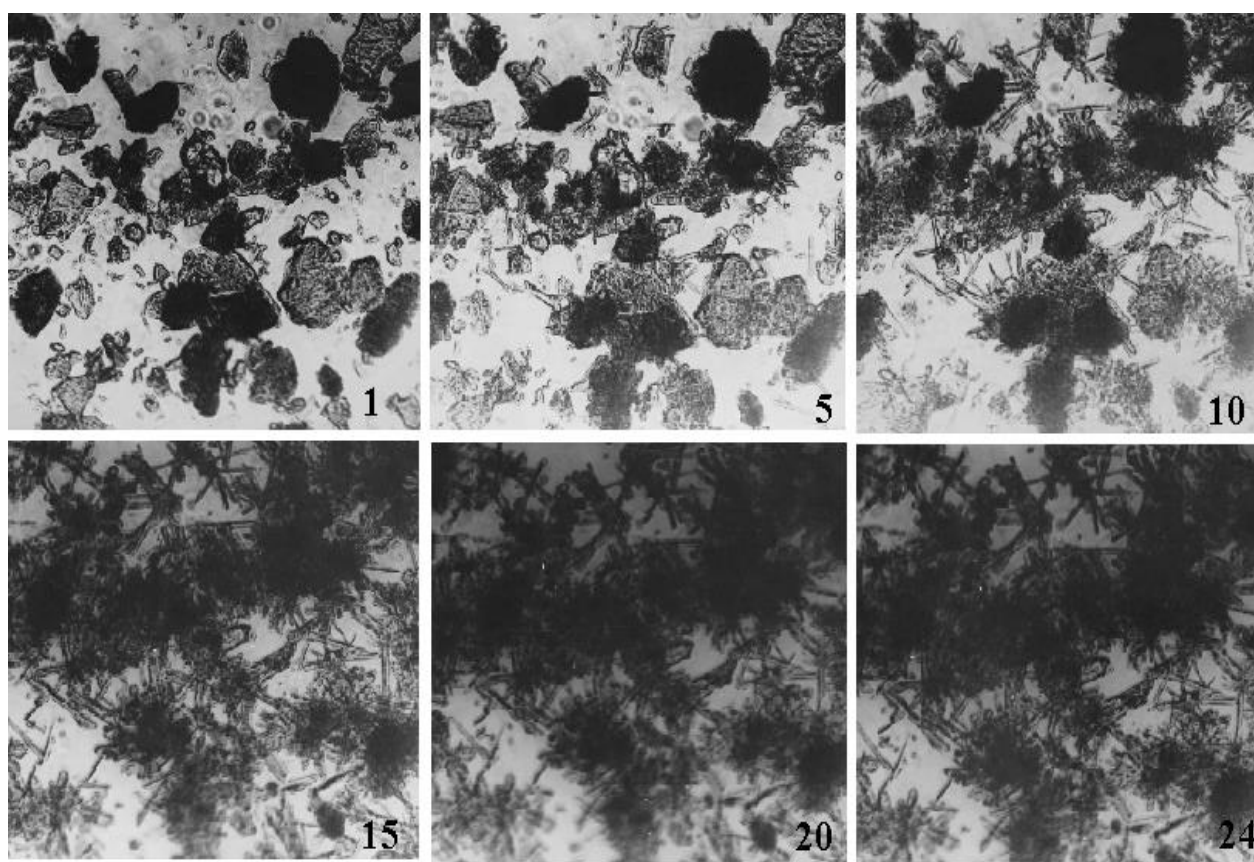


Рис. 3.10. Процеси структуроутворення у електронних зображеннях. Наведені номери знімків відповідають наступним періодам від замішування: 1 – 3хв; 5 – 15хв; 10 – 30хв; 15 – 45хв; 20 – 60хв; 24 – 90хв

Згідно з наведеним вище алгоритмом, для кожного знімка (приклади на рис. 3.10) після віднімання рівня фону, що супроводжується великомасштабним вирівнюванням зображення (Process → Subtract Background → Rolling balls → Set Radius) [20], а також подальшого згладжування (Process → Rank Filter → Median), будується гістограма (Analyse → Show Histogram), яка записується у файл (File → Export → Histogram). Гістограму потім можна відобразити у *MS Excel* (рис.3.11).

З наведених на рис.3.11 гістограм наочно видно протікання процесу структуроутворення. В гістограмах, особливо на початкових стадіях структуроутворення (1 та 5, див. рис.3.10) видно два головні максимуми, що відповідають внесеним частинкам в'язучого (10-40 для вільного об'єму та 200-240 для затемненого матеріалу – частинок гіпсу). На наступних зображеннях та відповідних гістограмах (10, 15, 20) спостерігається поступове зменшення вільного об'єму, що заповнюється новоутвореннями.

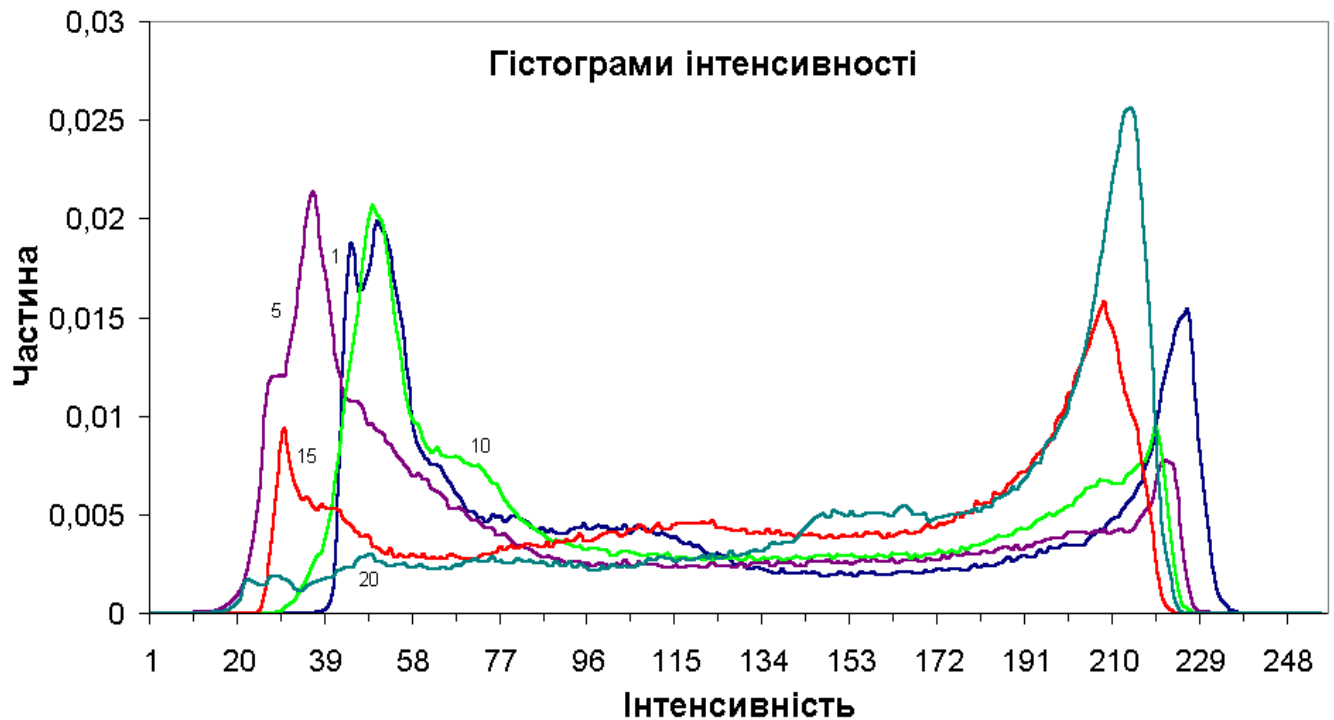


Рис. 3.11. Гістограми інтенсивності для зображень: 1, 5, 10, 15, 20

Другий метод аналізу гістограм більш зручний для кумулятивних гістограм та інтегральних функцій розподілу. Він є спрощеним і носить деяку частку суб'єктивності, проте він швидше веде до результату - оцінки кількості ущільненого матеріалу (зерна в'язучого, ущільнені новоутворення), менш оптично щільних кристалів новоутворень та розчинної фази. За цим методом побудовано інтегральні функції розподілу для вивчених препаратів. Там відзначені точки, відповідні змінам характеру кута нахилу дотичної. У найпростішому випадку крапками виділяється ділянка подібних величин кута нахилу дотичної.

Такі побудови здійснюються послідовно для кількох серій зразків, приклад першої серії показаний на рис. 3.12.

Обробка гістограм подібного виду дозволили перейти до отримання даних (табл. 3.1).

Отримані результати дозволяють збудувати графічні залежності ходу процесу структуроутворення (рис.3.13).

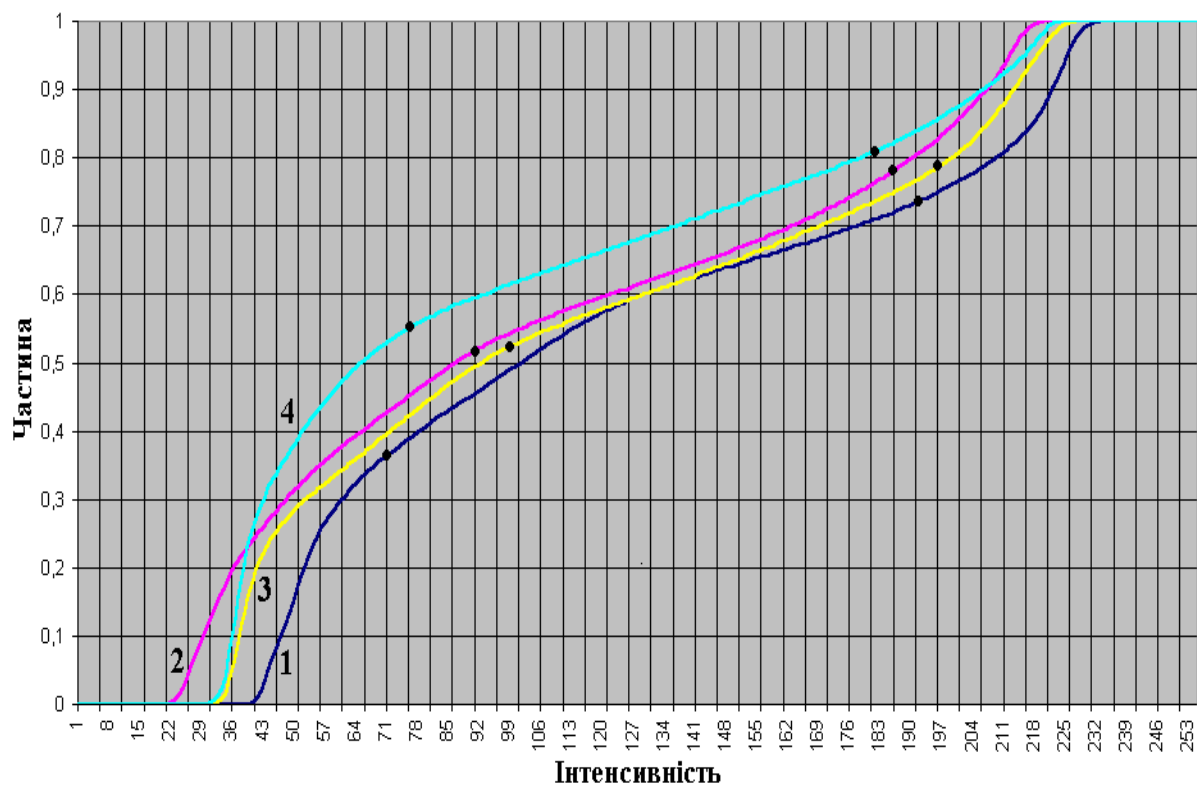


Рис. 3.12. Інтегральні гістограми для перших чотирьох зображень: 1, 2, 3, 4 – номери зразків

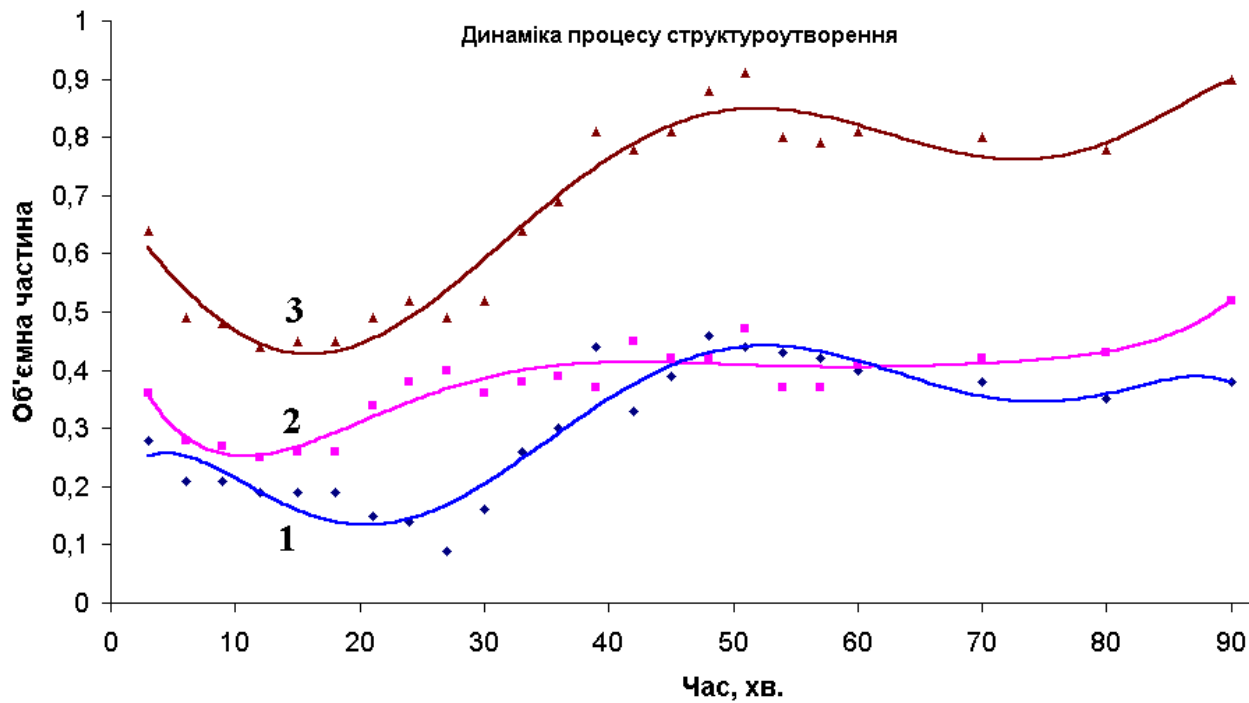


Рис. 3.13. Часовий перебіг процесів структуроутворення:
1 – ущільнена тверда фаза; 2 – новоутворення; 3 – тверда фаза

Таблиця 3.1

Хід процесу структуроутворення

№	Час від початку тужавлення	Позначка 1	Позначка 2	Ущільнена тверда фаза	Новоутворення	Тверда фаза
1	3	0,36	0,72	0,28	0,36	0,64
2	6	0,51	0,79	0,21	0,28	0,49
3	9	0,52	0,79	0,21	0,27	0,48
4	12	0,56	0,81	0,19	0,25	0,44
5	15	0,55	0,81	0,19	0,26	0,45
6	18	0,55	0,81	0,19	0,26	0,45
7	21	0,51	0,85	0,15	0,34	0,49
8	24	0,48	0,86	0,14	0,38	0,52
9	27	0,51	0,91	0,09	0,4	0,49
10	30	0,48	0,84	0,16	0,36	0,52
11	33	0,36	0,74	0,26	0,38	0,64
12	36	0,31	0,7	0,3	0,39	0,69
13	39	0,19	0,56	0,44	0,37	0,81
14	42	0,22	0,67	0,33	0,45	0,78
15	45	0,19	0,61	0,39	0,42	0,81
16	48	0,12	0,54	0,46	0,42	0,88
17	51	0,09	0,56	0,44	0,47	0,91
18	54	0,2	0,57	0,43	0,37	0,8
19	57	0,21	0,58	0,42	0,37	0,79
20	60	0,19	0,6	0,4	0,41	0,81
21	70	0,2	0,62	0,38	0,42	0,8
22	80	0,22	0,65	0,35	0,43	0,78
23	90	0,1	0,62	0,38	0,52	0,9

Змішана гауссівська модель гістограми

Інший метод відновлення кількісних характеристик динамічного процесу структуроутворення заснований на апроксимації отриманих гістограм сумою кількох (в даному випадку – трьох) величин, що характеризуються гауссівськими розподілами зі своїми значеннями середніх і дисперсій. Апроксимація здійснюється нелінійним методом найменших квадратів за допомогою програми обробки даних *Origin 6.1*, що включає відповідну функцію «Peak fitting». Слід зазначити високу чутливість даного методу до завдання початкових умов наближення, що особливо має відношення до другого піку, який відповідає ділянкам препарату із забарвленням середньої інтенсивності, що становить певний недолік цього методу.

На рис.3.14 показаний приклад такої апроксимації. Площі під піками відповідних гауссівських кривих відповідають частці площі препарату, зайнятій, відповідно, розчинною частиною (перший пік зліва), кристалічним новоутворенням середньої інтенсивності (другий пік), ущільненим матеріалом (третій пік праворуч).

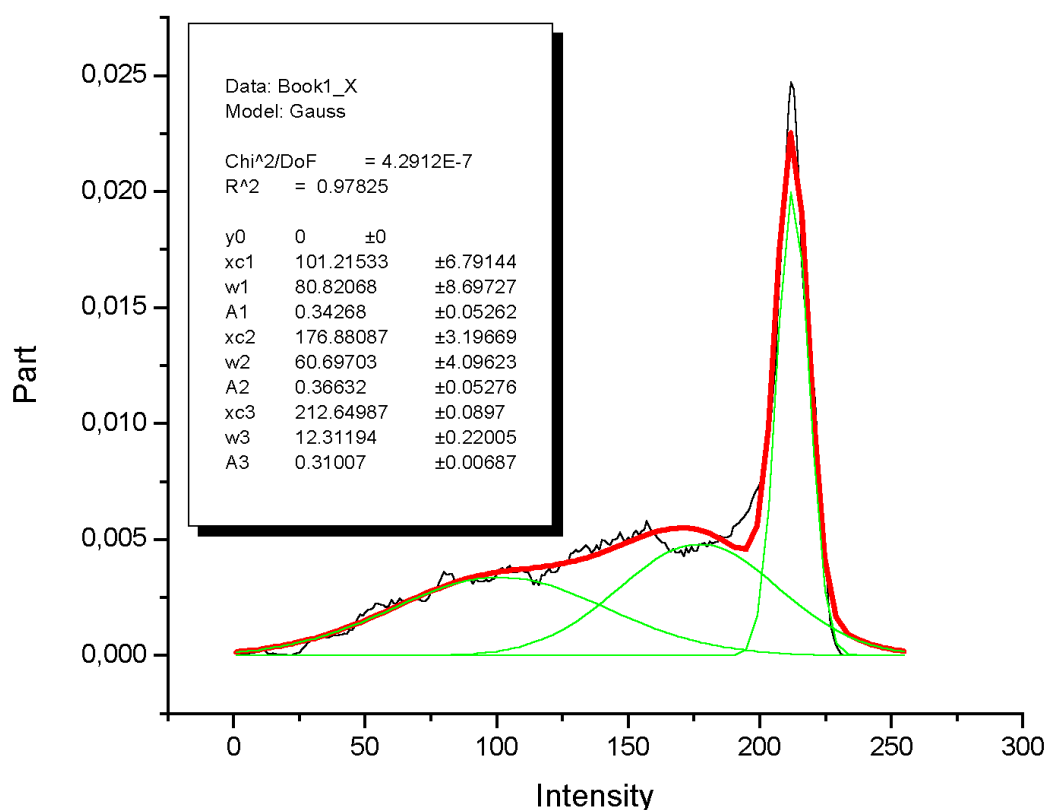


Рис. 3.14. Апроксимація гістограми сумою трьох гауссівських розподілів

Число частинок, що відповідає щільній фазі (1, рис.3.15), кристалічним новоутворенням (2, рис. 3.15), твердій фазі (3, рис. 3.15) підпорядковується якісно таким самим закономірностям, що і в першому методі.

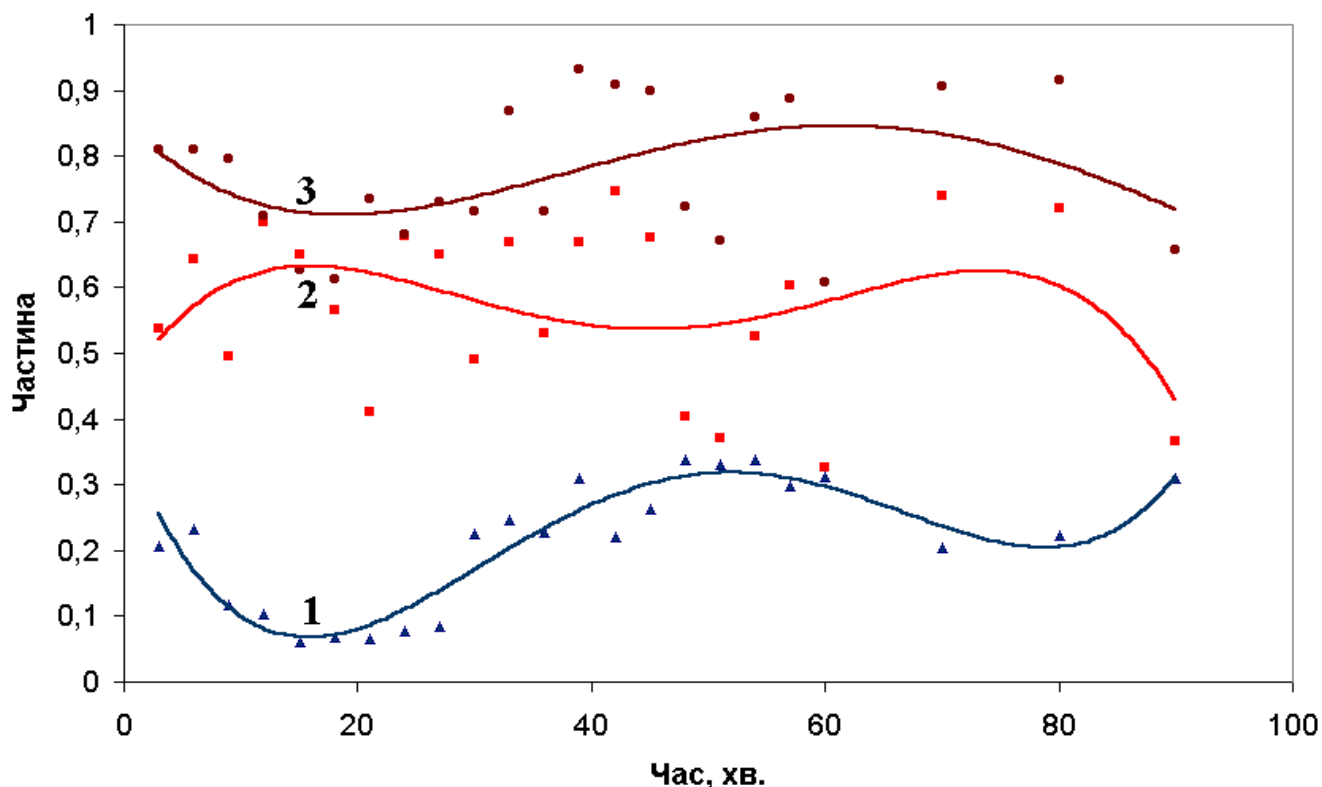


Рис. 3.15. Динаміка структуроутворення відповідно до другого методу (позначення у тексті)

Інтерпретація отриманих залежностей та порівняння використаних методів

Слід зазначити, що обидва методи дозволяють отримати якісно подібні закономірності (рис. 3.13 та 3.15). Перший етап структуроутворення призводить до часткового розчинення щільної твердої фази, що відповідає вихідним зернам в'язучого. Далі починається два процеси – зростання новоутворень із середньою інтенсивністю забарвлення, що відповідають кристалом двоводного гіпсу. Зростання це відбувається як на поверхні зерен, що залишилися, так і у вільному об'ємі. Наступний етап, що перекривається з першим – ущільнення новоутворень. Знову, навколо зерен в'язучого, утворюються оптично щільні зростки кристалів. З цієї причини, а також через процеси вторинної деструкції вивільняється частина вільного об'єму. Отримана картина ще раз підтверджує наявність навіть для простого мономінерального в'язучого кількох процесів, здатних протікати паралельно – гідратація, кристалізація новоутворень, ущільнення кристалів, що утворилися, утворення зростків, процеси деструкції. Перехід від в'язучих до наповнених композитів, які становлять інтерес для будівельного матеріалознавства, передбачає ускладнення процесів, що протікають. Методи мікроскопічного дослідження, поруч із прийомами реконструкції розглянутого характеру, застосовні саме до композитів.

Порівняння двох методів дозволяє зробити висновок про наявність у кожного з них своїх переваг та недоліків. Для першого методу характерна наявність суб'єктивної

складової, проте дисперсія отриманих даних не така висока, як у другого способу. Другий метод є більш обґрунтованим, але нестійкість по відношенню до завдання початкових умов (розташування піків, початкове середнє та дисперсія розподілів Гаусса) призводить до зростання дисперсії у разі слабкої виразності піків (для меншого масиву даних слід брати розподіл Стюдента).

3.4.2 Дослідження компонентів композиційного матеріалу методом комп'ютерної мікроскопії

З метою підбору оптимізації гранулометричного складу компонентів оздоблювального будівельного композиційного матеріалу – гіпсу, перлітового порошку, вапняку, метакаоліну, подрібненого вапняку, оброблялися їх мікрофотографії, які дозволяють отримати наочне уявлення про використовувані матеріали, форми їх частинок, величину агрегатів та їх характер [18]. Приклади мікрофотографій наведено нижче (рис. 3.16 – 3.19).

Для цілого ряду досліджуваних об'єктів зручніше виявилось використовувати традиційні методи мікроскопії в світлі, що проходить. При цьому можна ефективніше відстежувати контури частинок (завдяки контрасту з ом), що суттєво полегшує граничний поділ зображення та підрахунок частинок. Частинки, що стикаються, необхідно враховувати окремо.

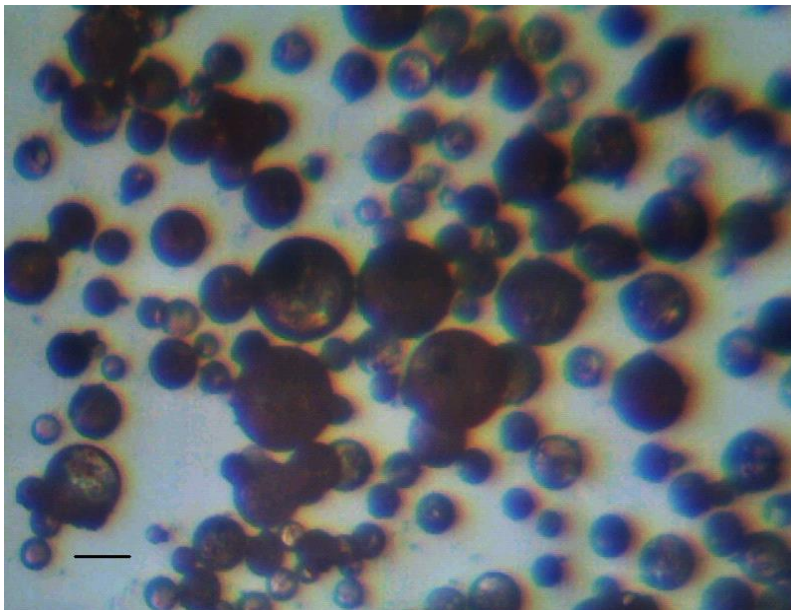


Рис. 3.16. Мікросфери в світлі (масштабний відрізок – 0,1 мм)

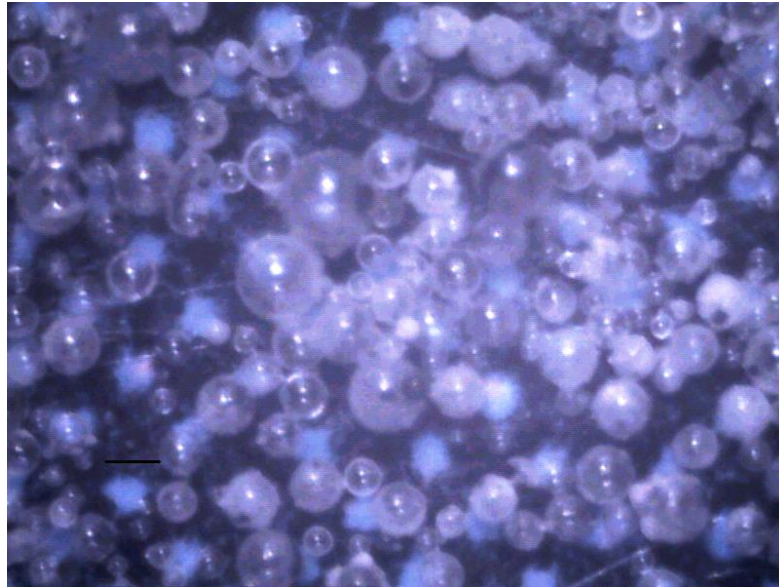


Рис. 3.17. Мікросфери у відбитому світлі (масштабний відрізок – 0,1 мм)

Для цього застосовувався алгоритм комп'ютерної сегментації зображень методом вододілів (watershed). Для мікросфер алгоритм сегментації зображень методом вододілу вносить найменші спотворення статистичних розрахунків, наразі його застосування найбільш доцільно. Препарат подрібненого вапняку дозволяє отримати контрастні зображення частинок, що цілком підходять для статистичної обробки. Частинки вапняку відрізняються великим розкидом за розмірами, що видно з фотографії і за результатами обробки.

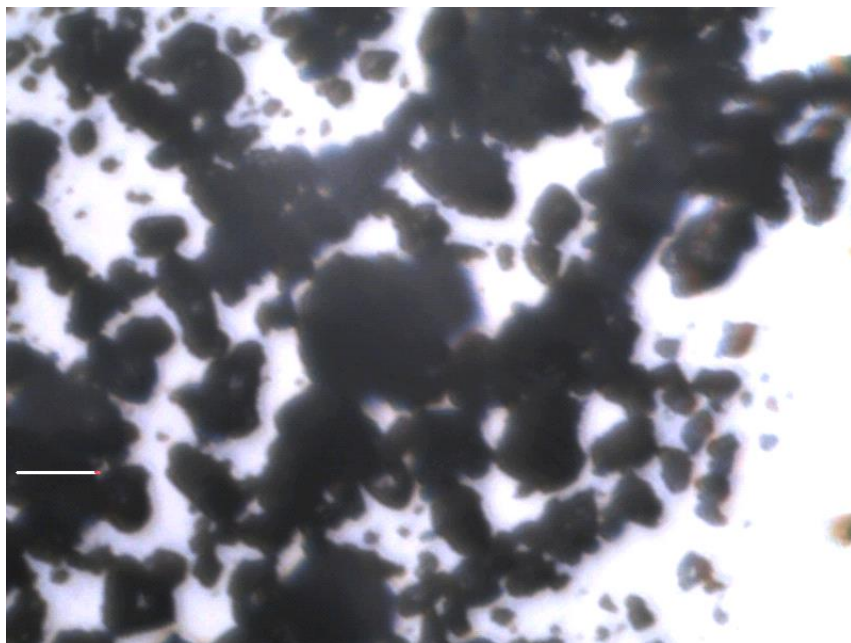


Рис. 3.18. Частинки подрібненого вапняку (масштабний відрізок – 0,05 мм)

Найбільш складноорганізованими виявилися частинки перліту. Частинки мають волокнисту та пластинчасто-волокнисту будову. Цей матеріал структурно самоподібний (фрактальна структура) – «агрегат в агрегаті». Виділення «частинок» матеріалу тут є лише грубим наближенням.

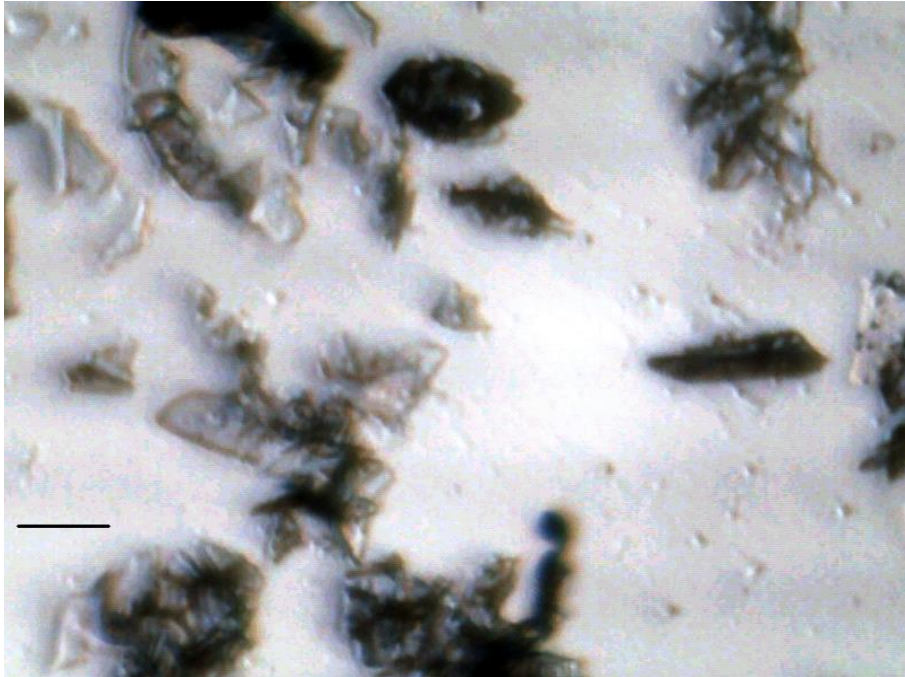


Рис. 3.19. Структура перліту (масштабний відрізок – 0,05 мм)

Гіпс та метакаолін характеризуються дрібнозернистою структурою, можна спостерігати як поодинокі частинки, так і їх агрегати.

Алгоритм обробки зображень за допомогою програми *Nih Image* показаний рисунку 3.20.

Методи описової статистики середнього розміру частинок дозволили отримати наступний набір даних кожного матеріалу. Статистичні характеристики препаратів отримані послідовним здійсненням кроків, що описуються у наданому алгоритмі (рис.3.20). Всі етапи алгоритму є досить зрозумілими, але треба зазначити, що при його виконанні виникає необхідність розділити зображення частинок матеріалу, що контактують між собою. Інакше пара частинок буде враховуватися як одна. Для цього використовується бінарізація зображення і метод побудови штучних меж зображень частинок, що зветься методом вододілу.

Отримані дані для кожної з досліджуваних часток оброблені в програмі *Minitab16* та представлені в таблиці 3.2.



Рис. 3.20. Алгоритм дослідження порошкоподібних матеріалів методом комп'ютерної мікроскопії

Таблиця 3.2

Статистичні характеристики частинок компонентів

Статистичні показники	Вапняк	Гіпс	Мікросфери	Перліт	Метакаолін
Число частинок	1012	4133	665	4048	510
Середній розмір, мм	0,01773	0,01203	0,02269	0,00660	0,00401
Медіана розподілу, мм	0,01387	0,00890	0,01140	0,00353	0,00117
Мода розподілу, мм	0,00068	0,00068	0,00068	0,00068	0,00074
Варіація, мм	0,00023	0,00012	0,00082	0,00009	0,00006
Стандартне відхилення, мм	0,01514	0,01112	0,02869	0,00952	0,00805
Стандартна помилка, мм	0,00048	0,00017	0,00111	0,00015	0,00036
Мінімум, мм	0,00068	0,00068	0,00068	0,00068	0,00074
Максимум, мм	0,09526	0,10555	0,19785	0,12429	0,06944
Розмах розподілу, мм	0,09458	0,10487	0,19717	0,12361	0,06870
Асиметрія	1,70835	2,38591	2,15346	4,34131	4,58363
Стандартна асиметрія	22,18660	62,61960	22,67110	112,76300	42,25900
Ексцес	4,01504	9,06288	5,73645	31,10360	24,94520
Стандартний ексцес	26,07200	118,93000	30,19590	403,94800	114,99200
Коефіцієнт варіації	85,39480	92,39650	126,48400	144,26800	200,58900

Наведені вище результати дозволяють якісно розділити частинки матеріалів на три категорії: наповнювачі із відносно великими зернами (мікросфери та вапняк), в'язучий матеріал із середнім розміром зерен (гіпс) та дрібнодисперсні наповнювачі (перліт, метакаолін).

Гістограми розподілу частинок за розмірами

Характер розподілу частинок за розмірами наочно видно з диференціальних гістограм (рис.3.21–3.25).

Зі статистичних даних та рис. 3.21 видно, що розподіл за розмірами для гіпсу – моноmodalний, досить гострий з дещо сплосченим максимумом. Таким чином, гіпс Г-5 цієї партії можна огрубілено вважати монодисперсним в'язучим матеріалом.

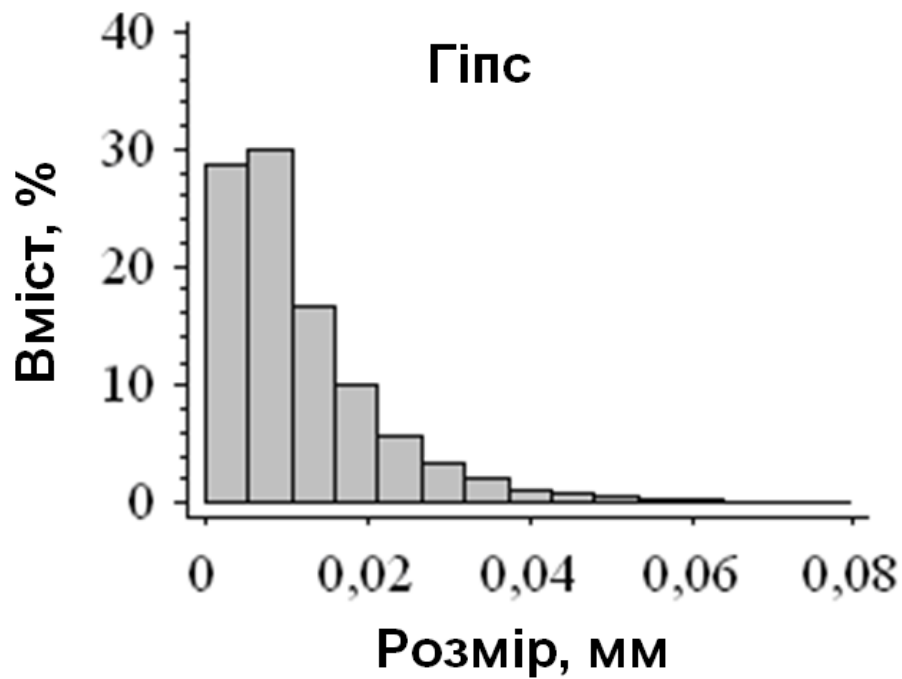


Рис. 3.21. Гістограма розподілу частинок гіпсу за розмірами.
 («Вміст» - частка часток характерного розміру у відсотках)

Більшість мікросфер мають малі розміри, проте розподіл характеризується досить великим залишком – «хвостом», що свідчить про наявність досить великих індивідуальних частинок (рис. 3.22), яких, проте, мало.

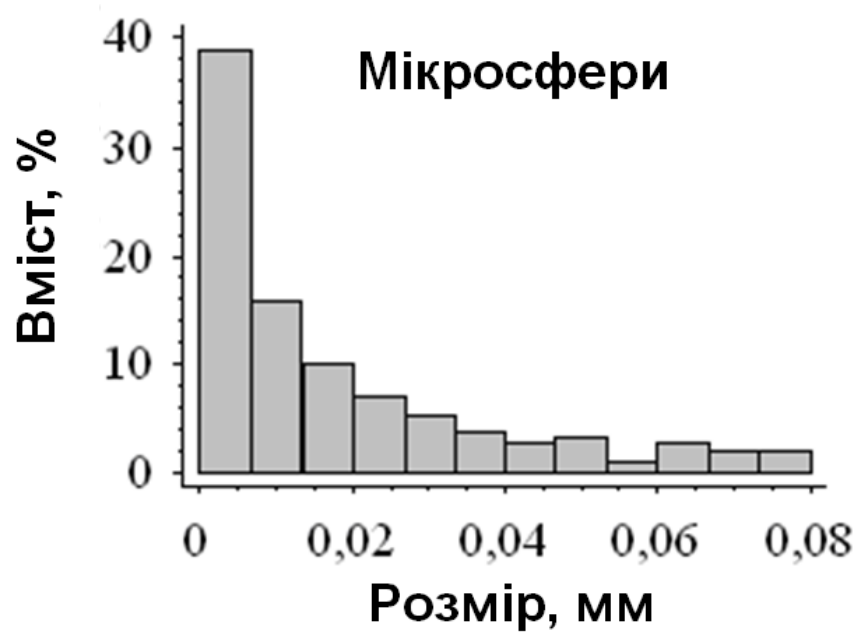


Рис. 3.22. Гістограма розподілу мікросфер за розмірами

Найбільш істотну роль у зміні властивостей матеріалів (наприклад, міцності і теплопровідності) гратимуть, очевидно, дрібні мікросфери. Тим не менш, мікросфери неможливо вважати монодисперсними.

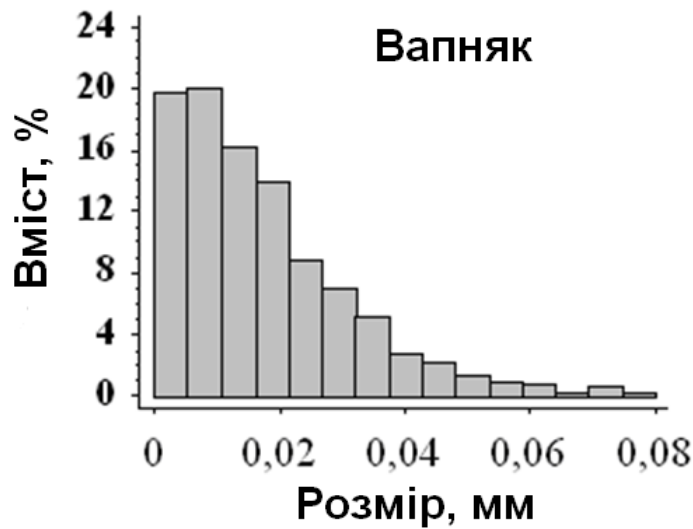


Рис. 3.23. Гістограма розподілу частинок вапняку за розмірами

Розподіл частинок меленого вапняку (рис. 3.23) за розмірами приблизно мономодально, розподіл характеризується значним розкидом за дисперсністю (полідисперсний матеріал). Частинки вапняку досить великі. Ролі дрібних і великих частинок у формуванні властивостей матеріалу з наповнювачем – вапняком можуть бути різними.

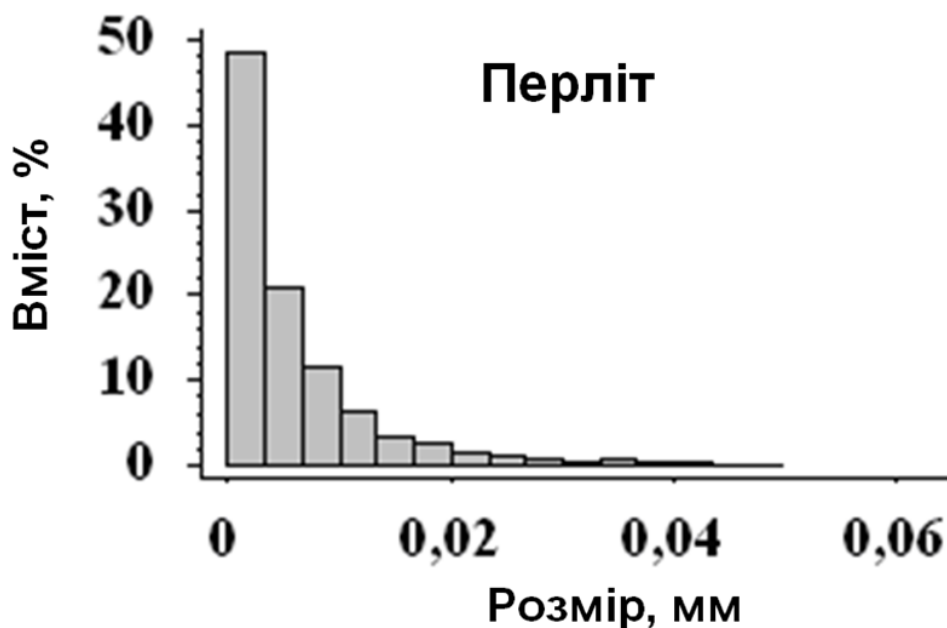


Рис. 3.24. Гістограма розподілу частинок перліту за розмірами

Характер розподілу частинок перліту за розмірами якісно такого самого типу, як і для гіпсу. Перліт умовно вважається монодисперсним матеріалом, що видно з гістограми розподілу (рис. 3.24). Однак для нього слід враховувати можливість формування агрегатів частинок та їх складну геометрію. Метакаолін, виходячи з гістограми розподілу (рис. 3.25) та статистичних даних, можна вважати монодисперсним матеріалом з найбільш дрібними частинками.

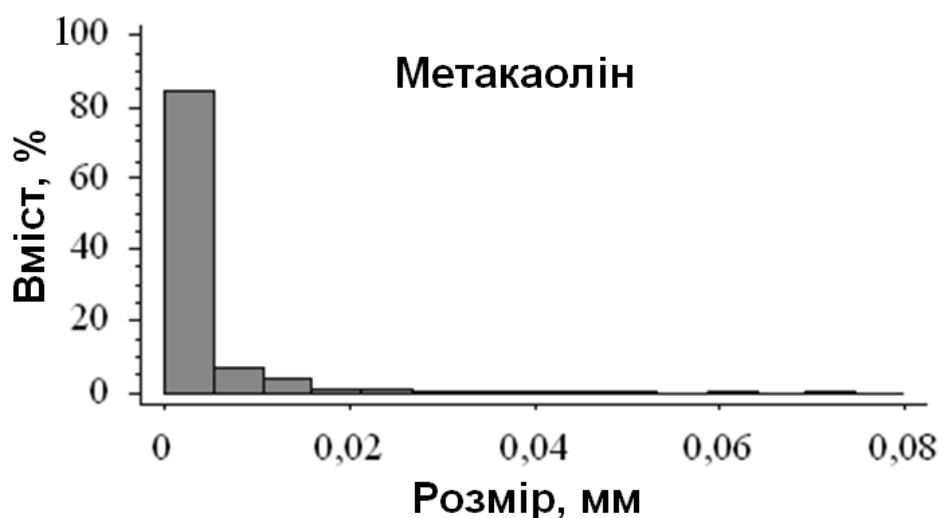


Рис. 3.25. Гістограма розподілу частинок метаклаоліну за розмірами

3.4.3 Дослідження міжпорового простору методом комп'ютерної мікроскопії

Будівельні композиційні матеріали різного призначення мають таку структуру, що характеризується наявністю пір різних геометричних і фізичних типів та міжпорового матеріалу, що формує міжпорові перегородки. Пов'язані між собою міжпорові проміжки, що містить композиційний матеріал, утворюють каркас, що забезпечує стійкість до руйнування при додатку стискаючих і згинальних зусиль – міцності при стисканні та згинанні. Ті ж міжпорові перегородки грають домінуючу роль в проведенні тепла. Пористий композит може розглядатися як дисперсна система, повітряні пори в якому своєрідний наповнювач, а основний матеріал є матричним. Вирішення задач оптимізації експлуатаційних характеристик матеріалів утруднено без урахування впливу на властивості структурних особливостей досліджуваних композицій і, зокрема, геометричних властивостей міжпорових проміжків.

Дослідження міжпорових перегородок методично спрощується, якщо прийняти гіпотезу про можливість їхнього статистично правдоподібного виділення за допомогою деяких алгоритмів сегментації зображень і, зокрема, алгоритму «вододілу».

Дослідження методом комп'ютерної мікроскопії, згідно з розробленим алгоритмом, зазнали поверхні сколів 18 зразків гіпсодержащего композиційного матеріалу різного складу [19], отриманих у планованому експерименті. Алгоритм представлений у скороченому вигляді на рис. 3.26. Він відрізняється від алгоритму на рис. 5.13 лише наявністю інверсії (на рис. 3.26 у подвійній рамці). За наявності інверсії фрагментації піддаються зображення міжпорового простору.

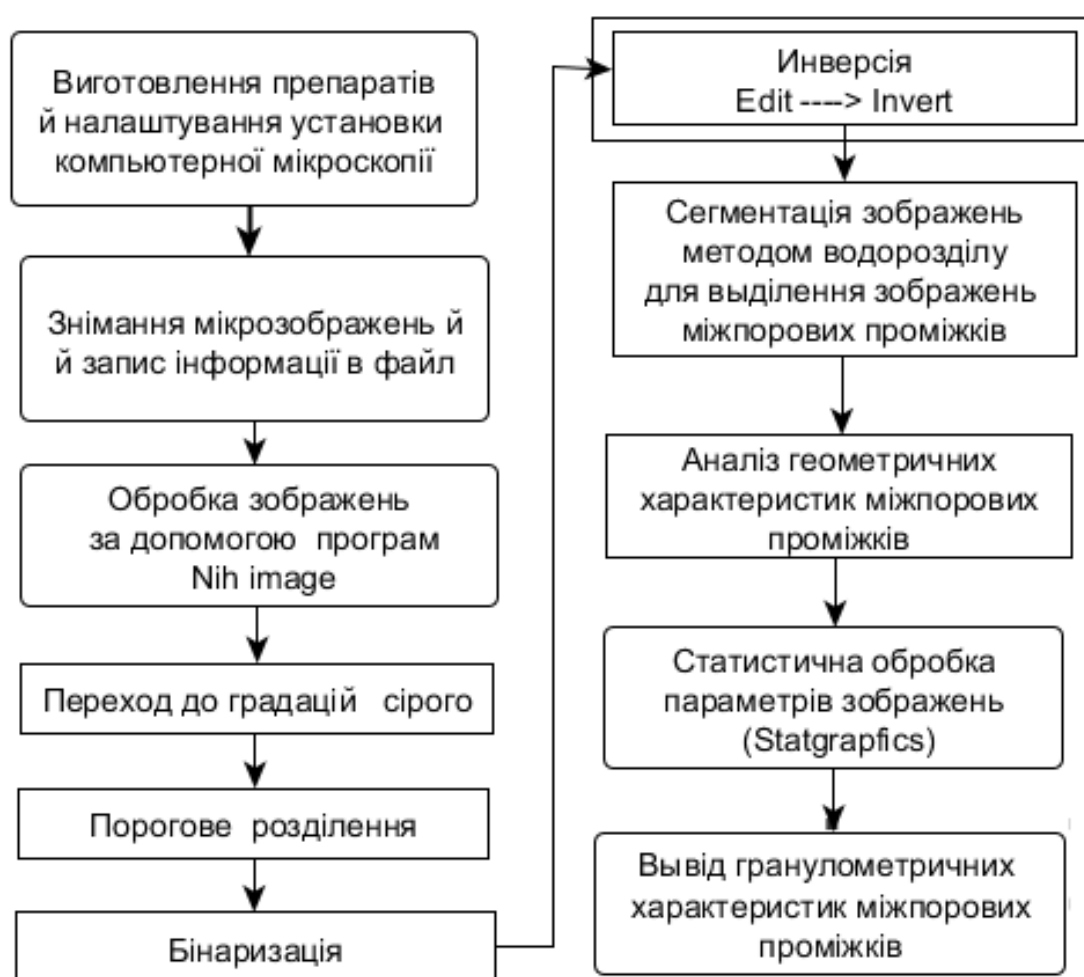


Рис. 3.26. Алгоритм аналізу міжпорових проміжків

Результати застосування алгоритму, що ілюструє алгоритм аналізу міжпорових проміжків, наведено на рис. 3.27.

Форма більшої частини міжпорових проміжків суттєво відрізняється від сферичної та, взагалі, від будь-якої правильної. У досліджуваному випадку стереологічна реконструкція та визначення розподілів за справжніми розмірами, площами та обсягами утруднена і є недоцільною.

Для побудови регресійних моделей «структура – властивості» як основна геометрична характеристика використана видима площа поверхні однорідних областей міжпорових проміжків, отриманих розглянутим вище методом. Використано наступний методичний прийом. Будується розподіл відносних частот та гістограма з фіксованим числом бінів (10) в інтервалі 0-0,5 мм², що охоплює 99% перегородок [20].

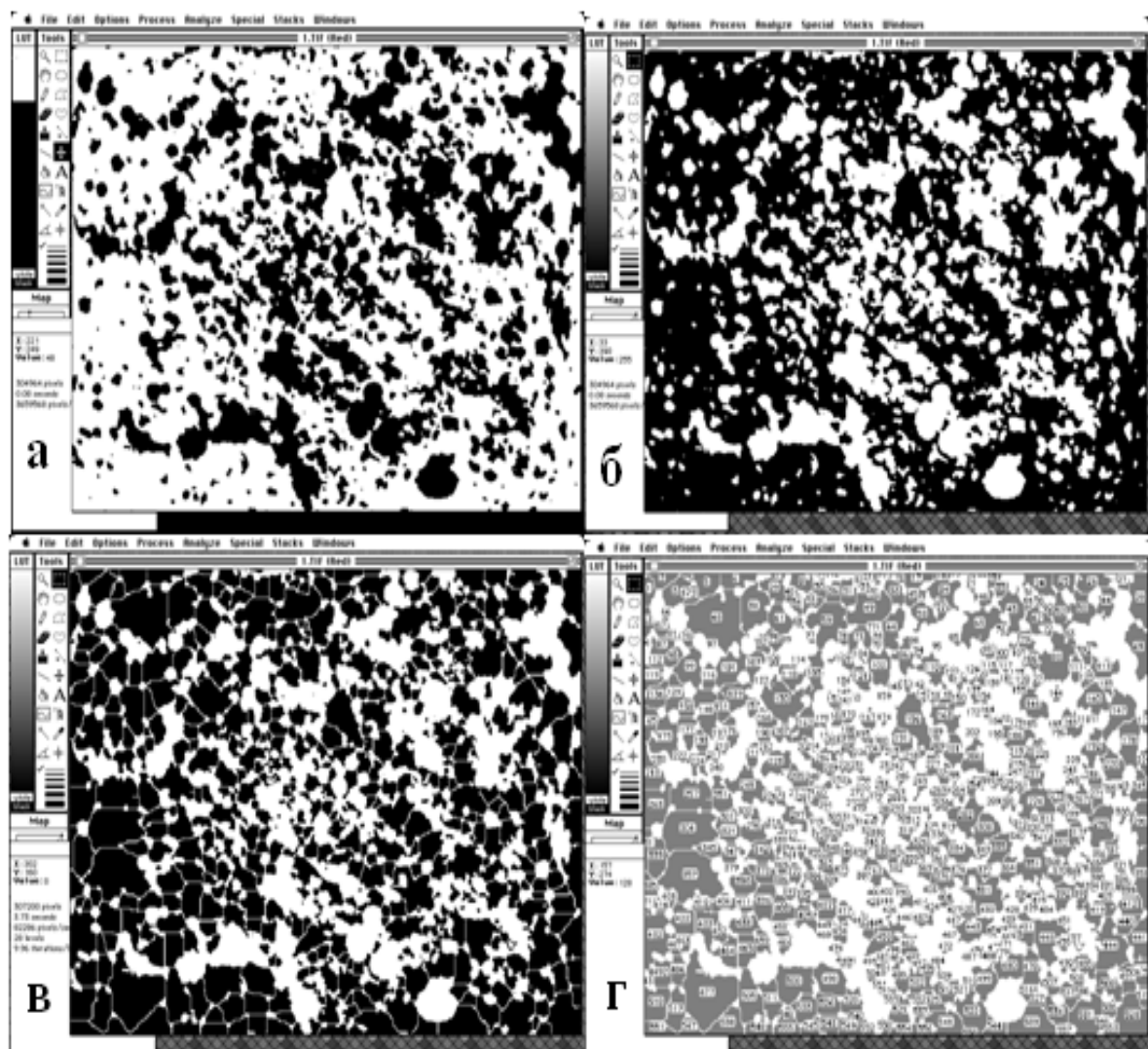


Рис. 3.27. Основні етапи алгоритму виділення міжпорових проміжків:

а – порогове поділ та бінаризація; б – інверсія; в – сегментація міжпорового простору шляхом вододілу; г – виділення міжпорових проміжків

У таблиці 3.3 наведено характеристики груп міжпорових проміжків, на рисунку 3.28 – отримана гістограма.

Характеристика груп міжпорових проміжків

	Інтервал									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Нижня межа, мм ²	0	0	0,1	0,15	0,2	0,25	0,3	0,35	0,4	0,45
Верхня межа, мм ²	0,05	0,1	0,15	0,2	0,25	0,3	0,35	0,4	0,45	0,5
Центр	0,025	0,075	0,125	0,175	0,225	0,275	0,325	0,375	0,425	0,475

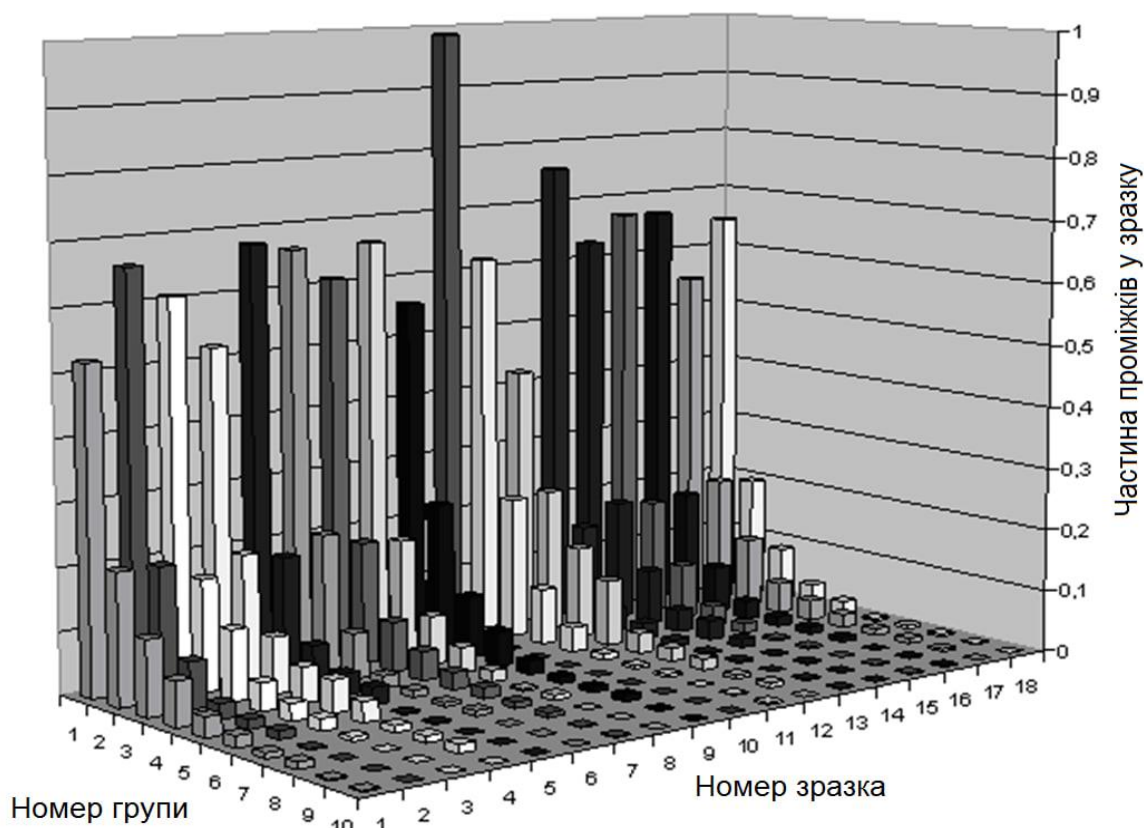


Рис. 3.28. Гістограма розподілу міжпорових проміжків за 10 ареальними інтервалами для 18 зразків матеріалу

3.4.4 Дослідження частинок з нечіткою границею

На деяких мікрофотографіях об'єктів матеріалознавства, у тому числі полімерів і композиційних матеріалів, спостерігаються об'єкти, які важко відокремити від інших таких самих об'єктів або зовнішнього середовища. Як правило, це об'єкти з нечіткою границею. Зорова система людини справляється із завданням виділення об'єкта, що розглядається, досить просто. Іноді найкоротшим шляхом отримання інформації з відповідних зображень є суміщення ручної та комп'ютерної обробки [21].

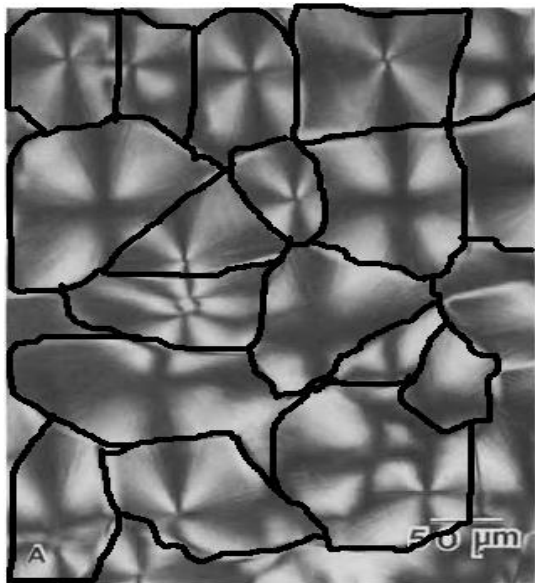


Рис. 3.29. Ручний етап напівавтоматичної обробки мікрофотографій частинок

Прикладом такого варіанта обробки є аналіз сферолітів – упорядкованих полімерних структур. Обробка зображень сферолітів може бути реалізована декількома способами, найпростішим варіантом є обведення їх чорним кольором по контуру за допомогою інструмента – олівця (рис. 3.29) з наступним автоматичним або напівавтоматичним аналізом форми, площі та периметру. Така обробка також дозволяє визначити просторову орієнтацію сферолітів.

Алгоритм обробки частинок з нечіткими межами (зокрема, сферолітів) показаний на рис. 3.30.

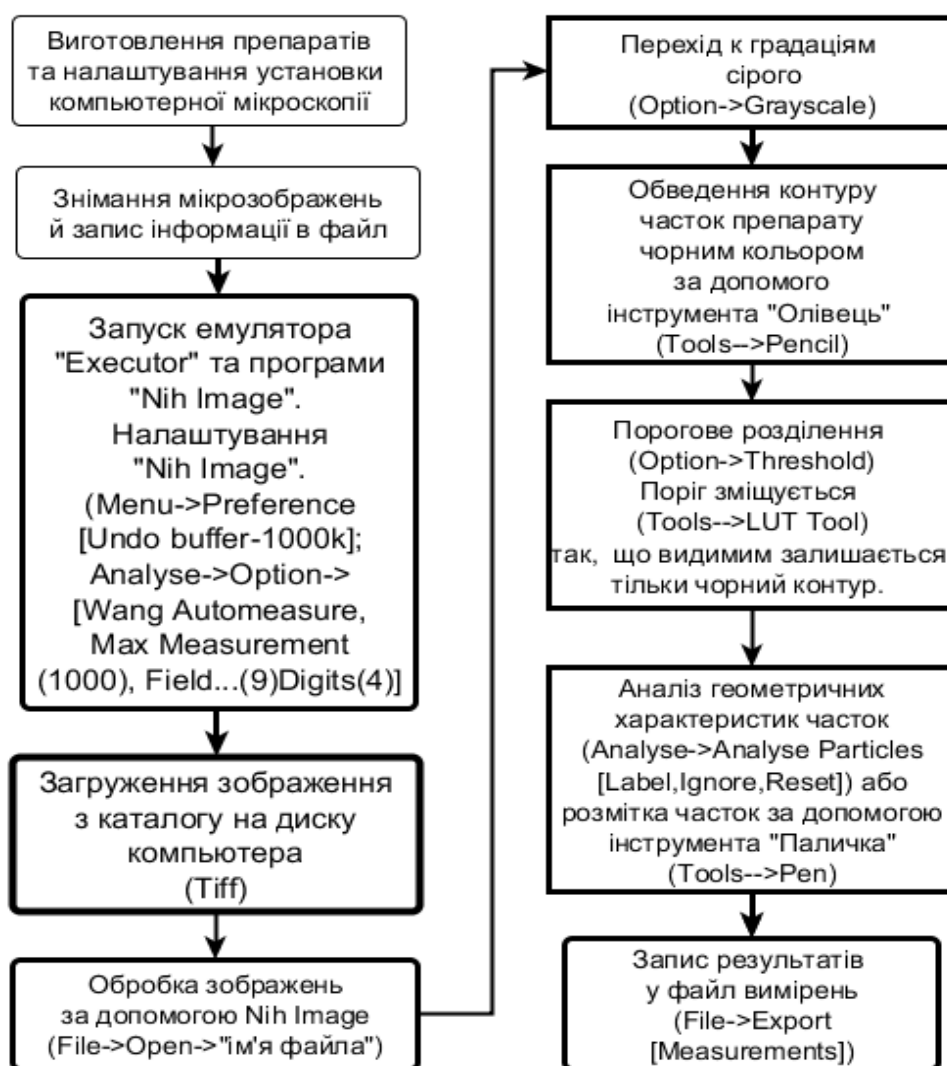


Рис. 3.30. Алгоритм обробки частинок із нечіткими межами

3.4.5 Методи обробки зображень матеріалу як цілого, без сегментації

Реалізація методів кількісного дослідження зображень матеріалів часто здійснюється на основі методів сегментації – зображення поділяється на області з певними оптичними характеристиками, наприклад, градації яскравості та забарвлення. У методів сегментації є свої переваги та недоліки. За допомогою сегментації досить просто виділяються межі поділу фаз. Для композитів, порівняно однорідних за гранулометричним складом, виділення меж розділу, особливо з допомогою методів комп'ютерної мікроскопії, має суб'єктивний характер. Мікроскопічні межі розділу часто відображаються на доступному для оптичного дослідження масштабі у формі градацій інтенсивності фарбування.

У цьому представляється перспективним інший погляд на структуру композиту, пов'язані з розширеним розумінням дискретності. Досліджуване зображення шліфу чи сколу композиту розглядається та аналізується як ціле. При аналізі зображення у градаціях сірого розглядається зміна рівнів інтенсивності різних відстанях.

Обробку зображень із основою на наведених позиціях зручно здійснювати за допомогою автокореляційного аналізу. Двовимірна автокореляційна функція зображення ACF [21] може бути визначена, наприклад, як згортка двох зображень у градаціях сірого (3.7):

$$\begin{aligned} ACF(x, y) &= G(x, y) \otimes G(x, y) = \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} G(x', y') \cdot G(x + x', y + y') dx' dy' \end{aligned} \quad (3.7)$$

Розглянемо якісні та кількісні характеристики препарату матеріалу, які дозволяє отримати двовимірне зображення ACF:

1. Максимальна інтенсивність ACF спостерігається у середині квадрата при нульовому зміщенні. В ідеальних умовах округлої частинки ACF прагне до нуля при зміщенні $2D$, де D – діаметр частинки.
2. ACF чутлива до форми, розміру, орієнтації, але не місце розташування об'єкта, що досліджується, на плоскому зображенні. Форма плями ACF значною мірою повторює форму об'єкта – еліптична відповідає об'єкту-еліпсу з тим самим осьовим співвідношенням та збереженням орієнтації. Це притаманно ізолініям ACF, близьких до $(0,0)$. Видалені ізолінії мають форму, обумовлену просторовою кореляцією (квазірегулярна структура).

3. Періодична структура призводить до періодичної ACF, відсутність кореляції (регулярності) породжує один-єдиний пік при нульовому зміщенні.
4. Якщо базовий рівень ACF відсутня (не звертається до 0), оцінку розмірів об'єктів можна проводити за рівнем центрального піку в 30% від його висоти.

Ці та інші особливості ACF дозволяють використовувати її при вирішенні, зокрема наступних завдань матеріалознавства:

1. Виявлення квазірегулярних структур (структурних ансамблів) у будівельних композитах та визначення їх середніх геометричних характеристик.
2. Дослідження анізотропії структурних елементів та її просторовий градієнт.
3. Вивчення процесів деформації частинок композиту (дотримуючись схеми дослідження анізотропії).
4. Дослідження впливу рецептурно-технологічних чинників на структурні характеристики, зумовлені з характерних властивостей ACF. Цей підхід має універсальний характер і може застосовуватися у поєднанні з іншими.

Розглянемо приклад застосування ACF для вирішення першого завдання. Проаналізовано мікрофотографії рівних ділянок поверхні сколу зразків гіпсоперлітового складу. Там після масштабування виділено квадратний фрагмент зображення зі стороною 256 пікселів (рис.3.31,а). Ділянки квадратної форми (чи зібрані з квадратних фрагментів) необхідно обробити згідно (3.6). Побудована їхня автокоррелограма (ACF, рис.3.31,б).

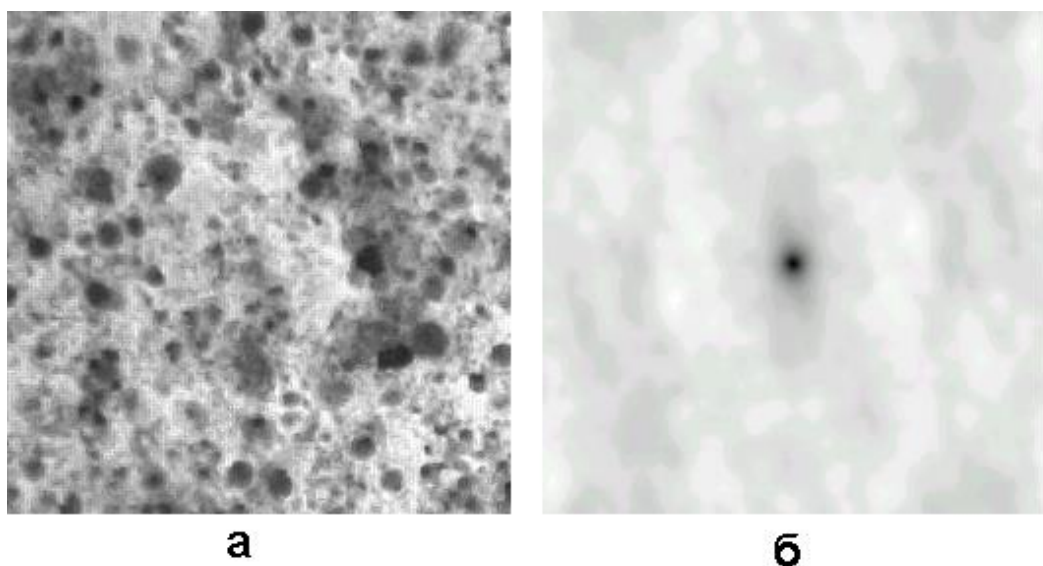


Рис. 3.31. Фрагмент мікрофотографії комозіційного матеріалу (а) та його автокоррелограма ACF (б). Сторона квадратів – 6,5 мм

На автокорелограмі видно центральний максимум і множинні максимуми та мінімуми інтенсивності, що його оточують. Форма їх патерну вказує на те, що матеріал має анізотропну структуру, близьку до ізотропної (ACF строго ізотропного матеріалу була б симетричною, без виділених напрямків). Анізотропія в подібних випадках є наслідком процесу формування.

У цьому випадку спрощеної обробки можна побудувати лінійний діаметральний профіль розподілу інтенсивностей для ACF, що дозволяє наочно відобразити варіації інтенсивності (рис.3.32).

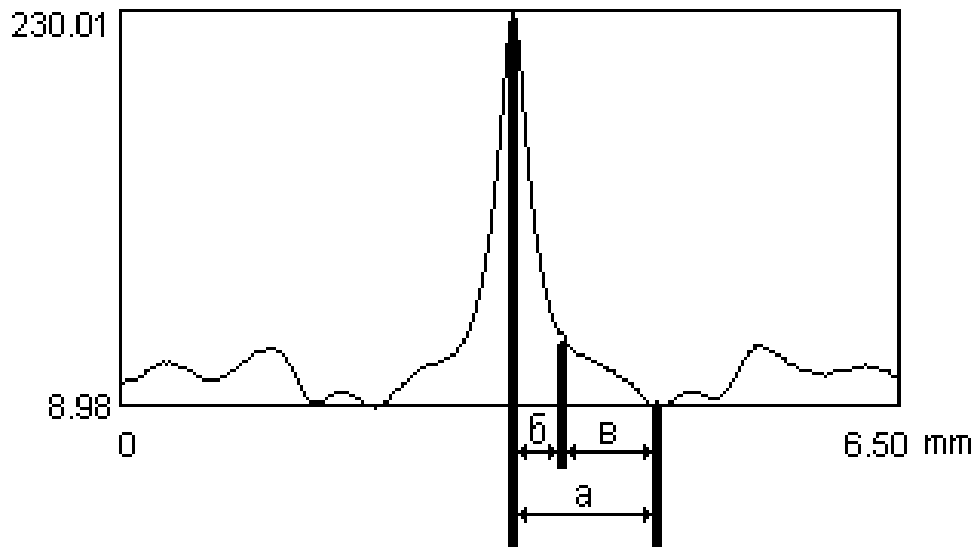


Рис. 3.32. Профіль інтенсивності автокорелограми (ACF) та елементи його інтерпретації; а – структурний ансамбль композиту; б – його центральна частина; в – його периферія

Наведений профіль інтенсивності свідчить, що у досліджуваного зразка матеріалу наявна характерна квазірегулярна структура – спостерігаються вторинні максимуми інтенсивності, проглядається будова структурного ансамблю (рис.3.32, а). Центральна компонента, що часто відповідає структуроутворюючій частинці, а в даному випадку – округлій повітряній порі (рис. 1), утворює головний пік інтенсивності (рис.3.32, б) Під впливом центральної компоненти формується ущільнена структура матеріалу в периферичній області структурного ансамблю (рис.3.32, в).

Слід зазначити, що ступінь виразності розглянутих характерних рис автокорелограм істотно залежить від рецептурно-технологічних факторів. Це дозволяє пропонувати аналізований метод у якісній чи кількісній формі для дослідження варіації структури матеріалу в планованому експерименті.

Аналіз просторового розподілу пір – точкова апроксимація.

Розподіл пір по відстанях

Дослідження порової структури і її зв'язку з експлуатаційними властивостями може вестися на основі точкової апроксимації – кожна пора розглядається як точковий об'єкт. Властивості матеріалу залежить від просторового розподілу пір, який можна проаналізувати з позицій аналізу точкового розподілу [22].

Попереднім кроком є аналіз зображень матеріалу, точкова апроксимація порової структури і її статистичний аналіз.

Розглянемо процес дослідження порових структур у алгоритмізованому вигляді.

1. За допомогою мікроскопа з електронним окуляром, переробленого для режиму макрозйомки, веб-камери та подібного обладнання одержують мікрофотографії шліфу або гладкого плоского сколу досліджуваного матеріалу. Далі вважатиметься, що за необхідності препарат підготовлений відповідним способом (наприклад, цементний камінь оброблений фенолфталеїновим проявником). Розглянемо обробку мікрофотографії штукатурного матеріалу (рис.3.33).

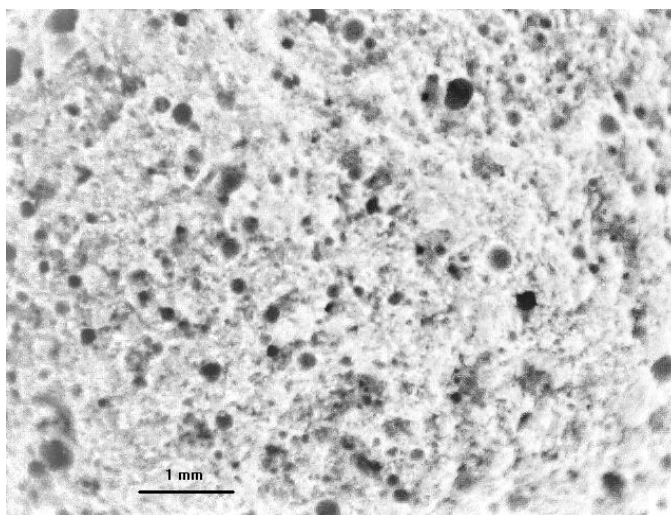


Рис. 3.33. Мікрофотографія матеріалу з відніманням рівня цього освітлення
(масштабна мітка – 1 мм)

2. Подальша обробка була проведена за допомогою *Nih Image 1.62 Fat*, що стала класичною в галузі медицини та біології, запускається в середовищі емулятора комп'ютера Макінтош Executor 2.0. Для неї було написано макрос пакетної обробки файлів мікрофотографій. Після операції віднімання у здійснювався граничний поділ зображення «Threshold». Потім проводиться фільтрація, що дозволяє видалити шумове зображення, створюване незв'язаними пікселями. Зображення бінаризується та будуються точки кінцевої ерозії «Ultimate eroded point». Після порогового поділу

та бінаризації на екрані виявляються невеликі кластери пікселів, що відповідають здебільшого центральній області вихідних об'єктів (рис.3.34).

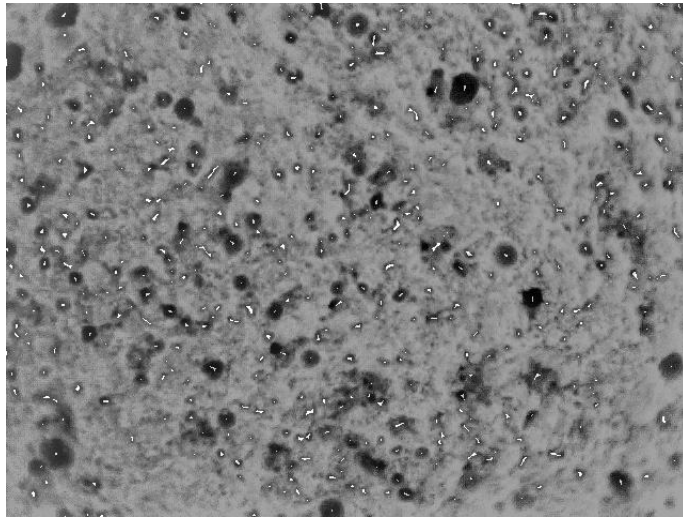


Рис. 3.34. Точки кінцевої ерозії, накладені на вихідне зображення

Такі об'єкти вдається проаналізувати в автоматичному режимі і вивести значення їх координат (інші параметри при підході, що розглядається, не потрібні) у файл (рис.3.35).

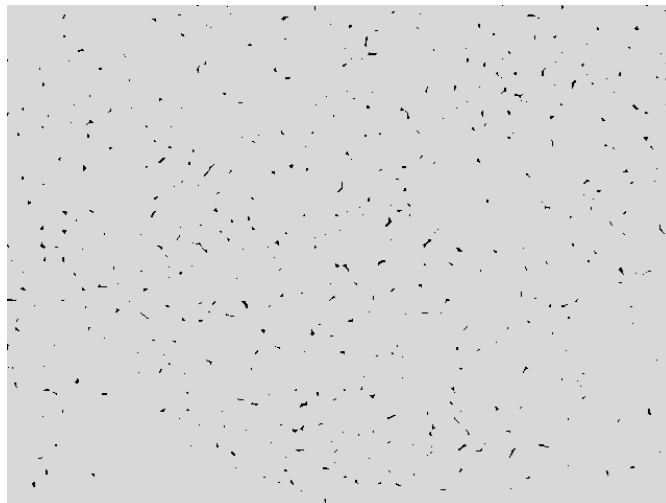


Рис. 3.35. Точки кінцевої ерозії, координати яких визначаються

3. Третій етап аналізу структури проводиться за допомогою програм аналізу розташування точок на площині та просторі (*Past* – палеонтологічна програма, *Pra* (макінтош) та інші).

Обробка масиву даних про просторову структуру може вестися кількома методами. Деякі з них реалізовані для матеріалів і будуть коротко розглянуті у наступних розділах.

Література до глави 3

1. Holst G., Lomheim T. CMOS/CCD Sensors and Systems. JCD Publishing, Winter Park, FL, 2007. 235 p.
2. Кривець О. С., Шматько О. О., Ющенко О. В. Квантова електроніка : навч. посіб. Суми : Сумський державний університет, 2013. 340 с
3. Tkaczyk, Tomasz S. Field guide to microscopy. The field guide series, 2010. 154 p.
4. Young, I.T. Quantitative microscopy. *IEEE Eng. Med. Biol.* 1996. Vol.15. P. 59-66.
5. Holmes, T.J., Bhattacharyya, S., Cooper, Hanzel, D., Krishnamurti, V., Lin, W Roysam, B., Szarowski, D.H., Tu J.N. Lightmicroscopic images restricted by maximum-likelihood deconvolution. *Handbook of Biological Confocal microscopy* (J.B.Pawley, ed.). 1995. P.389-402
6. Stelzer E.H.K. Contrast, resolution, pixelation, dynamic range and signal-to-noise ratio: Fundamental limits of resolution in fluorescence light microscopy. *J. Microsc.* 1997. Vol.189. P.15-24.
7. Holmes T.J. Blind deconvolution of quantum-limited incoherent imagery: Maximum-likelihood approach. *J. Opt.Soc.Amer.* 1992. Vol. 9, Issue 7. P.1052-1061.
8. Van Dekker A.J., Bos A. Resolution: A survey. *J. Opt. Soc. Amer.* 1997. Vol.14. P.547-557.
9. Saini H.S., Sayal R., Buyya R., Aliseri G. Innovations in Computer Science and Engineering: Proceedings of 7th ICICSE. Springer Nature, 2020. 655 p.
10. Hunt R. W. G. The Reproduction of Colour. Wiley: 6th edition, 2004. 724 p.
11. Сэломон Д. Сжатие данных, изображений и звука. М.: Техносфера, 2006. 46 с.
12. Murray J.D., VanRyper W. Encyclopedia of Graphics File Formats. Second Edition. O'Reilly & Associates, Inc., 1996. 1158 p.
13. Schneider C. A., Rasband W. S., Eliceiri K. W. NIH Image to ImageJ: 25 years of image analysis. *Nature Methods.* 2012. Vol. 9(7). P. 671–675.
14. Marcia G. Bjørnerud Brianboyer Image analysis in structural geology using NIH image. *Computer Methods in the Geosciences.* 1996. Vol. 15. P. 105-121.
15. Nih-image: веб-сайт. URL: <https://imagej.net/nih-image/>
16. Scion Image. Wikiversity: веб-сайт. URL: https://en.wikiversity.org/wiki/Scion_Image.
17. Козачук, А. Левицкий, Д., Колесников, А.В. Исследование процессов структурообразования гипсовых композитов методом обработки изображений. *Збірка студентських наукових праць.* 2018. С. 260-264.

18. Колесников, А.В. Высоконаполненные гипсовые теплоизолирующие композиции : Специальность 05.23.05 - Строительные материалы и изделия. Диссертация на соискание научной степени к.т.н. Одесса : ОГАСА, 175с.
19. Колесников А.В., Керш Д.В., Гулько Р.А., Керш В.Я. Утепляющий штукатурный состав на основе гипса и перила. *Вісник ОДАБА*. 2014. №54. С. 182-187.
20. Довгань, И.В., Керш, В.Я., Колесников, А.В., Семенова, С.В. Роль межпортовых перегородок в формировании свойств высоконаполненного гипсоперлитового композита. *Вісник ОДАБА*, №62, 2017. С. 49-55
21. Семенова С.В., Колесников А.В., Кириленко Г.А., Методичні рекомендації з навчальної дисципліни «Фізичні ефекти і явища в адитивних технологіях» до виконання розрахунково-графічної роботи. Одаба: Одеса, 2022. 67 с.
22. Керш В.Я., Колесников А.В., Гедулян С.И. Статистические характеристики структуры энергосберегающих композитов. *Вісник ОДАБА*. №70. 2018. С.91-98.

ГЛАВА 4

СТЕРЕОЛОГІЧНЕ ДОСЛІДЖЕННЯ ЗОБРАЖЕНЬ МАТЕРІАЛІВ ТА ЗАСТОСУВАННЯ ЙОГО РЕЗУЛЬТАТІВ

Кількісні характеристики просторово-порової структури не можуть бути визначені безпосередньо за плоским зображенням, отриманим методами мікроскопії. Плоске зображення містить спотворену інформацію про тривимірну структуру. Відтворення або реконструкція просторової структури за допомогою вимірювань на площині зображення здійснюється із застосуванням стереологічних методів. Стереологія – це система методів, розроблених на основі статистичної геометрії і теорії ймовірності, що призначена для вивчення тривимірних структур за їх двовимірними зображеннями (зрізами, фотографіями або проекціями). Завдання стереології полягає у вивченні характеристик просторової структури шляхом вимірювання чисельних параметрів мікроскопічного зображення. При цьому повинні бути отримані дані про кількість, протяжність, форму і розташування структурних складових, а також про інші параметри, за допомогою яких можуть бути описані структурні перетворення та встановлений зв'язок структури та властивостей матеріалів [1–3].

Стереологія була започаткована як метод дослідження металів та сплавів (стереометрична металографія), але з часом розповсюджена на інші неметалеві матеріали. Основні операції стереології – підрахунок, вимірювання та класифікація елементів, що знаходяться в полі зору. Для виконання стереологічних досліджень потрібні спеціально підготовлені зразки – шліфи, фольги, порошкові проби, екстракційні репліки [4] або фотографії площини зріза. В окремих випадках можливе використання сколів зразків. Дослідження цих зразків проводяться за допомогою мікроскопів, що працюють переважно у відбитому світлі. Винятком є порошкові проби, які часто досліджуються в світлі, що проходить. Стереологічному дослідженню можуть бути піддані і зображення інших масштабів, наприклад, електронно-мікроскопічні.

Виготовлення зразків для оптичної мікроскопії складається з наступних операцій: вирізування зразка, шліфування, полірування, травлення (при необхідності). Місце вирізування вибирають так, щоб зразок був типовим для даної деталі. При неоднорідній структурі зразки вирізають із кожної характерної зони. Дослідження неоднорідної структури методом комп'ютерної мікроскопії зручно проводити за допомогою широкоформатних знімків високої роздільної здатності, що дозволяють отримувати репрезентативну вибірку основного набору структурних

особливостей матеріалу. Методика шліфування та полірування матеріалів описана в [5, 6].

4.1 Систематизація структури з геометричної точки зору

Структура матеріалу проявляється у різноманітних формах, різних масштабах, має ієрархічний характер. Для кількісного стереологічного дослідження необхідно перейти від функціональної структурної шкали до метричної (вона умовно однакова для матеріалів одного виду), провести системний «перетин» по одному з масштабних рівнів, вибрати адекватний метод мікроскопії. Широке розмаїття структур металів С.А. Салтиков [3, 7] звів до малої кількості геометричних типів і для їх аналізу завжди використовувати одні і ті ж принципи вимірювання та обробки даних (рис.4.1):

- а) однофазно-поліедричні структури;
- б) багатофазно-поліедричні структури;
- в) сітчаста структура;
- г) матрична структура;
- д) орієнтована структура.

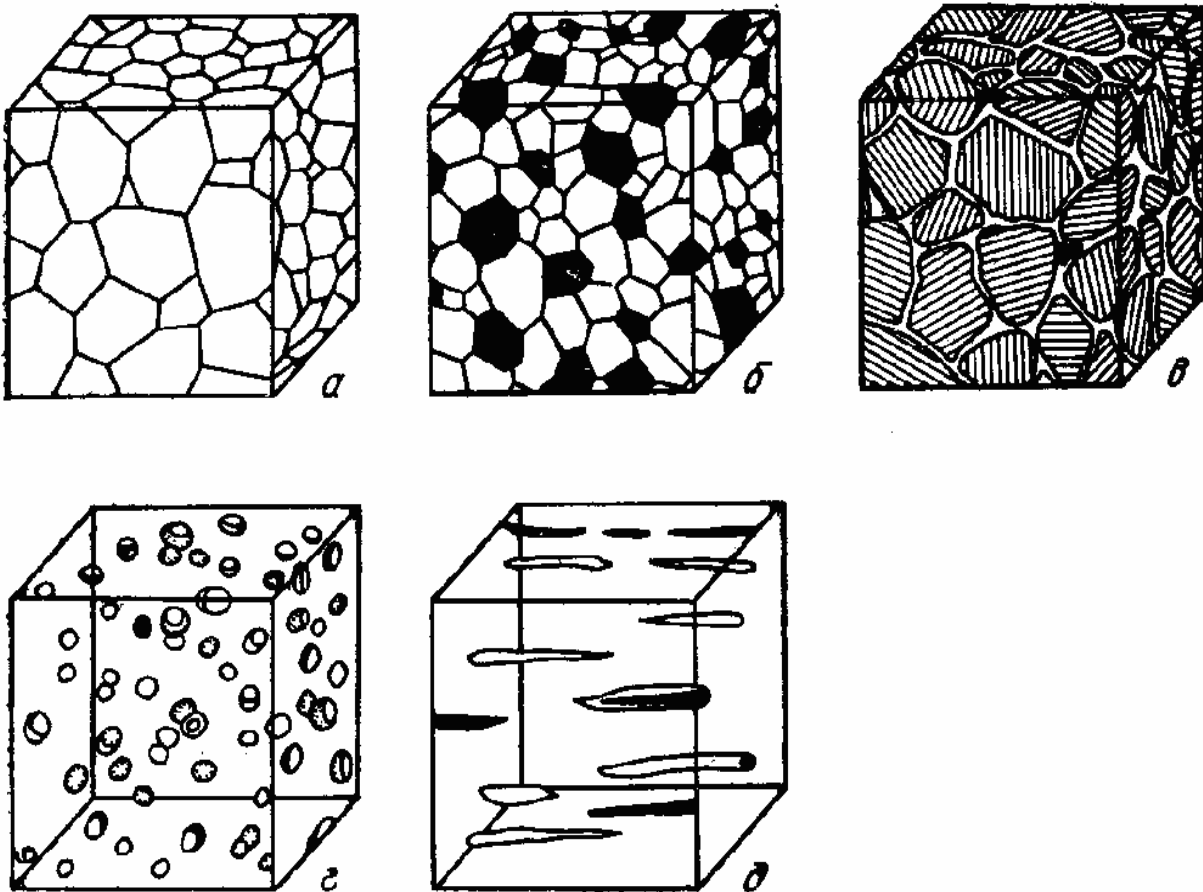


Рис. 4.1. Схематичне об'ємне зображення структур: а – однофазно-поліедричні; б - багатофазно-поліедричні; в – сітчаста; г – матрична; д – орієнтована

Незважаючи на те, що структура будівельних матеріалів ускладнена порівняно з металами за структурними та фізико-хімічними параметрами, їх також можна класифікувати за наведеними типами у зв'язку з переважаючою на аналізованому масштабі структурою. Реальна ж структура представима як локальне поєднання, суперпозиція аналізованих типів. Більша подібність із наведеними структурами металів і сплавів виявляється у матеріалах у разі електронно-мікроскопічних зображень.

Однофазно-поліедричні структури (рис. 4.1, а). Структура утворюється в результаті складних, комплексних фізико-хімічних явищ, кожен блок є групою частинок – кластер, ансамбль [8], відокремлений один від одного межею розділу, що містить на більш дрібному масштабі меншу кількість структурних зв'язків (ділянки розрідження сітки зв'язків). Кожен кластер характеризується єдністю внутрішньої структури. Так, він може включати частинку в'язучого матеріалу, оточену дрібнокристалічними новоутвореннями, що ростуть від центральної частки до периферії (рис. 4.2) [9]. Роль структуроутворюючих частинок може виконувати пора (формується поровий ансамбль, див. далі), частка наповнювача.

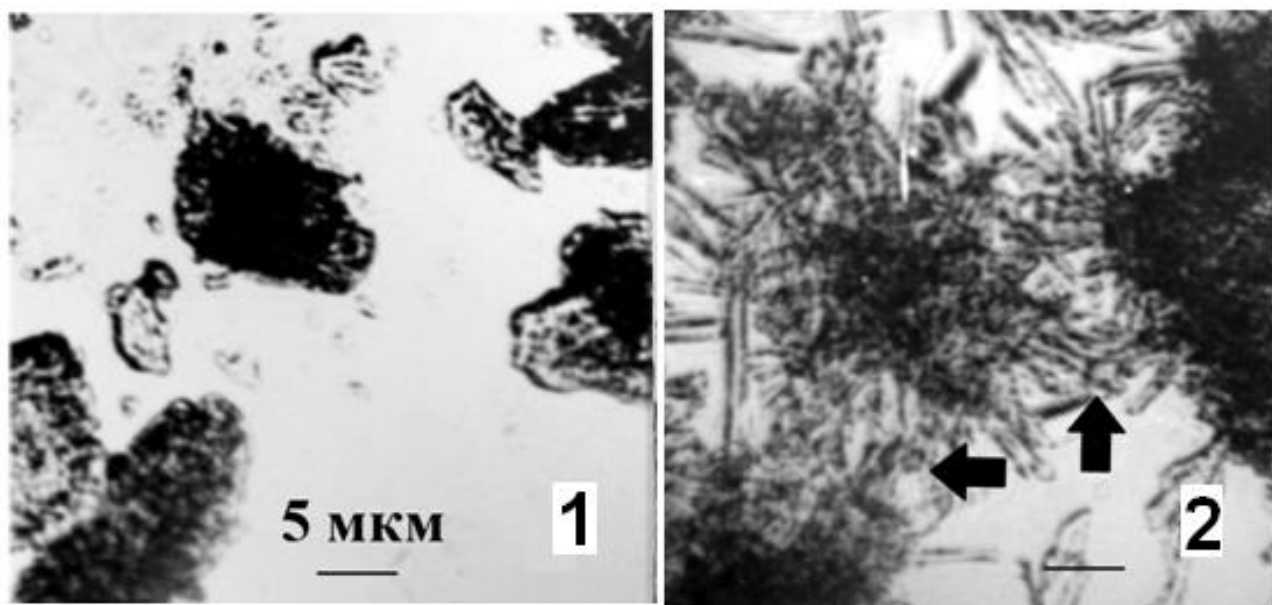


Рис. 4.2. Структури твердіння гіпсової дисперсії – фізична модель структуроутворення. Час від моменту замішування: 1-3 хв, 2 - 80 хв. Чорною стрілкою відзначені області формування контактів між кристалами нової фази, що ростуть

Багатофазно-поліедричні структура (рис. 4.1, б). Структура складається з приблизно рівноосних кристалів двох і більше фаз чи структурних складових. Поверхні розділу проходять між фазами одного типу та фазами різних типів (рис.4.3).

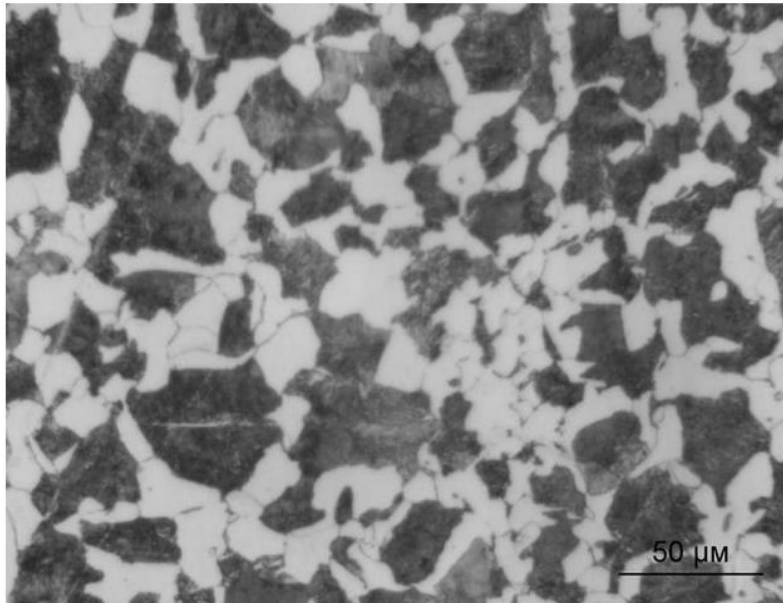


Рис. 4.3. Зображення структури сталі 50 (0,53%)

Така структура є характерною для високонаповнених композитів та спостерігається у електронно-мікроскопічних зображеннях полімінеральних в'язучих, таких, як цемент. У цьому випадку одиничний поліедр містить матеріал, відносно однорідний за структурою або складом. Приклади: ферито-перлітна структура сталей, латунь зі структурою α - та β -твердого розчину, ферито-аустенітна сталь [7].

Сітчаста структура (рис.4.1, в). Одна фаза утворює більш-менш суцільну сітку навколо частинок другої фази або другої структурної складової (рис.4.4). Така структура характерна для полімінерального в'язучого (наприклад, цементу) [10].

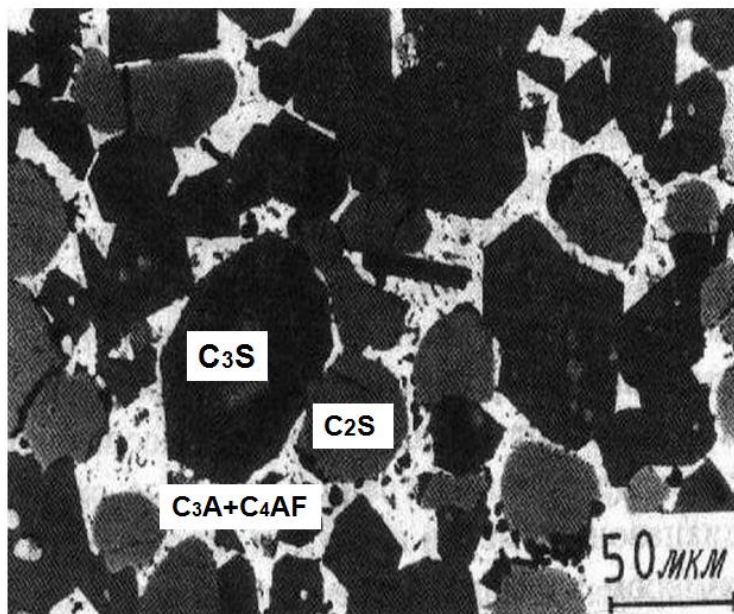


Рис. 4.4. Мікрофотографія цементного каменю як приклад сітчастої структури

Матрична структура (рис.4.1, г). Одна фаза утворює основу (матрицю) структури, в якій розташовуються частинки однієї або декількох фаз. Типовий приклад – композиційний матеріал із частинками наповнювача (наприклад, структура бетону, рис.4.5), в якому видно частинки наповнювачів, занурені в матричний матеріал. Іншим прикладом є структури, що виникають внаслідок процесів виділення, зокрема, в сплавах міді з алюмінієм або міді з хромом, у нікелевих жароміцних сплавах. До цієї ж категорії належать ряд в'язучих матеріалів з виділеними в процесі структуроутворення новоутвореннями.

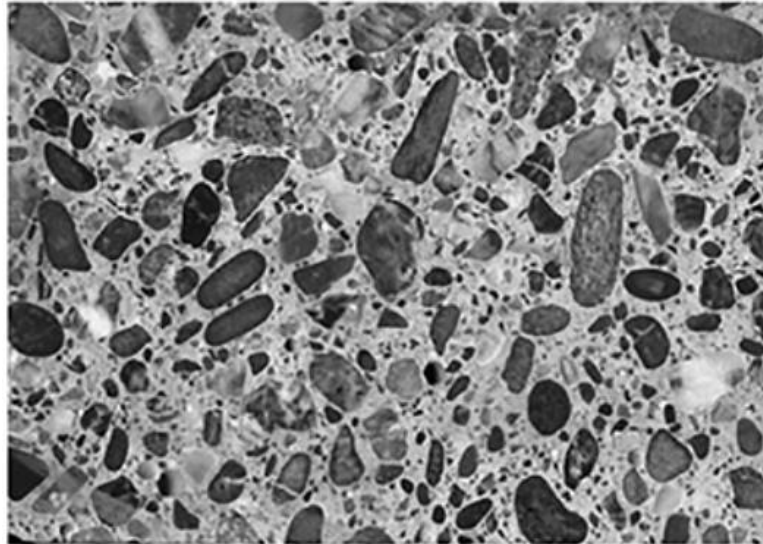


Рис. 4.5. Зображення макроструктури бетону

Орієнтована структура (рис. 4.1, д). Орієнтована структура виникає, якщо частинок дисперсної фази характерна орієнтація. Тут, насамперед, прикладом є армовані матеріали [11] та, зокрема, фібробетон (рис. 4.6).



Рис.4.6. Зображення бетону, що армований сталевую фіброю

Інший цікавий приклад орієнтованої структури – порова структура матеріалу, що сформувався в умовах накладання напруги, на структурі пір відображаються також і внутрішні напруги [12]. В результаті пори втрачають симетрію, замкнуті пори утворюють еліпсоїд, що видно на сколах матеріалу. Таким чином, характерні форми пір можна використовувати як природний індикатор.

4.2 Основні методи кількісної металографії

Кількісна металографія (стереологія) є прикладним аспектом статистичної геометрії. Більшість стереологічних розрахунків пов'язано з уявленнями про об'єкти стереологічних досліджень (наприклад, проекції частинок порошку) як елементи статистичної сукупності. Основними підходами є метод (геометричних) зондів, що мають лінійний та точковий характер. Після суміщення зображень площин перерізів багатофазового матеріалу, проекції частинок порошку і подібних препаратів з випадково розподіленими зондами аналізуються геометричні характеристики перетину зондів з досліджуваними зображеннями. Статистичні характеристики подібних вимірювань дозволяють зробити висновки щодо структури досліджуваного препарату. Відповідні методики дослідження варто розглянути докладніше [7, 13].

Аналіз площ (ареальний аналіз). При ареальному аналізі оцінюють площі перерізів A_{γ_i} частинок різних фаз у вигляді сумарної площі перерізів частинок кожної фази або шляхом класифікації розмірів перерізів частинок кожної фази, число перерізів частинок даної фази на одиниці площі вимірювання, об'ємну частку окремих фаз у структурі матеріалу і розподіл мікрочастинок різних фаз за розмірами (рис.4.7, а).

Точковий метод. Запропонований А.А. Глаголевым, використовується для визначення об'ємних часток структурних складових або фаз. На досліджувану структуру накладається сітка. Підраховується кількість точок, що лежать у перерізі мікрочастинок досліджуваної фази (рис. 4.7, г). Об'ємна частка β -фази V_{β} визначається за формулою (4.1):

$$V_{\beta} = (m_i / z) \cdot 100\%, \quad (4.1)$$

де m_i - число точок, що потрапили на частинки β -фази; z – загальна кількість точок у сітці.

Збільшення потрібно вибирати таким чином, щоб досліджувані структурні складові були досить великими для точного визначення: чи точка потрапила в переріз фази чи ні. Відстань між точками в сітці повинна бути такою, щоб не більше однієї точки потрапило в переріз мікрочастинки, що досліджується. Таким чином, при

точковому аналізі знаходять числа попадань точок на переріз фаз.

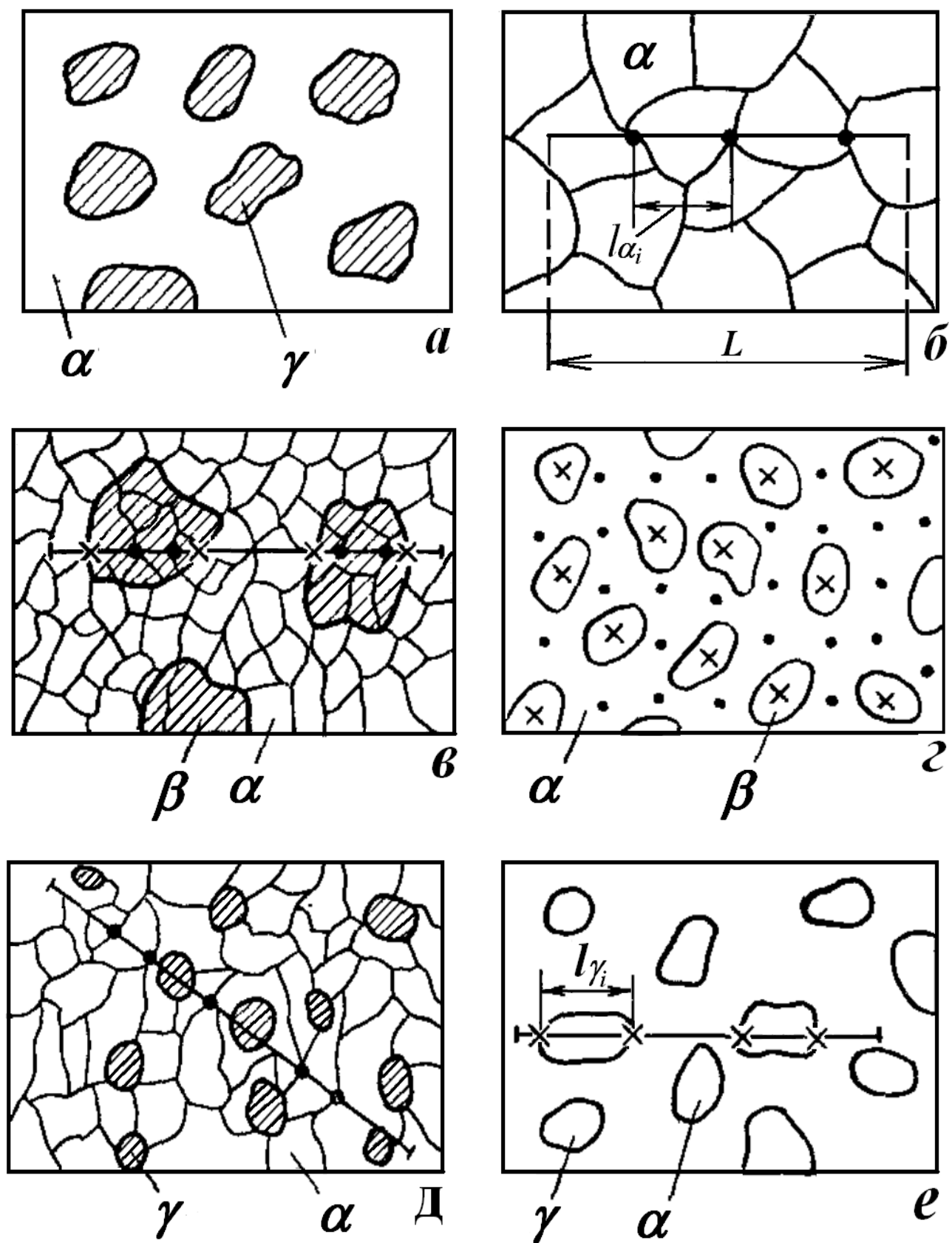


Рис. 4.7. Методи стереологічних вимірювань та вимірювані параметри

Лінійний аналіз. Принцип цього метода у тому, що на зображення досліджуваної структури накладається сімейство вимірювальних ліній (заданої довжини), після чого вимірюються довжини хорд $L\alpha_i$, що відсікаються на випадковій січній межах зображень частинок досліджуваних фаз; розподіл розмірів хорд; числа точок перетину січної з межами перерізів зерен; числа точок перетину випадкової прямої з перерізами міжфазних кордонів $N\alpha\alpha(\cdot)$, $N\beta\beta(\cdot)$; числа точок перетину випадкової прямої з перерізами міжфазних кордонів $N\beta,\alpha(x)$, $N\alpha,\gamma(x)$; загальну довжину січучих L_n , сумарні довжини хорд у перерізах окремих фаз (4.2):

$$L_\alpha = \sum_{i=1}^n l_{\alpha i}; \quad L_\beta = \sum_{i=1}^n l_{\beta i}; \quad L_\gamma = \sum_{i=1}^n l_{\gamma i}. \quad (4.2)$$

Структурні параметри, що визначаються (+), і не визначені перерахованими методами, наведено в таблиці 4.1.

Таблиця 4.1

Структурні параметри, що визначаються стереологічними методами

Параметр структури	Ареальний аналіз	Лінійний аналіз	Точковий аналіз
Об'ємна частка	+	+	+
Середній розмір зерен та частинок	+	+	-
Середня вільна відстань	-	+	-
Питома поверхня меж зерен та фаз	-	+	-
Розподіл розмірів зерен та частинок	(+)	(+)	-
Ступінь орієнтування	-	+	-
Ступінь контакту	-	+	-

(+) - потрібне знання або завдання форми мікрочастинок.

Для визначення основних параметрів, що досліджуютьс на основі стереологічних вимірювань, використовуються такі позначення:

A_γ – сумарна площа перерізу та мікрочастинок, наприклад γ -фази;

A – загальна площа виміру;

M – масштаб зображення;

індекс "*Perpend*" – вимірювання проводилися перпендикулярно до переважного напрямку (наприклад, напрямку деформації);

індекс "*Parall*" – вимірювання проводилися паралельно переважному напрямку.

1. V_γ – об'ємна частка, яку займає фаза γ (4.3–4.5).

$$V_\gamma = \frac{A_\gamma}{A} \text{ (ареальний аналіз);} \quad (4.3)$$

$$V_{\gamma} = L_{\gamma} / L \text{ (лінійний аналіз);} \quad (4.4)$$

$$V_{\gamma} = P_{\gamma} / P \text{ (точковий аналіз).} \quad (4.5)$$

2. $\bar{D}$ – середній лінійний розмір зерен або частинок; w - середня вільна відстань. При лінійному аналізі – однофазні матеріали: середній лінійний (за Гейном) розмір зерна (див. рис. 4.7, б) $\bar{D}_{\alpha} = L / (N_{\alpha\alpha} \cdot M)$, багатофазні матеріали: середній лінійний розмір частинок α - або β -фази (див. рис. 4.7, в) (4.6, 4.7):

$$\bar{D}_{\alpha} = \frac{L_{\alpha}}{(N_{\alpha\alpha} + \frac{1}{2} N_{\alpha\beta})M} = \frac{LV_{\alpha}}{(N_{\alpha\alpha} + \frac{1}{2} N_{\alpha\beta})M}; \quad (4.6)$$

$$\bar{D}_{\beta} = \frac{L_{\beta}}{(N_{\beta\beta} + \frac{1}{2} N_{\alpha\beta})M} = \frac{LV_{\beta}}{(N_{\beta\beta} + \frac{1}{2} N_{\alpha\beta})M}. \quad (4.7)$$

3. Середній лінійний розмір частинок виділень (див. рис. 4.7, г і д) (4.8):

$$\bar{D}_{\gamma} = \frac{L_{\gamma}}{\frac{1}{2} N_{\alpha\gamma} M} = \frac{2LV_{\gamma}}{N_{\alpha\gamma} M}. \quad (4.8)$$

Середня вільна відстань у матриці між частинками (див. рис. 4.7, б) (4.9, 4.10):

$$\bar{w} = \frac{L_{\alpha}}{\frac{1}{2} N_{\alpha\gamma} M} = \frac{2LV_{\alpha}}{N_{\alpha\gamma} M} = \frac{2(100 - V_{\gamma})L}{N_{\alpha\gamma} M}; \quad (4.9)$$

$$\bar{w} = \frac{2(100 - V_{\gamma})L}{N_{\alpha\gamma} M} \text{ (для двофазних матеріалів).} \quad (4.10)$$

4. η – анізотрія, при лінійному аналізі дорівнює (4.11):

$$\eta = \frac{\bar{D}_{\text{paral}}}{\bar{D}_{\text{perpend}}}. \quad (4.11)$$

5. S – питома (стосовно об'єму матеріалу) поверхня меж зерен чи фаз (при лінійному аналізі). Для ізометричної структури однофазних матеріалів (див. рис. 4.7, д) дорівнює (4.12):

$$S_{\alpha\alpha} = \frac{4N_{\alpha\alpha}M}{L}. \quad (4.12)$$

Для багатофазних матеріалів (див. рис. 4.7, в) дорівнює (4.13, 4.14):

$$S_{\alpha\alpha} = \frac{(4N_{\alpha\alpha} + 2N_{\alpha\beta})M}{L}, \quad (4.13)$$

$$S_{\beta\beta} = \frac{(4N_{\beta\beta} + 2N_{\alpha\beta})M}{L}. \quad (4.14)$$

Питома (стосовно об'єму матеріалу) поверхня меж між α - і γ -фазами (див. рис.4.7, г і д) дорівнює (4.15):

$$S_{\alpha\gamma} = \frac{2N_{\alpha\gamma}M}{L}. \quad (4.15)$$

Питома (стосовно об'єму γ -фази) поверхня меж між фазами α і γ дорівнює (4.16):

$$S^{rel}_{\alpha\gamma} = \frac{S_{\alpha\gamma}}{V_{\gamma}} = \frac{2N_{\alpha\gamma}M}{V_{\gamma}L} = \frac{2N_{\alpha\gamma}M}{L_{\gamma}}. \quad (4.16)$$

Орієнтована структура, наприклад, лінійна орієнтована, що виникає після волочіння (оцінка на поздовжньому шліфі).

Питома поверхня меж зерен визначається за формулою (4.17):

$$S_{\alpha\alpha Lin} = 1,571 \left(\frac{N_{\alpha\alpha}M}{L} \right)_{Perpend} + 0,429 \left(\frac{N_{\alpha\alpha}M}{L} \right)_{Parall}. \quad (4.17)$$

6. α – ступінь орієнтування; при лінійному аналізі дорівнює (4.18):

$$\alpha = \frac{\left(\frac{N_{\alpha\alpha}}{L} \right)_{Perp} - \left(\frac{N_{\alpha\alpha}}{L} \right)_{Parall}}{\left(\frac{N_{\alpha\alpha}}{L} \right)_{Perp} + 0,273 \left(\frac{N_{\alpha\alpha}}{L} \right)_{Parall}}. \quad (4.18)$$

7. C – ступінь контакту (частка контактної поверхні); P - частка міжфазної поверхні. При лінійному аналізі отримуємо наступні співвідношення (4.19-4.21):

$$C_{\alpha} = \frac{S_{\alpha\alpha}}{S_{\alpha\alpha} + S_{\alpha\beta}}, \quad (4.19)$$

$$P_{\alpha} = \frac{S_{\alpha\alpha}}{S_{\alpha}}, \quad (4.20)$$

$$S_{\alpha} = S_{\alpha\alpha} + S_{\alpha\beta}. \quad (4.21)$$

4.3 Визначення параметрів та можливості опису просторової структури

Об'єктами стерієологічного дослідження виступають різні за фізичною та геометричною природою гетерогенні системи, властивості яких визначаються їхньою структурою – розміром, формою, протяжністю та числом частинок дисперсної фази, а також еквівалентними геометричними характеристиками границі розділу. Для

відповідного опису структури досліджуваного матеріалу існує досить багато кількісних параметрів, які різним чином і ступенем відображаються на фізичних властивостях. Тому вичерпне вивчення структури повинно ґрунтуватися на значеннях усіх цих параметрів. Це дає можливість, зокрема, будувати моделі типу «структура-властивості», важливі для аналізу та прогнозу властивостей будівельних композитів. Відомі, зокрема, такі характеристики структури матеріалу:

1. Об'ємна частка – частка об'єму матеріалу, займана частинками деякої фази.
2. Середній лінійний розмір зерен (розмір зерна за Гейном) – середня довжина хорд, що відсікаються на випадковій прямій перерізами мікрочастинок (наприклад, зерен, виділень, включень); дозволяє отримати інформацію про розміри перерізів частинок на площині шліфу; дає зміщену оцінку просторової структури.
3. Середня вільна відстань між частинками – середні довжини випадкових хорд у матриці між виділеннями, включеннями, порами; дає оцінку просторової структури.
4. Питома (стосовно об'єму матеріалу) поверхня меж зерен чи меж між фазами – відношення поверхні зерен у квадратних міліметрах до об'єму матеріалу в кубічних міліметрах – характеризує просторову структуру.
5. Питома (стосовно об'єму фази) поверхня міжфазних границь, наприклад між виділеннями і матрицею; міра дисперсності фаз, що виділилися і включень; характеризує просторову структуру.
6. Ступінь орієнтації – відношення частки орієнтованої питомої поверхні меж зерен або фаз до всієї питомої поверхні зерен або міжфазних кордонів.

7. Частка міжфазної поверхні – $p_{\alpha\beta} = \frac{S_{\alpha\beta}}{S_{\alpha}}$, $p_{\alpha,\gamma} = \frac{S_{\alpha\gamma}}{S_{\alpha}}$, параметр, який відображає умови оточення сусідами структурних складових у багатофазних $(\alpha + \beta + \gamma)$ -матеріалах (рис. 4.8) [7]. Частинки α -фази оточені γ -фазою.

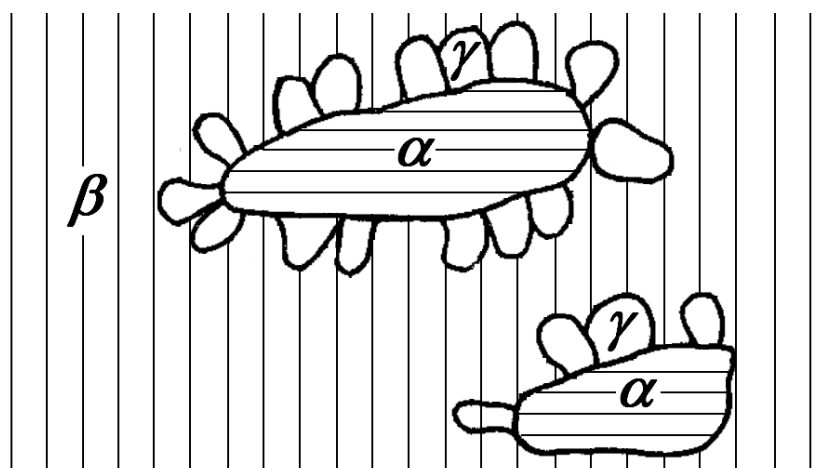


Рис. 4.8. До обчислення частки міжфазної поверхні

8. Середню площу перерізів зерен характеризує кількість перерізів зерен, що знаходяться на площі базового прямокутника (див. рис. 4.9):

- а) число перерізів зерен у кутах прямокутника: $n_E = 4(+)$;
- б) число перерізів зерен, які перетнуті сторонами прямокутника: $n_s(x)$;
- в) число перерізів зерен, що повністю лежать усередині прямокутника: $n_i(x)$.

Середня площа перерізів зерен обчислюється за формулою (4.22) [3]:

$$\bar{A} = \frac{A_0}{(n_i(x) + 0,5n_s(x) + 0,25n_E(x))}. \quad (4.22)$$

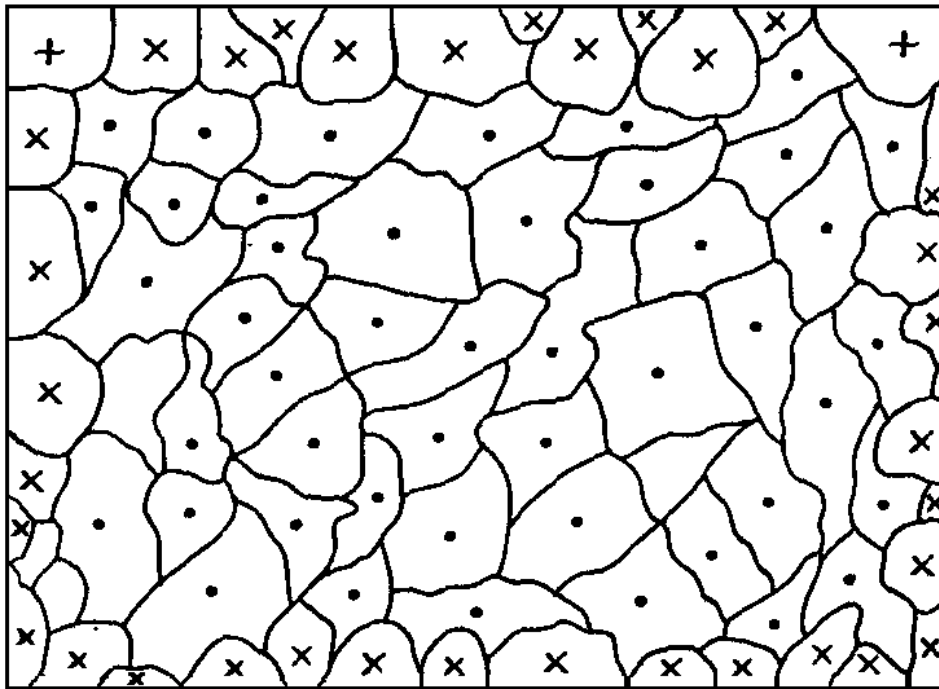


Рис. 4.9. Визначення середньої площі перерізу зерен

Часто як характеристику розміру зерен використовують середню довжину: $\bar{L} = \sqrt{\bar{A}}$; проте вона характеризує не тільки перерізи, але й просторову структуру. Недоліки порівняно з використанням лінійного розміру зерна полягають у наступному: $\bar{A}$ і $\bar{L}$ не є однозначно пов'язаними з питомою поверхнею границь зерен, які не застосовуються при орієнтованих структурах; вони не дозволяють зробити висновок про довжину зерен. Трудомісткість визначень вища, ніж у разі лінійного аналізу.

г) Розподіл розмірів зерен та частинок визначають (при сферичній формі частинок) на підставі даних про розміри перерізів: площ діаметрів або випадкових хорд. Для цього вимірювані величини розбивають на інтервали у вигляді:

– арифметичного ряду з різницею $\Delta: \Delta, 2\Delta, 3\Delta, \dots, K\Delta$

– геометричного ряду $a\alpha^i, i = 1, \dots, K : a, a\alpha, a\alpha^2, a\alpha^3, \dots, a\alpha^K$

Кількість інтервалів зазвичай становить від 7 до 12.

У металографії з метою оцінки розподілу розмірів перерізів часток часто застосовують геометричні ряди з модулем $\alpha = \sqrt{2}$. Розподіл за розмірами зазвичай подають у вигляді диференціальної кривої (гістограми) або у вигляді кумулятивної кривої (рис. 4.10, а, б) [2].

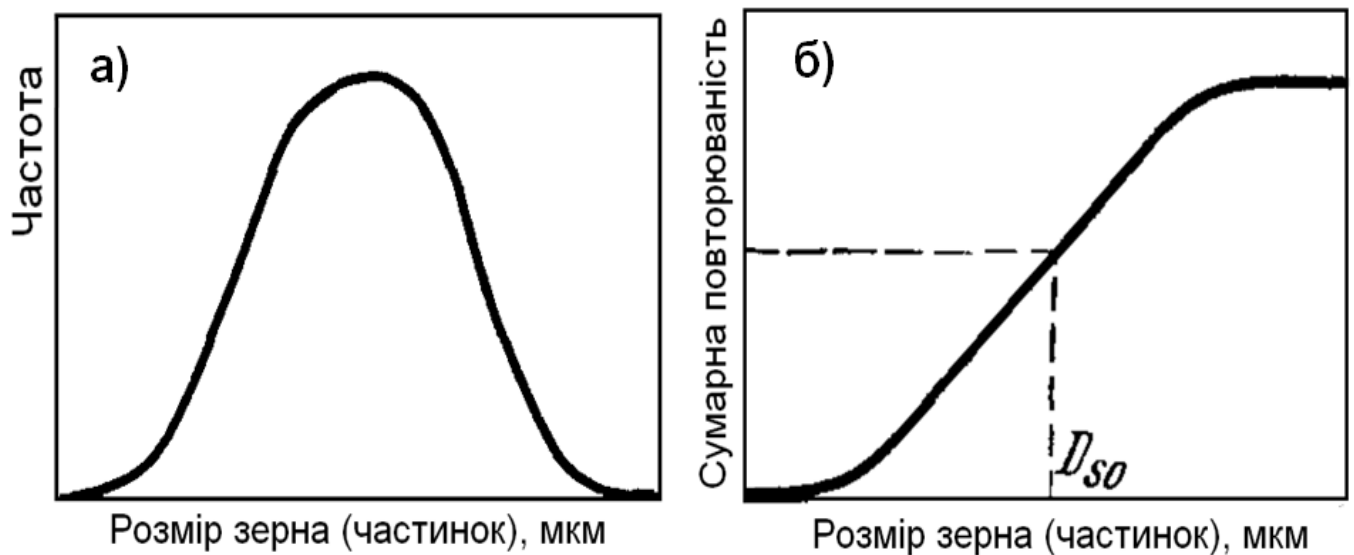


Рис. 4.10. Розподіл за розмірами у вигляді диференціальної (а) та кумулятивної (б) кривих

Залежно від вибору (арифметичного чи геометричного) розбиття на інтервали масштаб діаграми по осі абсцис буде лінійним чи логарифмічним. У разі логарифмічно нормального розподілу графік сумарних частостей (кумулятивних кривих) у логарифмічному масштабі дає пряму. Вона може однозначно характеризуватись медіанним значенням D_{50} (відповідає розміру зерна або частинки з частотою повторення 50%) та дисперсією σ (4.23):

$$\sigma = \ln(D_{50}/F_{15,9}) = \ln(D_{84,1}/D_{50}). \quad (4.23)$$

Логарифмічно нормальний розподіл перерізів зерен спостерігається у багатьох матеріалах. Слід пам'ятати, що й справді розподіл просторових розмірів виражається логарифмічним нормальним розподілом, то розподіл довжин випадкових хорд може відрізнятиметься від нього (рис. 4.11) [2].

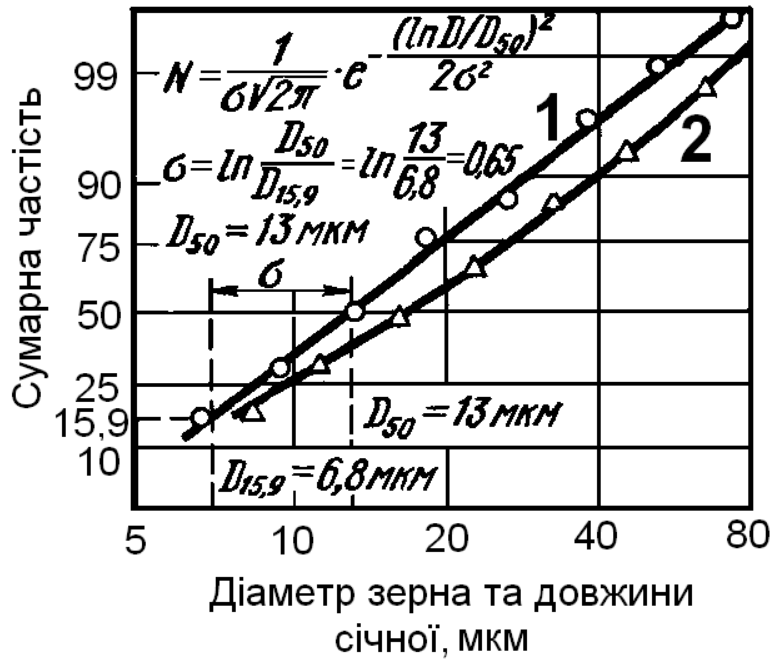


Рис. 4.11. Графік частотей лінійних та ареальних вимірів;
1-розмір зерен $N = F(D)$, 2-довжини січучих $N = F(l)$

4.4 Деякі методи стереологічного перерахунку

Стереологічний перерахунок – перехід від вимірюваних на плоских препаратах (порошкових проб, шліфів, відколів, фольг та ін.) параметрів до розглянутих об'ємних характеристик на основі ймовірнісних закономірностей.

Метод Шайля - Шварця - Салтикова

Розподіл розмірів зерен і частинок визначають (при сферичній формі частинок) на підставі даних про діаметри частинок [3, 14]. При рівномірному розбиття (арифметичний ряд) сферичні мікрочастинки поділяються на інтервали відповідно до верхньої межі ($k = 7-12$, зазвичай 10): $D_{max}/k, 2D_{max}/k, \dots, kD_{max}/k$

Перерахунок розподілу діаметрів круглих перерізів у розподіл діаметрів сфер визначається за рівнянням (4.24):

$$\begin{aligned} N_1 &= \Delta^{-1} (A_1 n_1 - A_2 n_2 - \dots - A_k n_k) \\ N_2 &= \Delta^{-1} (A_2 n_2 - A_3 n_3 - \dots - A_k n_k) \\ N_{k-1} &= \Delta^{-1} (A_{k-1} n_{k-1} - A_k n_k) \\ N_k &= \Delta^{-1} (A_k n_k) \\ \Delta &= D_{max}/k \quad N_v = \sum_{i=1} N_i \end{aligned} \quad (4.24)$$

де N_i – число сфер в інтервалі розмірів i ; n_i – число діаметрів перерізів у групі i ; k – число інтервалів; Δ – ширина розмірного інтервалу; D_{max} – максимальний діаметр

сфери; A_i – геометрико-імовірнісні коефіцієнти; N_v – число сфер в одиниці об'єму зразка.

Логарифмічний розподіл діаметрів по Салтикову

Предмет перерахунку - розподіл діаметрів перерізів у розподіл діаметрів сфер. Якщо розподіл розмірів сфер передбачається логарифмічно нормальним, то поділ на інтервали відповідає геометричному ряду $D_i = a\alpha^i$, $i = 1, \dots, K$, тобто α – модуль геометричного ряду, причому $\alpha = 10^{-0,1}$ і $D_1 = D_{\max}$, $D_2 = 10^{-0,1}D_1$, $D_3 = 10^{-0,2}D_1, \dots$; Таким чином, в обох способах приймають, що найбільший переріз зерна, який спостерігається на шліфі, є діаметральним перерізом сфери, що відноситься до інтервалу найбільших розмірів, число інтервалів таке ж. Розподіл діаметрів сфер визначається за рівнянням (4.25):

$$\begin{aligned} N_k = D_k^{-1} (1,6411n_k - 0,4561n_{k-1} - 0,1162n_{k-2} - \\ - 0,0415n_{k-3} - 0,0173n_{k-4} - 0,0079n_{k-5} - \\ - 0,0038n_{k-6} - 0,0018n_{k-7} - 0,001n_{k-8} - \\ - 0,0003n_{k-9} - 0,0002n_{k-10} - 0,0002n_{k-11}) \\ \alpha = 10^{-0,1} = 0,79433 \end{aligned} \quad (4.25)$$

Метод Бокштигеля - Салтикова

На противагу попереднім способам метод Бокштигеля - Салтикова [7, 14] виходить не з діаметра кола перерізу, а з довжин хорд (метод призначений для перерахунку розподілу розмірів хорд на перерізі в розподіл діаметрів сфер).

Визначення числа частинок у відповідному інтервалі можливо за рівняннями (4.26 – 4.28):

Загальне:
$$N_{i+\frac{1}{2}} = \frac{4}{\pi} \left(\frac{\eta_i}{l_i^2 - l_{i-1}^2} - \frac{\eta_{i+1}}{l_{i+1}^2 - l_i^2} \right). \quad (4.26)$$

При геометричній класифікації:
$$N_{i+\frac{1}{2}} = \frac{4}{\pi(\alpha^2 - 1)} \frac{\alpha^2 \eta_i - \eta_{i+1}}{l_i^2}. \quad (4.27)$$

При геометричному ряді $\alpha = \sqrt{2}$:
$$N_{i+\frac{1}{2}} = \frac{4}{\pi} \frac{2\eta_i - \eta_{i+1}}{2l_i^2}. \quad (4.28)$$

Спрощена формула має вигляд (4.29):

$$N_{i+\frac{1}{2}} = C \frac{2\eta_i - \eta_{i+1}}{2^i}. \quad (4.29)$$

Спрощена формула для розрахунку частотей має вигляд (4.30):

$$N_{i+\frac{1}{2}} = \frac{2(\eta_i - \eta_{i+1})/2^i}{\sum_{i=1}^k (2\eta_i - \eta_{i+1})/2^i}. \quad (4.30)$$

У формулах (4.26 – 4.30) індекс l позначає інтервал найменших розмірів; η_i – число хорд у i -му інтервалі; l_i – довжина хорди в i -тій групі; C – константа.

4.5 Прикладні методи стереологічного аналізу

Метод Джонсона-Салтикова. Цей метод є матричним аналогом методу Шейла-Шварца-Салтикова [3, 15]. Досліджується розподіл пір за площами для стереологічної реконструкції (те ж, що стереологічний перерахунок) порової структури матеріалу. Це ще один метод, в якому проявлені пори можуть бути об'єктивно розділені на групи, що характеризуються подібними геометричними властивостями і, зокрема, розмірами. Вихідні експериментальні результати являють собою ареальні виміри пір 18 зразків утеплюючого високопористого композиційного матеріалу.

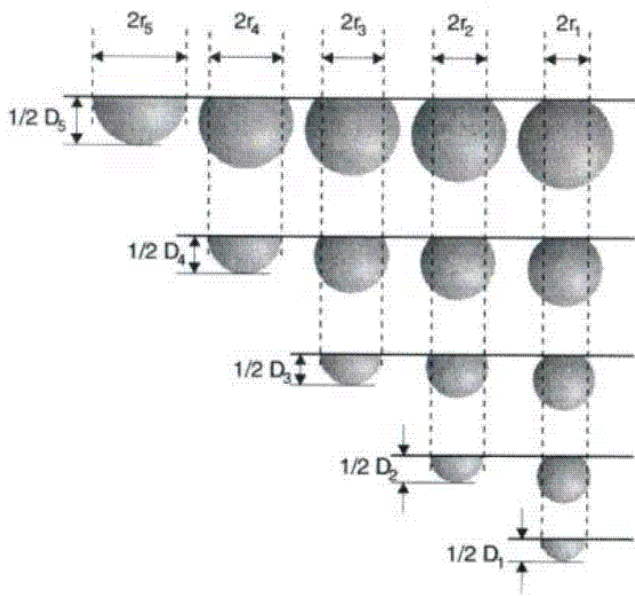


Рис. 4.12. До методу стереологічного перерахунку

Основним завданням методу стереологічної реконструкції, що застосовується, є розбиття розподілу пір (передбачуваних сферичними), відповідно до їх площ на класи. Пористий матеріал як полідисперсна система розбивається на кілька умовно монодисперсних систем. Внесок кожного класу пір, що спостерігаються, у розподілі за справжніми проекціями може бути визначений на підставі ймовірнісних міркувань [2], рис.4.12.

Для розглянутого перерахунку використовується розбиття по площах перерізів на 10 груп. Скоригований розподіл по площах виявляється можливим обчислити наступним чином (4.31):

$$\vec{N}_i = p_{ij}^{-1} \vec{n}_i, \quad (4.31)$$

де $\vec{N}_i$ і $\vec{n}_i$ – елементи векторів у просторі справжніх розмірів та вимірів відповідно; p_{ij}^{-1} – елементи матриці, зворотної по відношенню до матриці P геометричних ймовірностей.

Відповідні величини, що були використані при перерахунку, табульовані і представлені в таблиці 4.2.

Таблиця 4.2

Матриця Р

	i = 1	i = 2	i = 3	i = 4	i = 5	i = 6	i = 7	i = 8	i = 9	i = 10
j = 1	1,1284	0	0	0	0	0	0	0	0	0
j = 2	0,4674	1,1284	0	0	0	0	0	0	0	0
j = 3	0,3586	0,4674	1,1284	0	0	0	0	0	0	0
j = 4	0,3024	0,3586	0,4674	1,1284	0	0	0	0	0	0
j = 5	0,2664	0,3024	0,3586	0,4674	1,1284	0	0	0	0	0
j = 6	0,2408	0,2664	0,3024	0,3586	0,4674	1,1284	0	0	0	0
j = 7	0,2245	0,2408	0,2664	0,3024	0,3586	0,4674	1,1284	0	0	0
j = 8	0,2061	0,2245	0,2408	0,2664	0,3024	0,3586	0,4674	1,1284	0	0
j = 9	0,1936	0,2061	0,2245	0,2408	0,2664	0,3024	0,3586	0,4674	1,1284	0
j = 10	0,1831	0,1936	0,2061	0,2245	0,2408	0,2664	0,3024	0,3586	0,4674	1,1284

Аналіз гістограм розподілу пір площею перерізів дозволив виділити 10 груп пір з наступними геометричними характеристиками (таб. 4.3):

Таблиця 4.3

Характеристика груп пір

	Група									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Мінімум	0	0,025	0,05	0,075	0,1	0,125	0,15	0,175	0,2	0,225
Максимум	0,025	0,05	0,075	0,1	0,125	0,15	0,175	0,2	0,225	0,25
Центр	0,0125	0,0375	0,0625	0,0875	0,1125	0,1375	0,1625	0,1875	0,2125	0,2375

В результаті вимірювання та обробки результатів для площ перерізу пір з урахуванням розбиття на 10 груп отримані розподіли, відображені на рис. 4.13.

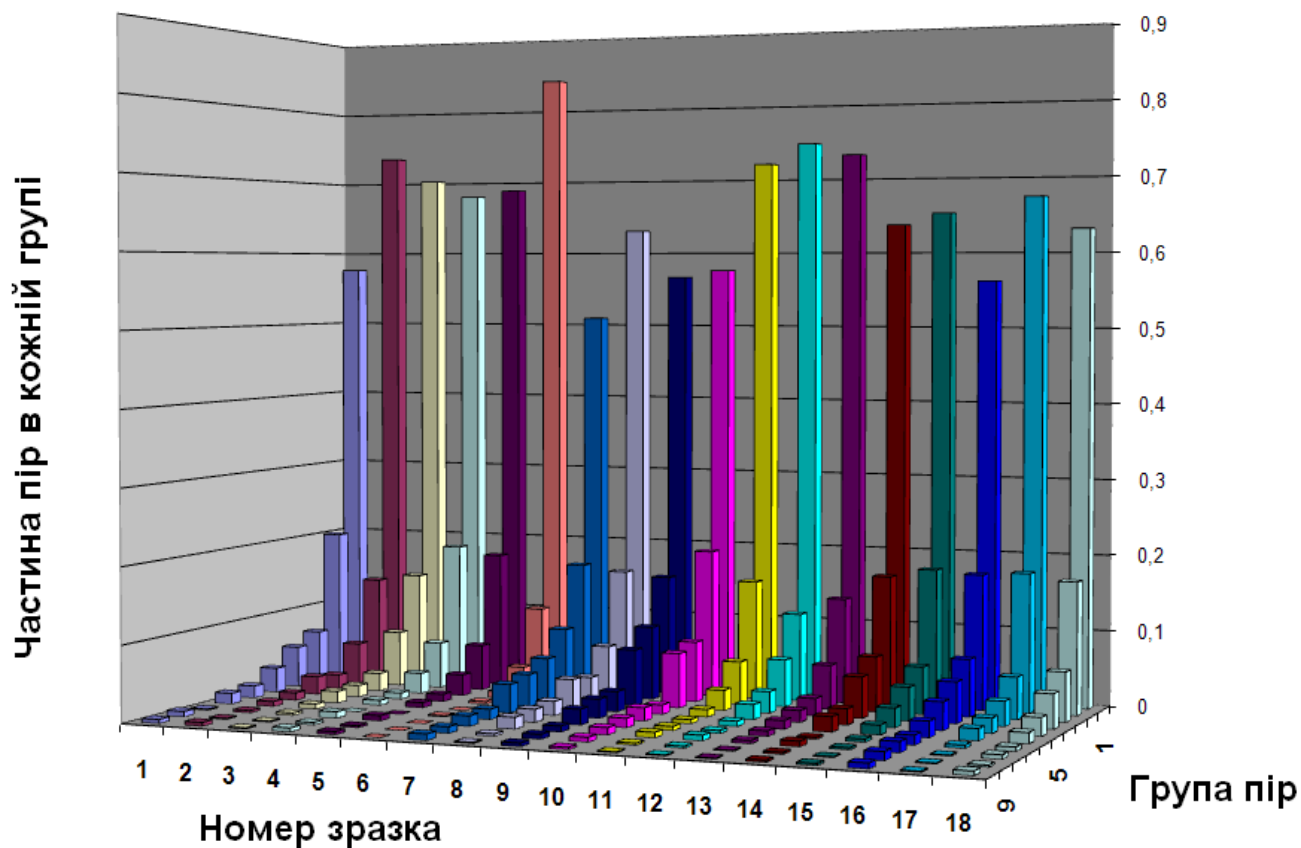


Рис. 4.13. Розподіл пір за розмірами для 18 зразків

Результати матричного стереологічного перерахунку відображено на рис. 4.14.

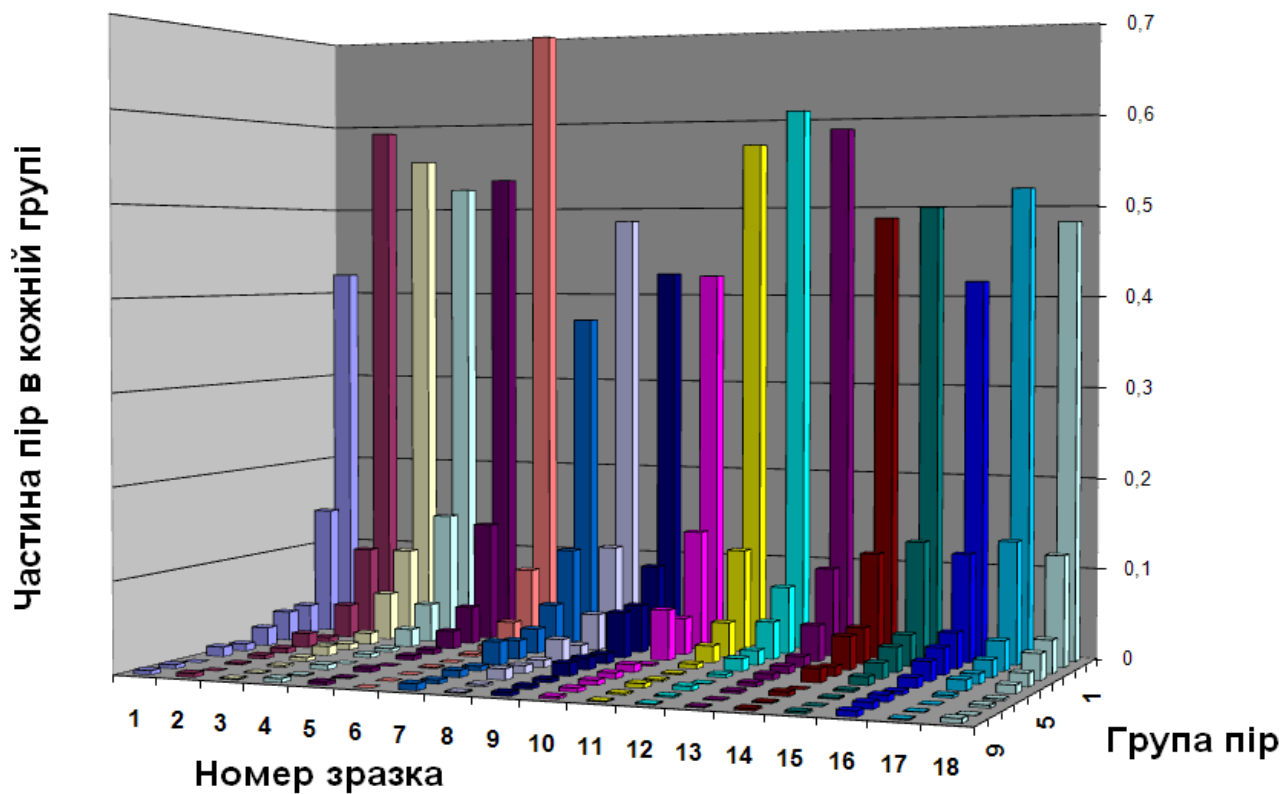


Рис. 4.14. Розподіл пір після стереологічної реконструкції

Порівняння розподілу пір за групами до та після стереологічної реконструкції показує, що різких якісних змін у виді розподілу врахування стереологічних факторів не внесло. Розподіли по групах виглядають контрастнішими – зменшилася частка великих пір.

Автоматизоване стереологічне дослідження лінійним методом

Лінійний аналіз – один з найбільш поширених методів реконструкції просторової структури оптично неоднорідних об'єктів, заснований на вивченні статистичних характеристик перетинів лінійних зондів (кривих різних видів) з досліджуваними об'єктами, що дозволяє визначати чисельні значення структурних характеристик матеріалу, які впливають на експлуатаційні властивості. За допомогою методів січучих виявляється можливим, зокрема, визначити наступні структурні характеристики.

I. Контрольні параметри базових систем вимірів на зрізах

a – період сітки;

P_T – кількість точок у сітці;

L_T – довжина контрольних ліній;

A_T – площа контрольних поверхонь.

II. Базові параметри, що отримуються при вимірюваннях на зрізах

P_p – число точок об'єкта до загального числа точок зразка;

L_L – довжина перерізу об'єкта на одиничній довжині перерізу зразка;

L_A – довжина перерізу об'єкта на одиниці поверхні перерізу зразка;

A_A – поверхня перерізу об'єкта на поверхні перерізу зразка;

N_L – число перерізів об'єкта на довжині перерізу зразка;

N_A – число перерізів об'єкта на поверхні перерізу зразка;

d_{min} – довжина малої осі перерізу структури;

d_{max} – довжина великої осі перерізу структури;

III. Похідні параметри, що отримуються при стереометричній обробці базових параметрів перерізів зразка

а) абсолютні розміри індивідуальних структур:

D – довжина малої осі (діаметра) структури;

L – довжина великої осі структури;

S – площа поверхні структури;

V – об'єм структури;

R_M – міжцентрова відстань між структурами;

R_C – вільна відстань між структурами;

D_o – коефіцієнт розподілу величин структур;

б) питомі розміри індивідуальних структур;

L_L – довжина структури в одиничній довжині об'єкта;

L_S – довжина структури на одиничній площі поверхні об'єкта;

L_v – довжина структури на одиниці об'єму об'єкта;

S_S – площа структури на одиничній площі поверхні об'єкта;

S_v – площа структури в одиничному обсязі об'єкта;

V_v – об'єм структури в одиничному обсязі об'єкта;

N_L – число структур на одиничній довжині об'єкта;

N_S – число структур на одиничній площі поверхні об'єкта;

N_v – число структур в одиничному обсязі об'єкта.

Фактор форми *Form* визначається як відношення поверхні частинки до поверхні кулі того ж об'єму.

Частина цих параметрів становлять особливий інтерес для побудови залежностей «структура-властивості» та «рецептура-структура», їх визначення може бути автоматизовано. З цією метою в роботі були використані різні варіанти програми *Nih image*. Для стереологічної реконструкції використовувалася та ж програма з модифікацією, виконаною проф. М.У. Авізрором в університеті Саламанки [16]. Список параметрів, що визначаються за допомогою цієї програми та їхня скорочена назва наведені нижче (таб. 4.4).

Таблиця 4.4

Характеристики вимірюваних структурних параметрів

Параметр	Коротка характеристика	Од. виміру
1	2	3
Ref L	Довжина лінії-зонда	мм
DistTP	Відстань між лініями	мм
SumCL	Довжина відрізків ліній-зондів, що потрапили на частинки	мм
NumCL	Число відрізків ліній-зондів, що потрапили на частинки	-
NumP	Кількість частинок	-
Vv	Об'ємна щільність	-
Sv	Поверхнева щільність (питома поверхня)	мм ⁻¹
Ss	Частка площі	-
Cv	Середня кривизна	-
Lq	Середня довжина (периметр)	мм

1	2	3
Ld	Середня відстань	мм
Form	Чинник форми	-
Nv	Чисельна щільність	мм ⁻¹
Dq	Середній діаметр	мм
Vq	Середній об'єм	мм ³
Sq	Середня поверхня	мм ²

Для реалізації методу січучих були використані фотографії ділянок сколу матеріалу, які були попередньо піддані наступним видам трансформації:

- 1) вирівнювання рівня освітленості;
- 2) пороговий поділ;
- 3) бінарізація;
- 4) згладжуюча фільтрація.

Сумарний ефект цих перетворень показано на рис.4.15 (зразок 1, фрагмент)

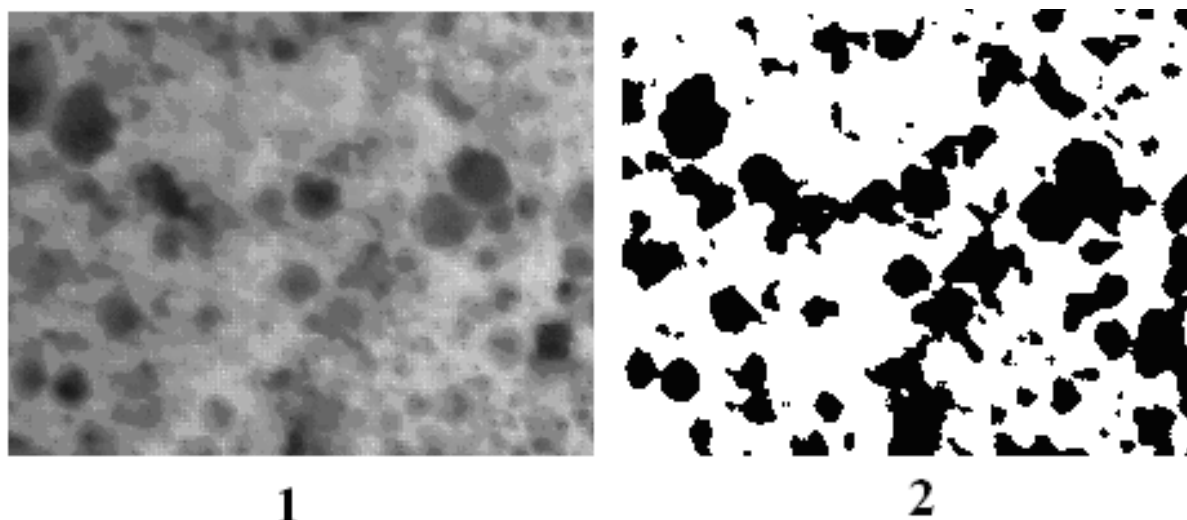


Рис. 4.15. Результат виділення порової структури за допомогою трансформації зображень:
1 - вихідне зображення; 2 – перетворене зображення

На наступних етапах дослідження застосовувалася програма *Image-stereology*. Як лінійні зонди використані прямолінійні відрізки, щільність яких допускала варіювання (рис.4.16).

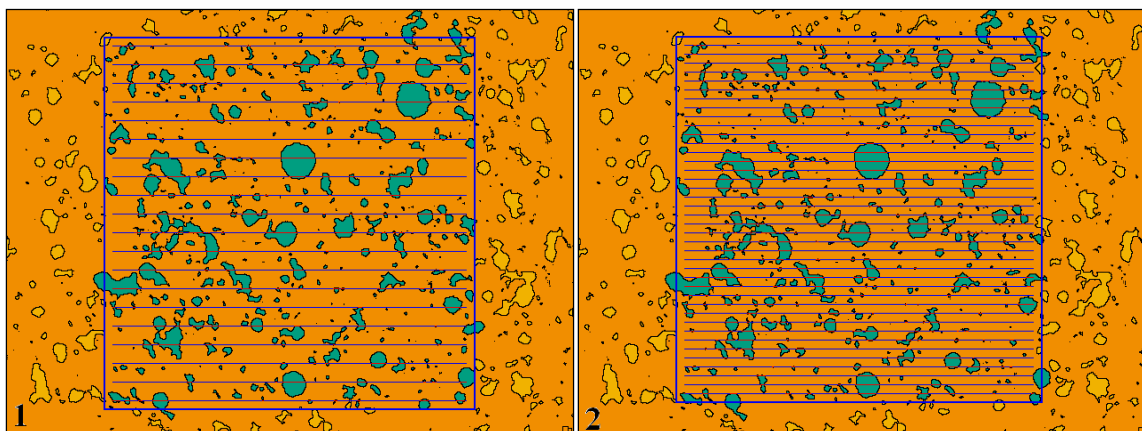


Рис. 4.16. До методу комп'ютерного стереологічного аналізу порової структури:
1 – 20 ліній-зондів; 2 – 40 ліній-зондів на досліджуваному полі ($6,5 \times 6,5 \text{ мм}^2$)

Частина з розглянутих вище показників вимірювалися програмно. У якості попереднього дослідження з'ясовувалося значення щільності ліній, після якого коливання стереологічних параметрів стабілізувалися у відповідності до закону великих чисел. Для одного із зразків із типовою поровою структурою були виконані вимірювання при різній кількості ліній-зондів. Результати вимірювання показані в таблиці 4.5 з наведеними вище позначеннями.

Таблиця 4.5

Результати вимірювання стереологічних характеристик

N лін	RefL	DistTP	SumCL	NCL	NP	Vv	Sv	Ss	Cv	Lq	Ld	Form	Nv	Dq	Sq
10	63,02	0,71	0,16	87	347	0,16	8,8	34	8,8	0,12	0,6	0,77	44152,51	0,2	0,13
15	93,57	0,46	0,22	119	341	0,15	9,8	34	9,8	0,12	0,7	0,86	45118,05	0,2	0,11
20	126,98	0,35	0,32	168	354	0,16	9,5	33	9,5	0,12	0,6	0,85	44493,5	0,2	0,12
25	152,78	0,27	0,42	213	327	0,17	8,9	32	8,9	0,12	0,6	0,83	42566,94	0,2	0,13
30	180	0,22	0,48	230	315	0,17	9,7	30	9,7	0,13	0,7	0,96	39849,39	0,2	0,13
35	208,33	0,19	0,57	282	312	0,17	9,1	31	9,1	0,13	0,6	0,87	41222,78	0,2	0,13
40	248,25	0,17	0,65	342	338	0,16	8,9	34	8,9	0,12	0,6	0,8	43599,31	0,2	0,13
45	283,57	0,16	0,75	385	347	0,17	8,9	33	8,9	0,12	0,6	0,82	42085,5	0,2	0,13
50	311,9	0,14	0,84	428	341	0,17	8,8	32	8,8	0,12	0,6	0,81	41139,32	0,2	0,13
55	330,87	0,13	0,87	428	318	0,17	9,2	31	9,2	0,13	0,6	0,88	39355,91	0,2	0,13
60	338,1	0,11	0,96	469	270	0,18	8,1	31	8,1	0,13	0,6	0,78	37296,08	0,2	0,15

Нормована залежність основних стереологічних параметрів від числа ліній показана на графіку (рис. 4.17):

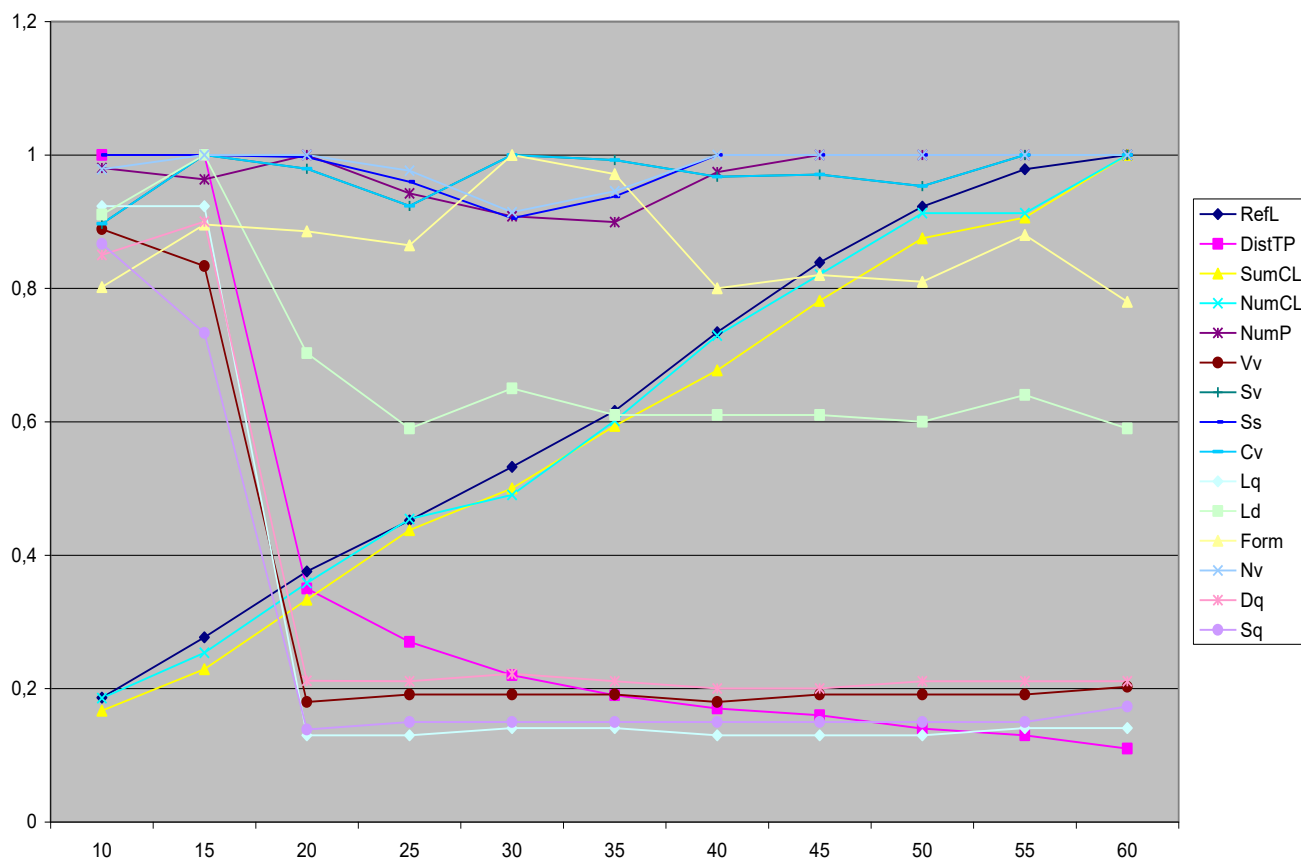


Рис. 4.17. Нормований графік залежностей стереологічних параметрів від числа ліній-зондів

З графіка на рис.4.17 видно, що межею статистичної стабілізації для всіх основних параметрів, які не залежать від загальної довжини ліній-зондів і безпосередньо пов'язаних з нею величин (залежності поблизу діагоналі), є число ліній, яке дорівнює 45, що відповідає відстані між лініями 0,16 мм, і приблизно відповідає розміру структурного ансамблю для матеріалів даного виду.

Визначений таким чином параметр вводився в налаштування програми і не змінювався. Стереологічне дослідження застосовувалося для зображення сколів 18 зразків, внаслідок чого для них отримано основні стереологічні характеристики (табл.4.6, 4.7).

Оскільки кількісні характеристики зображень окремих частинок спотворюються з причини переходу від об'ємних до планарних зображень для врахування геометричних особливостей необхідно дослідити досить великий спектр стереологічних показників для отримання адекватної інформації про структуру частинок матеріалу.

Таблиця 4.6

Характеристики порової структури матеріалу

№	RefL, mm	DistTP, mm	SumCL, mm	NumCL	NumP
1	307	0,141	1,571	688	322
2	240	0,110	0,942	694	331
3	262	0,120	0,993	598	332
4	252	0,115	0,722	506	375
5	214	0,098	0,607	591	336
6	221	0,101	0,570	553	376
7	339	0,155	2,338	684	266
8	281	0,129	1,321	714	348
9	312	0,143	1,600	739	370
10	131	0,060	0,366	575	176
11	273	0,125	1,210	753	400
12	307	0,141	1,053	601	461
13	240	0,110	0,986	691	313
14	298	0,136	1,389	712	366
15	269	0,123	1,318	751	357
16	281	0,129	1,622	652	212
17	277	0,127	0,894	539	325
18	262	0,120	0,849	476	316

Таблиця 4.7

Характеристики порової структури

№	Vv	Sv	Ss	Cv	Lq	Ld	Form	Nv	Dq	Vq	Sq
1	0,328	5,228	27,366	5,228	0,146	0,300	0,573	34015	0,219	0,0096	0,2635
2	0,322	6,826	35,944	6,826	0,111	0,234	0,570	75392	0,167	0,0043	0,1537
3	0,284	7,267	32,110	7,267	0,125	0,314	0,679	56513	0,187	0,0050	0,1616
4	0,224	10,089	35,921	10,089	0,111	0,387	0,843	77234	0,167	0,0029	0,1040
5	0,261	9,129	42,362	9,129	0,094	0,267	0,646	113537	0,142	0,0023	0,0975
6	0,230	10,562	43,632	10,562	0,092	0,308	0,726	122467	0,138	0,0019	0,0818
7	0,400	3,937	20,174	3,937	0,198	0,297	0,585	17013	0,297	0,0235	0,4747
8	0,330	5,955	30,876	5,955	0,130	0,264	0,579	49618	0,194	0,0066	0,2050
9	0,323	5,505	29,332	5,505	0,136	0,286	0,563	40594	0,205	0,0080	0,2335
10	0,419	8,013	41,874	8,013	0,096	0,132	0,574	156273	0,143	0,0027	0,1124
11	0,319	6,675	34,577	6,675	0,116	0,247	0,579	67569	0,174	0,0047	0,1633
12	0,220	8,568	35,656	8,568	0,112	0,399	0,721	63451	0,168	0,0035	0,1234
13	0,337	6,483	34,180	6,483	0,117	0,230	0,569	67794	0,176	0,0050	0,1701
14	0,308	5,921	31,069	5,921	0,129	0,289	0,572	46681	0,193	0,0066	0,2049
15	0,357	6,057	31,225	6,057	0,128	0,230	0,582	55983	0,192	0,0064	0,1993
16	0,405	3,972	22,964	3,972	0,174	0,256	0,519	22481	0,261	0,0180	0,4133
17	0,229	7,472	33,964	7,472	0,118	0,396	0,660	52440	0,177	0,0044	0,1486
18	0,243	8,690	29,918	8,690	0,134	0,417	0,871	50118	0,201	0,0048	0,1450

Оскільки багато структурних характеристик сильно корельовані, було здійснено відбір деякої базової множини незалежних у їхньої сукупності. З цією метою було використано кластер-аналіз [17].

Статистичне дослідження здійснювалося у програмі *Minitab v.16*. Оскільки процедура розбиття на кластери має частково суб'єктивний характер і визначається, зокрема, видом бажаних результатів, дослідження було проведено кількома різними методами, результати яких представлені у формі дендрограм подібності (рис. 4.18-4.20).

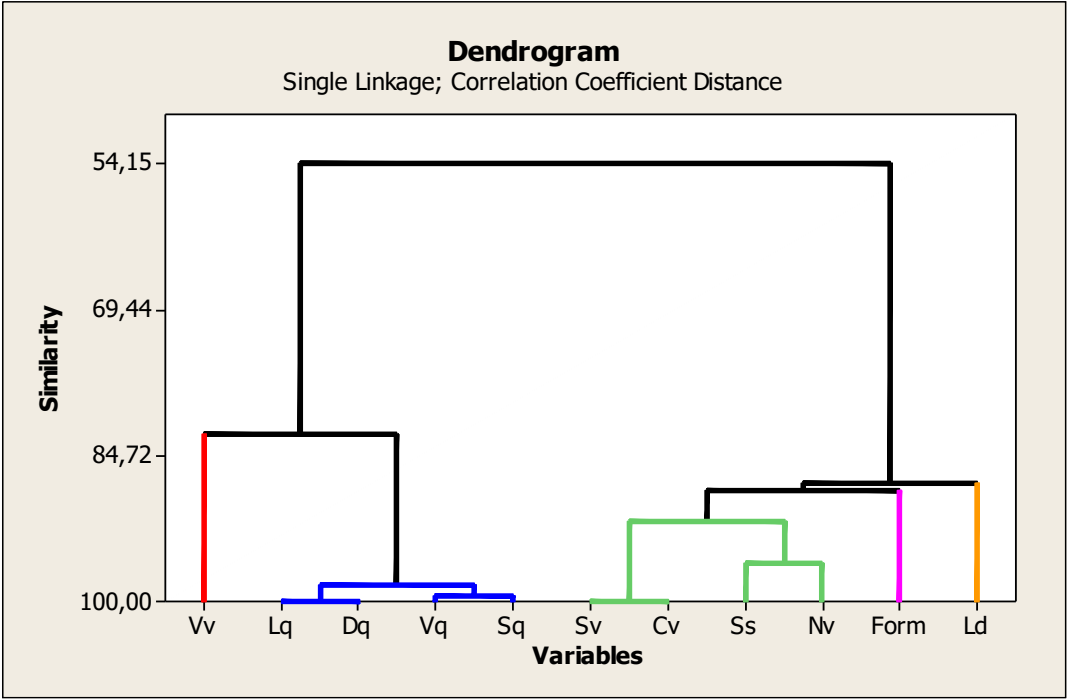


Рис. 4.18. Класифікація стереологічних параметрів методом найближчого сусіда

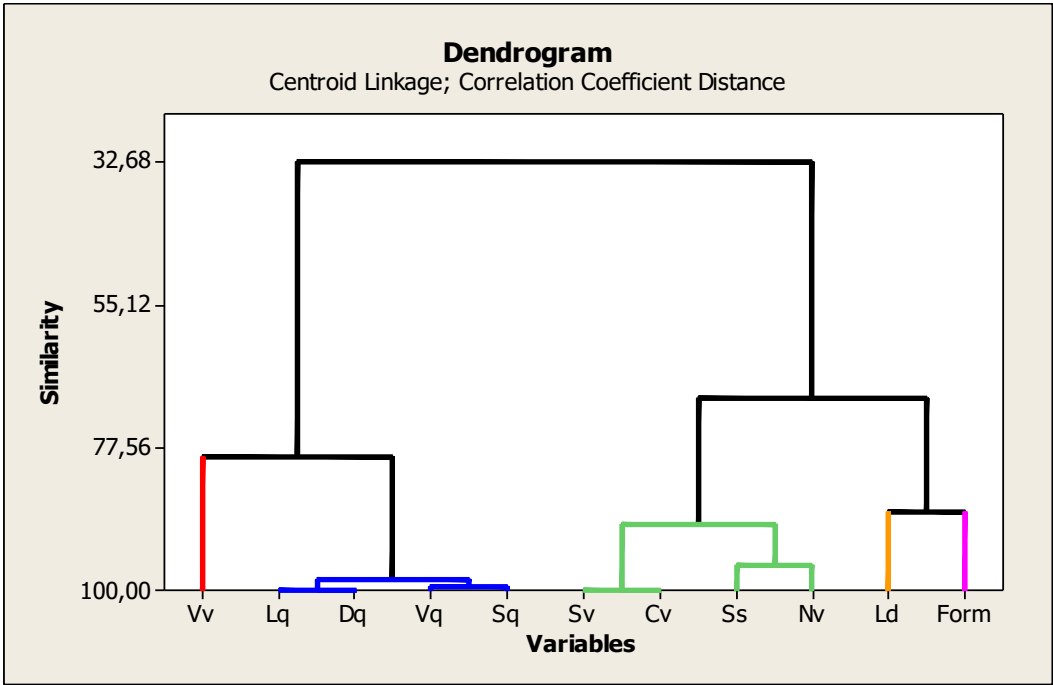


Рис. 4.19. Класифікація стереологічних параметрів методом центроїдів

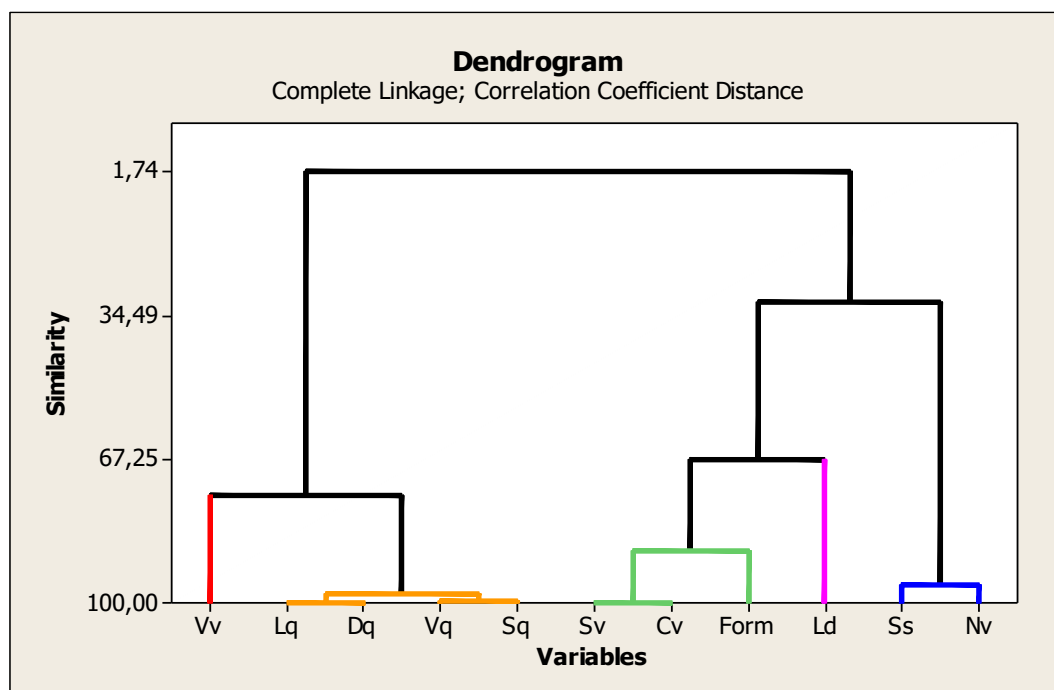


Рис. 4.20. Класифікація стереологічних параметрів методом далекого сусіда

Три розглянуті вище методи (найближчого сусіда, центроїдний, далекого сусіда) формують кластери різного виду. Перший – кластери розріджені, неправильної форми, другий – кластери проміжного типу, третій – пов'язані сферичні кластери. Міра подібності, відкладена за ординатами, може бути приблизно розглянута (після поділу на 100) як синус кута між векторами багатовимірному простору.

Базовий набір визначався за наступним принципом – з однієї тісно корельованої групи (кластера) довільно вибирався представник. У такий спосіб на основі трьох методів класифікації було визначено наступний набір стереологічних параметрів (таблиця 4.8).

Таблиця 4.8

Характер вибору стереологічних параметрів

Параметр	Vv	Sv	Ss	Cv	Lq	Ld	Form	Nv	Dq	Vq	Sq
Вибір(+/-)	+	+	-	-	-	+	+	-	+	-	-

Отриманий масив структурних показників разом із відомими експлуатаційними властивостями був об'єктом статистичного регресійного моделювання.

4.6 Застосування результатів стереологічного перерахунку для побудови моделей «структура-властивості»

На основі обраних стереологічних параметрів будувалися лінійні мультирегресійні моделі експлуатаційних характеристик енергоефективного гіпсового композиту – щільності 18 використовуваних зразків досліджуваного матеріалу (D_c , кг/м³), міцності при згинанні (R_b , МПа) та при стисканні (R_c , МПа), теплопровідності (λ , Вт/м·К), адгезійної міцності (R_{adh} , МПа), звукопроникності до повітряного шуму (τ).

Застосування реконструйованого розподілу пір по площах для прогнозу властивостей композиту

Статистичне дослідження залежності експлуатаційних властивостей від структури проводилось виходячи з наступних міркувань [18].

1. Оскільки серед пір різного характеру переважають сферичні, було висунуто припущення, що для моделювання залежності властивостей параметрів порової структури достатньо враховувати вплив одного геометричного параметра – площі проекції пори (максимального перерізу).

2. При моделюванні враховується, що пори різних розмірів впливають на експлуатаційні характеристики по-різному. У зв'язку з цим використовувалося розбиття пір на групи, отримане методами стереологічної реконструкції.

3. Вважається, що вплив пір обумовлено ефектами, що підсумовуються. Отже, вплив «взаємодії» пір у аналізованій порової структурі у цьому підході сприймається як зневажливо мале. Таким чином, у регресійній моделі відсутні мультиплікативні члени. Таке обмеження є виправданим також через невелику кількість вихідних зразків. Це обмеження можна подолати, наприклад, зі збільшенням об'єму вибірки.

В результаті статистичного дослідження були побудовані повні та часткові регресійні моделі. Останні будувалися за допомогою процедури вибору найкращої підмножини регресійних коефіцієнтів, виходячи із значень двох коефіцієнтів детермінації, як звичайного, так і скоригованого. Значення регресійних коефіцієнтів та параметри регресійного наближення для повних моделей наведено у таблиці 4.9.

Аналіз параметрів отриманих регресійних моделей, таких як коефіцієнти детермінації, значення критерію Фішера і Р-критерію показує, що відгуки властивостей на варіації розглянутих структурних характеристик в лінійному наближенні і відповідні регресійні моделі можуть бути розділені на три види:

1. По R_{adh} та звукопровідності прогностичні властивості високі, модель достатня.

2. Для характеристик міцності передбачувана здатність моделі може бути оцінена як середня.
3. Щільність та теплопровідність за допомогою подібного наближення прогнозуються недостатньо добре.

Таблиця 4.9

Регресійні моделі властивостей композиту та їх характеристики

	Dc	Rb	Rp	Lambda	Radhes	Tau
a ₀	0,8365	-4,844	-6,762	0,5725	-103,394	5,2227
1	-0,418	5,3006	8,403	-0,50811	113,447	-5,4575
2	-0,6719	7,1222	8,039	-1,00227	155,164	-8,4836
3	1,6038	29,6246	46,454	-0,49731	352,409	-7,2717
4	1,2116	20,4377	41,721	-0,10514	326,097	-7,7244
5	4,0601	45,8838	91,252	0,8088	507,494	-6,0799
6	-0,2845	17,8909	43,201	-1,39256	462,062	-15,3899
7	-6,3629	-17,0359	-53,562	-3,99204	143,918	-20,0819
8	-5,8425	-20,348	-71,763	-3,34248	-2,558	-15,3666
9	-15,8223	-43,5207	-129,723	-6,07541	-215,148	-12,8319
10	-17,1478	-33,7975	-138,259	-5,70011	145,101	-54,7594
R-sq	43,70%	64,10%	68,00%	48,90%	71,90%	76,20%
R-sq(adj)	0,00%	12,90%	22,20%	0,00%	31,80%	42,20%
F	0,54	1,25	1,49	0,67	1,79	2,24
P	0,816	0,394	0,308	0,728	0,226	0,148

Змістовне тлумачення та якісний аналіз отриманих коефіцієнтів зручно проводити виходячи з нормованих графіків, при побудові яких коливання відповідних характеристик нормуються на 1 та згладжуються (рис. 4.21). Червоним кольором виділено розмірні групи, які становлять інтерес з позицій структурної оптимізації. Вони якісно відповідають співвідношенню компромісної оптимальності: внесок у теплопровідність негативний, внесок у звукопроникність негативний, внесок у міцнісні і адгезійні характеристики позитивний, внесок у щільність малий. Одне з пояснень може базуватися на припущенні ролі груп 2, 3 і 6, 7 відповідно в утворенні структурного ансамблю. У разі порової структури, близької до щільної упаковки, міжпорові інтервали, заповнені щільним матеріалом, займають менший об'єм. Останнє непрямо підтверджується високим коефіцієнтом кореляції цих груп за 18 зразками ($k = 0,7 - 0,8$). Цим може бути пояснений позитивний внесок у щільність пір із середніх груп (4, 5). Заміна пір малого та великого розміру, що групуються, на пори середньої величини може призводити до зростання об'ємів міжпорового простору.

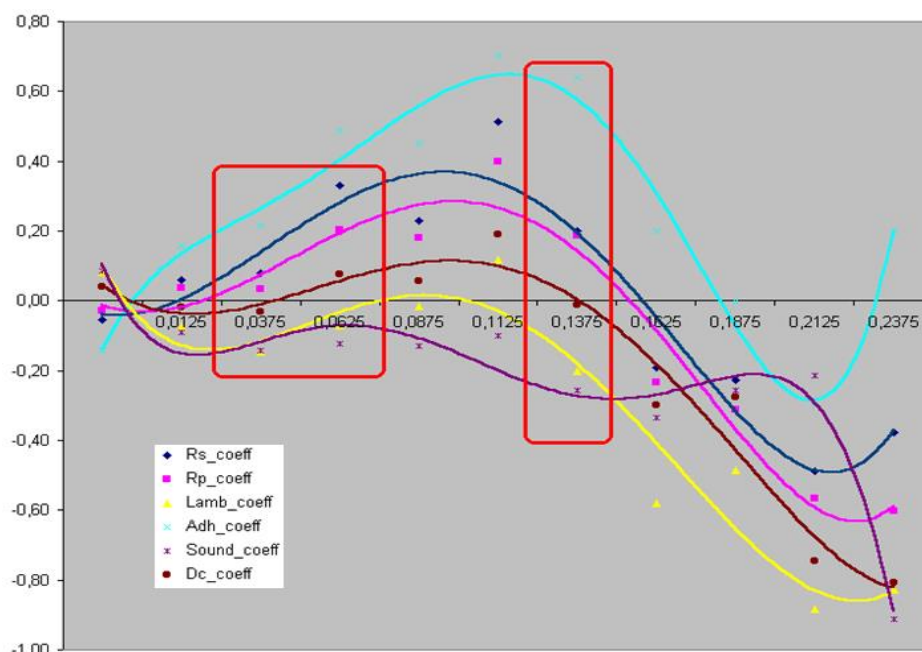


Рис. 4.21. Нормований графік впливу 10 груп пар на експлуатаційні властивості матеріалу. Червоними рамками виділені розмірні групи, які беруть участь у формуванні структурного ансамблю

Графіки залежностей передбаченої величини від спостережуваної, що демонструють характер та якість регресійного наближення, показані на рис. 4.22.

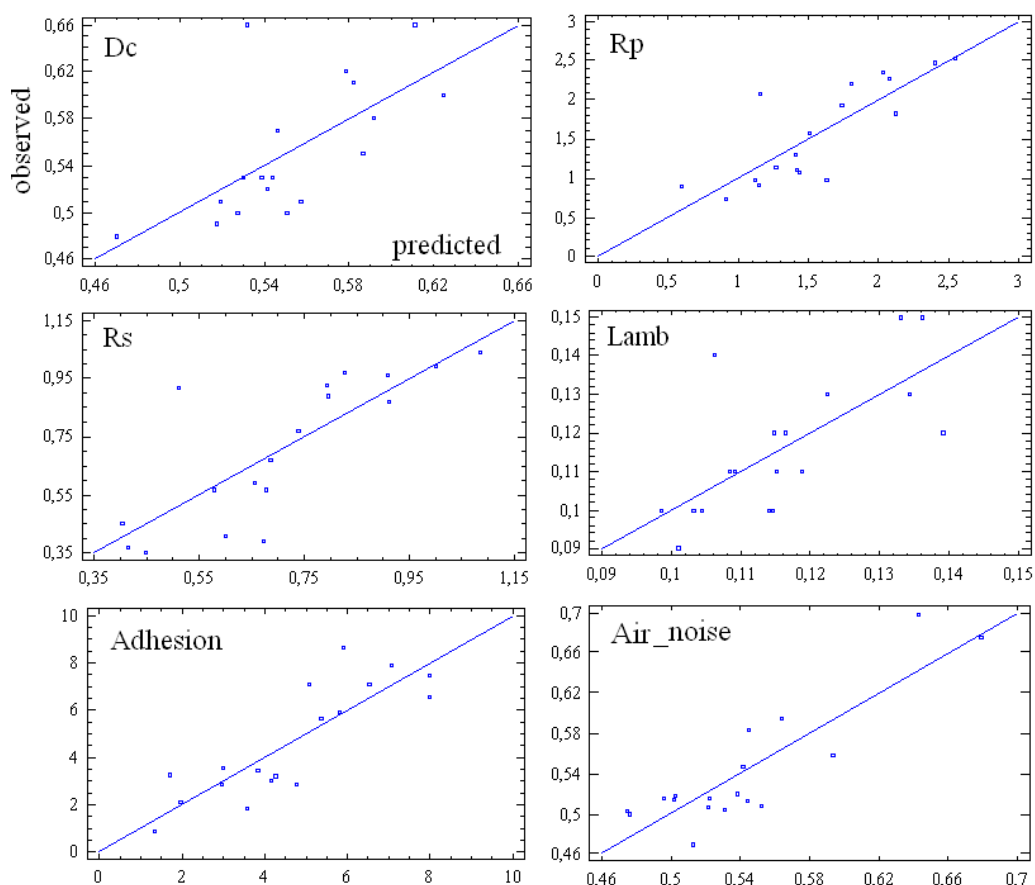


Рис. 4.22. Графіки «передбачувана - фактична величина» для досліджуваних експлуатаційних характеристик

Дослідження взаємозв'язку властивостей з характеристиками структури показало, що розглянуті методи можуть бути рекомендовані для експрес-аналізу відповідних експлуатаційних характеристик. Це насамперед стосується адгезійних властивостей, звукопроникності та показників міцності.

Використання складних структурних параметрів часу для побудови статистичних моделей експлуатаційних властивостей теплоізоляційного композиту

Одним з основних результатів теоретичного матеріалознавства є виявлення суттєвої залежності експлуатаційних властивостей композиційних матеріалів (і найважливішого з них – характеристик міцності) не тільки від об'ємної частки наповнювача та заповнювача, а й від протяжності, геометричних властивостей та мікроструктури границь «наповнювач – матричний матеріал» [19], а також від інших структурно-геометричних властивостей матеріалу. Стан границь розділу визначає, зокрема, механізм та характер процесів руйнування під зовнішніми навантаженнями та впливом внутрішніх напруг. Усі подібні висновки відносяться також до порової структури матеріалу, якщо пори розглядати як різновид наповнювача. У зв'язку з цим інтерес становлять статистичні моделі «структура – властивості», що спираються на визначені раніше стереологічними методами геометричні характеристики порової структури. Якщо попередні статистичні моделі будувалися з урахуванням функції розподілу однієї величини – площі проекції пори, то в аналізованому варіанті йдеться мова про різні структурно-геометричні характеристики, усереднені по досліджуваній області препарату. За такого підходу частина інформації про структуру втрачається – здійснюється усереднення. Якість моделі за такого підходу дещо знижується, натомість з'являється можливість більш точної змістовної інтерпретації отриманих моделей.

Регресійні коефіцієнти, а також коефіцієнти детермінації та скориговані коефіцієнти детермінації наведені в табл. 4.10

Значення коефіцієнтів детермінації свідчить про те, що якість підібраної залежності – середня, що вказує на суттєву залежність властивостей від інших аспектів порової структури, наприклад, від наявності капілярної пористості, що не виявляється оптичним мікроскопом в умовах експерименту, а також на суттєвий вплив розподілу пір на відповідні властивості (аналогічно використовуваної раніше площі проекції).

Таблиця 4.10

Коефіцієнти лінійних моделей властивостей залежно від структурних характеристик пір

Term	Dc	Rc	Rb	Lambda	Radh	Air_Sound
Constant	1,457	9,932	4,021	0,259	10,035	0,933
Vv	-1,170	-8,842	-3,070	-0,155	36,358	-1,446
Sv	-0,091	-0,870	-0,345	-0,019	-2,992	0,0042
Ld	-0,837	-3,536	-0,784	0,002	45,918	-1,300
Form	1,052	8,551	2,945	0,198	23,593	0,292
Dq	-1,727	-20,741	-8,396	-0,454	-26,805	1,150
R-Sq, %	45,28%	45,66%	48,42%	43,22%	56,45%	31,61%
R-Sq(adj), %	22,47%	23,02%	26,93%	19,56%	38,30%	3,12%

Також слід пам'ятати, що більшість властивостей, що розглядаються, насправді залежить від характеру міжпорових перегородок, що опосередковано визначаються структурою пір.

Наведені дані свідчать, що переважна кількість характеристик найбільшою мірою значимо залежать від питомої поверхні S_v , середнього діаметра пори D_q і чинника форми $Form$. Для звукопровідності істотною є залежність від об'ємної частки пір та середньої відстані між ними. Нижче на рис. 4.23 – 4.25 наведено графіки «Реальні-передбачені значення» для деяких експлуатаційних властивостей. Для адгезійних показників розглянутий спосіб показав найкращі результати, для звукопроникності – найгірші.

Регресійні коефіцієнти (таб. 4.10) допускають змістовне тлумачення.

Густина зменшується у зв'язку зі зростанням об'ємної частки пір, зі зменшенням відстані між ними та їх угрупованням завдяки структурним перебудовам та порушенням цілісності на мікрорівні тонких міжпорових перегородок, зі збільшенням протяжності поверхні пори, що містить трансформований нещільний матеріал. Збільшення діаметра пори вище критичного призводить до збільшення ймовірності часткового руйнування та втрати щільності у міжпорових перегородках.

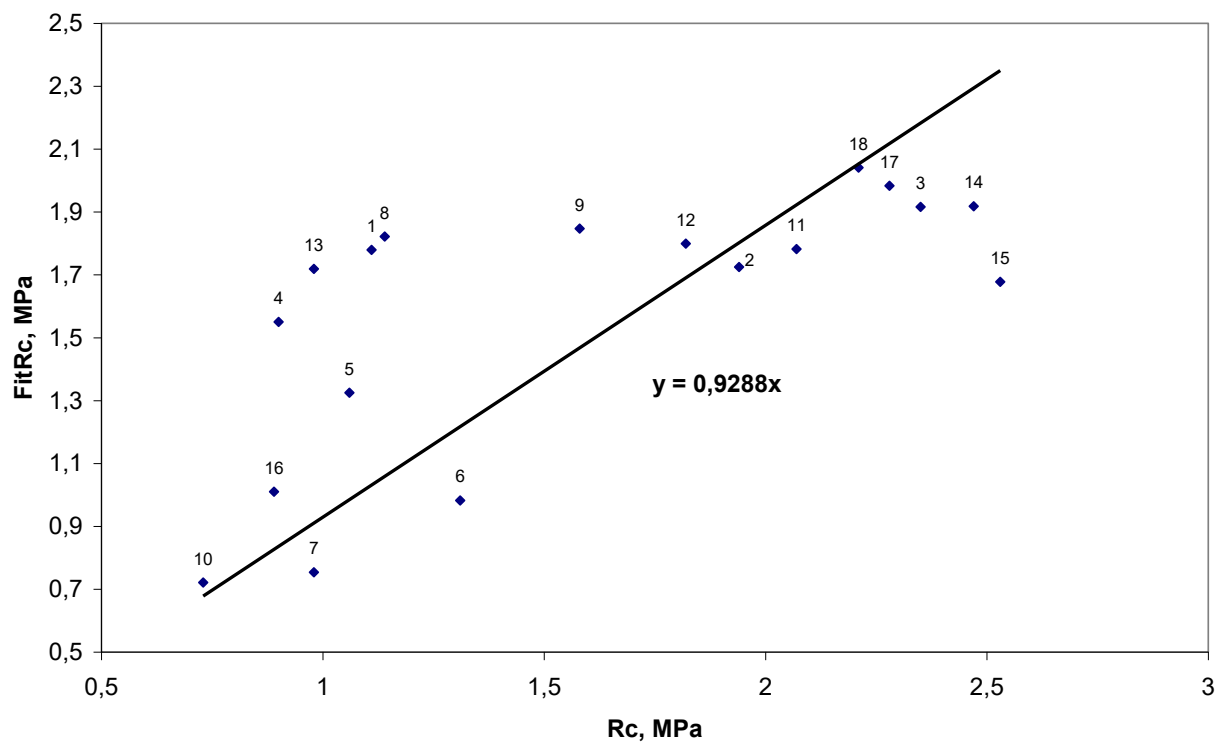


Рис. 4.23. Графік "реальні-передбачені значення" для міцності на стиск

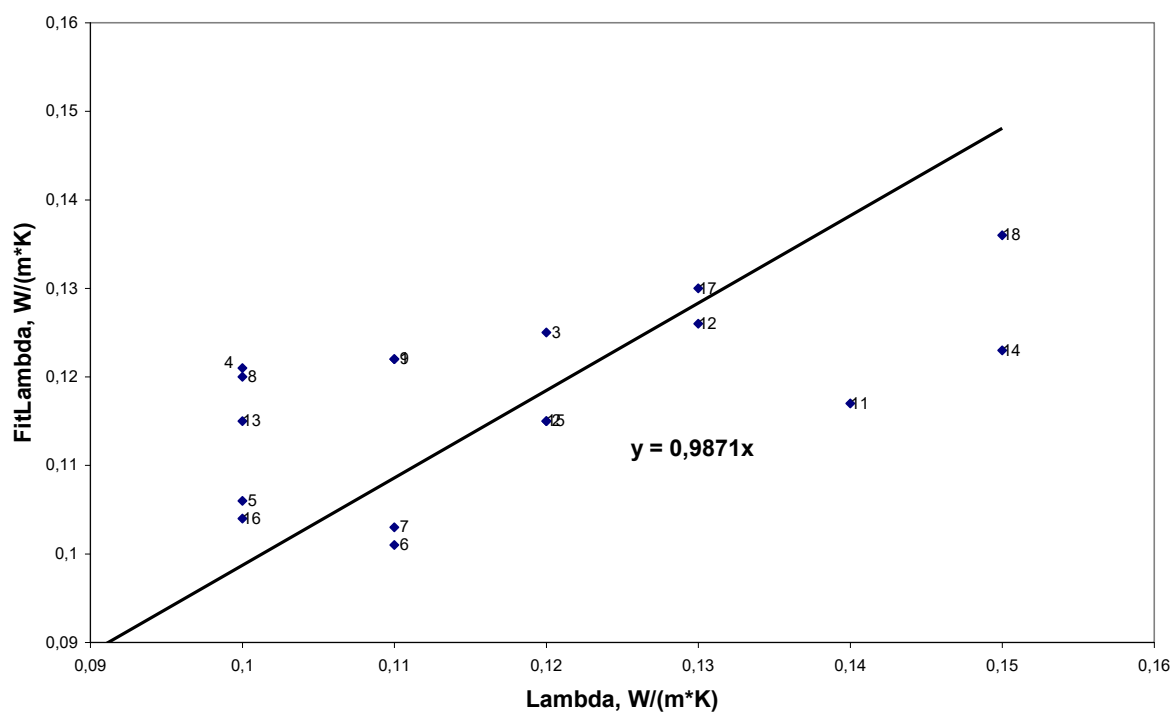


Рис. 4.24. Графік «реальні-передбачені значення» для коефіцієнта теплопровідності

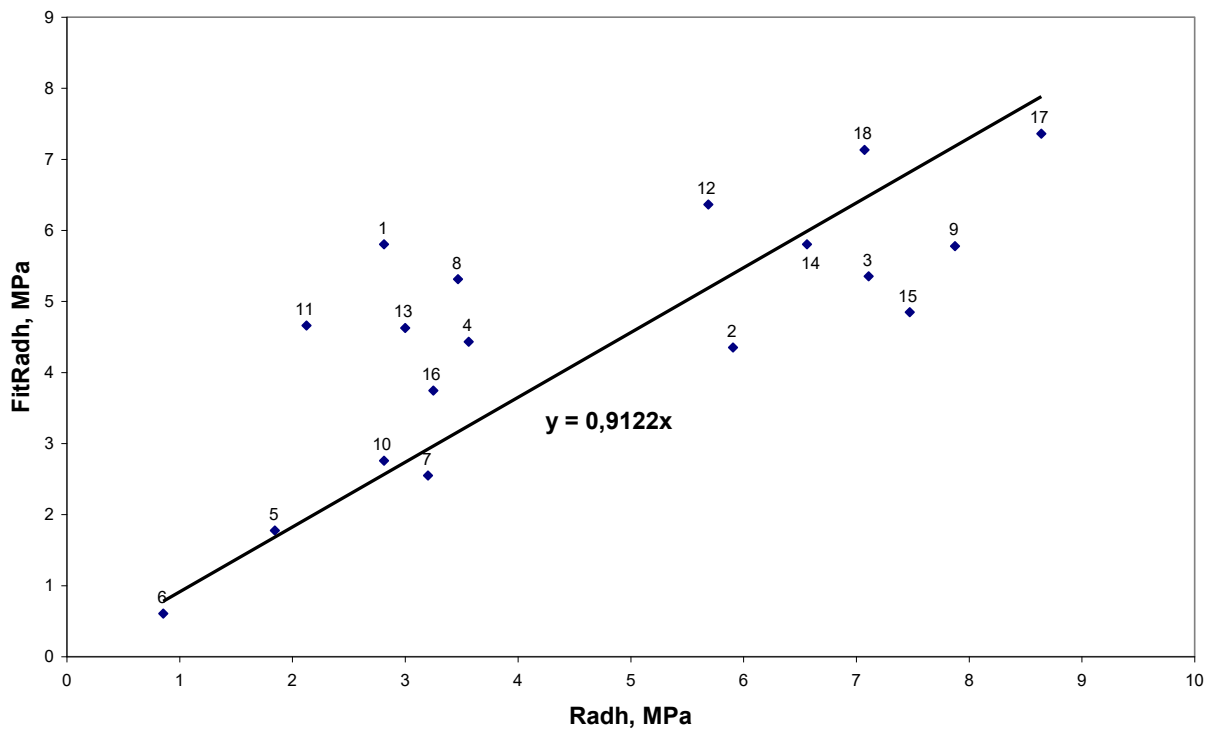


Рис. 4.25. Графік «реальні-передбачені значення» для адгезії

Міцність на стискання зменшується зі збільшенням об'ємної частки пір, зі збільшенням їх питомої поверхні, зі збільшенням їх взаємної відстані, із відхиленням форми від сферичної та збільшення середнього діаметра пір. Це можна інтерпретувати з огляду на особливу роль сферичних пружних оболонок і куполоподібних структур. Структура околпорового матеріалу у разі сферичної пори сприяє підвищенню міцності на стиск, чого не можна сказати про матеріал навколо пір неправильної форми або пір великих розмірів.

Міцність на вигин залежить від структурних параметрів якісно таким же чином, як і міцність на стискання, проте всі регресійні коефіцієнти тут менші за модулем. Особливо сильно регресійний коефіцієнт зменшується для середньої відстані між порами, що можна пояснити із залученням понять про кооперативний характер руйнування при випробуванні на стиск. Тут близьке розташування пір призводить до послідовного та кооперативного руйнування міжпорових перегородок. При випробуванні на розрив шляхом вигину така кооперативність виражена меншою мірою.

Теплопровідність зменшується зі збільшенням об'ємної частки пір, зі збільшенням питомої поверхні, збільшенням параметрів сферичності та збільшенням розміру – зменшується об'єм теплопровідних міжпорових перегородок.

Адгезійна міцність локально зростає зі збільшенням об'ємної частки (і поверхневої пористості). Для покращення адгезійних характеристик оптимальною є порова структура з невеликими, віддаленими один від одного звивистими порами. Ця залежність диктується також механізмами утворення та руйнування адгезійних контактів (кооперативним при невеликій відстані між порами). Роль поверхневих пір при адгезії найбільша істотна.

Звукопроникність із решти властивостей найменш зумовлена поровою структурою. Зменшується зі збільшенням об'ємної частки пір, зі збільшенням їхньої взаємної відстані, з відхиленням форми пір від сферичної, зі збільшенням їх діаметра, що можна пояснити тим, що з низькочастотних випробуваннях звукопровідні властивості виявляє межпоровий матеріал. Чинники, що зменшують об'єм межпорових перегородок, негативно впливають на звукопроникність при низьких частотах (125-2000 Гц). В інших діапазонах залежність матиме складніший характер і суттєво виявлятимуться хвильові властивості звуку.

Таким чином, параметри, отримані шляхом стереологічної реконструкції зображень мікроскопічних препаратів (також і макрозображень, наприклад бетону з заповнювачем) дозволяють об'єктивно описувати структурно-геометричні характеристики матеріалу, які можна застосувати для побудови статистичних моделей його структури та співвідношень «структура – експлуатаційні властивості». Побудовані моделі можуть бути використані при експрес-оцінці експлуатаційних властивостей матеріалів, а також допускають концептуальну інтерпретацію, що при її розширеному тлумаченні збагачує уявлення про формування властивостей та структури матеріалів.

Література до глави 4

1. Металловедение и термическая обработка стали, справочник : в 3 т.. Том 1. Под ред.: М. Л. Бернштейна и А. Г. Рахштадта, 1983. 768 с.
2. Чернявский К. С. Стереология в металловедении. Металлургия, 1977. 280 с.
3. Салтыков С. А. Стереометрическая металлография (Стереология металлических материалов) : Учебное пособие для вузов. М. : Металлургия, 1976. 270 с.
4. Russ J. C., Dehoff R. T. Practical Stereology. Springer: 2nd Edition, 2000. 382 p.
5. Іваненко І. М. Конструкційні матеріали у виробництвах неорганічних речовин. Київ: КПІ ім. Ігоря Сікорського, 2018. 237 с.
6. Адаскин А. М. Материаловедение и технология материалов / А. М. Адаскин, В. М. Зуев. Изд.-во Форум, 2010. 336 с.
7. Циммерман Р., Гюнтер К. Металлургия и материаловедение: Справочник, пер. с нем. М.: Металлургия, 1982. 480 с.
8. Соломатов В.И., Выровой В.Н. Кластерообразование композиционных строительных материалов. *Технологическая механика бетона*. 1985.С. 5-21.
9. Колесников А.В., Семенова С.В., Казмирчук Н.В., Кириленко Г.А Исследование отвердевания гипсовых композитов на основе уравнений Колмогорова, *Вісник ОДАБА*. №78, 2020, С. 97-107
10. Нехорошев А.В., Цителаури Г.И. Ресурсосберегающие технологии керамики, силикатов и бетонов. М.: Стройиздат, 1991. 488с.
11. Рабинович Ф.Н. Дисперсно –армированные бетоны. М.: Стройиздат, 1989. 250 с.
12. Керш В.Я., Колесников А.В., Гедулян С.И. Статистические характеристики структуры энергосберегающих композитов. *Вісник ОДАБА*. 2018. № 70. С.91-98
13. Howard, C.V., Reed, M. G. Unbiased Stereology (second edition). Garland Science/BIOS Scientific Publishers, 2005. 435 p.
14. Салтыков С. А. Стереометрическая металлография. М.:Металлургия, 1970, 376 с.
15. Колесников А.В. Высоконаполненные гипсовые теплоизолирующие композиции : Дис..... к.т.н.: 05.23.05. Одесса : ОГАСА, 175с.
16. https://imagej.net/nih-image/download/nih-image_spin-offs/index/Image1.63Stereology
17. Довгань И. В., Керш В. Я., Колесников А. В., Семенова С. В. Статистическое исследование поровой структуры теплоизоляционных композитов. *Вісник ОДАБА*. 2015. № 60. С. 86-90.
18. Довгань И. В., Керш В. Я., Колесников А. В., Семенова С. В. Роль межпоровых перегородок в формировании свойств высоконаполненного гипсоперлитового композита. *Вісник ОДАБА*. 2016. № 62. С. 49-55.
19. Современные методы оптимизации композиционных материалов / Вознесенский В.А. и др. К.: Наукова думка, 1983. 144 с.

ГЛАВА 5

ЗАСТОСУВАННЯ МІКРОСКОПІЧНИХ МЕТОДІВ ДОСЛІДЖЕННЯ МАТЕРІАЛІВ: ВИВЧЕННЯ МІКРОСТРУКТУРНИХ АНСАМБЛІВ ТА ЇХ СИСТЕМ

Опрацювання зображень матеріалів, приклади яких наведені в попередніх розділах, дозволяє отримувати цінні результати і, зокрема, статистичні моделі «структура – властивості», що застосовуються для прогнозу властивостей матеріалу за його структурою. Однією з корисних властивостей результатів, отриманих методом обробки зображень матеріалів, є можливість їхньої глибокої інтеграції з результатами інших методів дослідження, не пов'язаних із мікроскопією. Додаткову перевагу у результатах подібних досліджень дає підключення теоретичних моделей структури та властивостей композиційних матеріалів, а також теорії структуроутворення, при цьому обробка зображень залишається експериментальним ядром роботи. Однією з областей такого інтегрального дослідження є теорія дискретної структури композиційних матеріалів та її відображення на фізичних (зокрема, експлуатаційних) властивостях.

Відповідно до теорії дискретної будови матеріалу, його структура на мезоскопічному рівні в результаті сукупності комплексних фізико-хімічних процесів може бути представлена як мережа пов'язаних один з одним за допомогою внутрішніх границь розділу щодо однорідних структурних одиниць – агрегатів, конгломератів, ансамблів, кластерів [1–4]. Останнє визначення набуло найбільшого поширення. Кластер (англ. *cluster* – скупчення, кисть, рій) – об'єднання кількох однорідних елементів, яке може розглядатися як самостійна одиниця, що має певні властивості. Поруч із поняттям «кластер» пропонується використовувати поняття «ансамбль». Відмінність між цими схожими поняттями полягає у логічних акцентах (це майже синоніми). Під ансамблем будемо розуміти сукупність різнорідних частинок (включаючи пори та несплошності), що утворюють єдину системну цілісність (функціональну та структурну), що відрізняється за своїми структурно-функціональними характеристиками від меж розділу і, можливо, від інших ансамблів.

Слід зазначити, що уявлення про межі розділу як про деяку геометричну поверхню, при переході через яку фізико-хімічні властивості речовин змінюються стрибкоподібно, є абстракцією, що походить з фундаментальних робіт Гіббса [5]. Цей факт особливо важливий у теорії структурних ансамблів і кластерної організації матеріалів [6], оскільки межа поділу між ансамблями носить статистичний характер і містить меншу питому кількість частинок, пов'язаних меншою кількістю зв'язків, що

на іншому масштабному рівні відповідає шарам менш щільного і менш структурованого матеріалу. Посилене наочне відображення цієї точки зору подано на рис. 5.1.

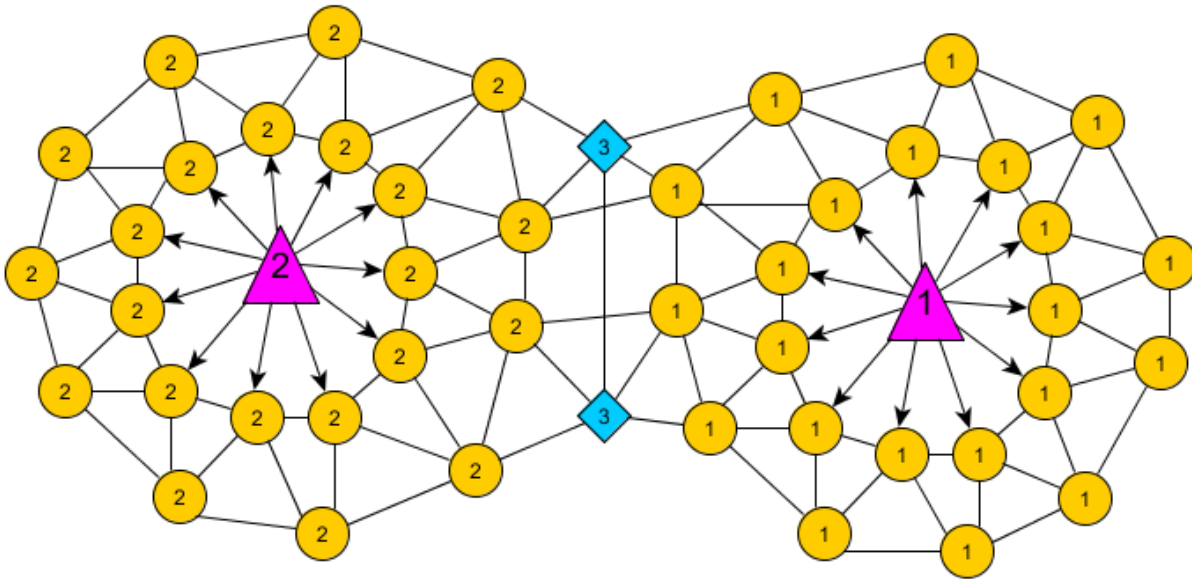


Рис. 5.1. Статистичний характер меж поділу між ансамблями: 1, 2 – частинки 1 та 2 структурних ансамблів відповідно; 3 – частинки, що належать межі розділу

Механізм формування структурного ансамблю може відрізнятися залежно від типу матеріалу та його складових, виду фізико-хімічних процесів, що відбуваються. Структурні ансамблі можуть мати різну передісторію свого формування.

Один із загальних механізмів структуроутворення ансамблевої організації полягає у послідовності структурних фазових перетворень, у результаті яких рівномірний з точністю до просторових флуктуаційних складових розподіл густини частинок та складу (що відповідає результату первинного перемішування композиційного в'язучого тіста) стає нестійким. Така зміна може відбуватися внаслідок фізико-хімічних змін різної природи – гідратаційних явищ, зміни характеру розподілу зарядів на молекулах полімерів, змін об'єму матеріалу під час гідратації, зміни міжчасткових потенціалів [7]. Концептуальна модель цього явища полягає у зверненні до максимуму структурної вільної енергії Φ [8] (рис. 5.2). Стійкий на першому етапі стають розподіл з ділянками матеріалу більшої щільності частинок і зв'язків між ними (самі структурні ансамблі), і сітки, утвореної «дисперсійним середовищем», з меншими значеннями щільності та іншим мезоскопічним складом. Така «сітка» включає також міжансамблеві межі розділу, інколи ж і зводиться до них. За першою біфуркацією може слідувати друга, що відбувається у вже диференційованому матеріалі. Структурний потенціал Φ відповідає так званому

"морфогенетичному ландшафту", запропонованому Уоддінгтоном для опису біологічного морфогенезу [9].

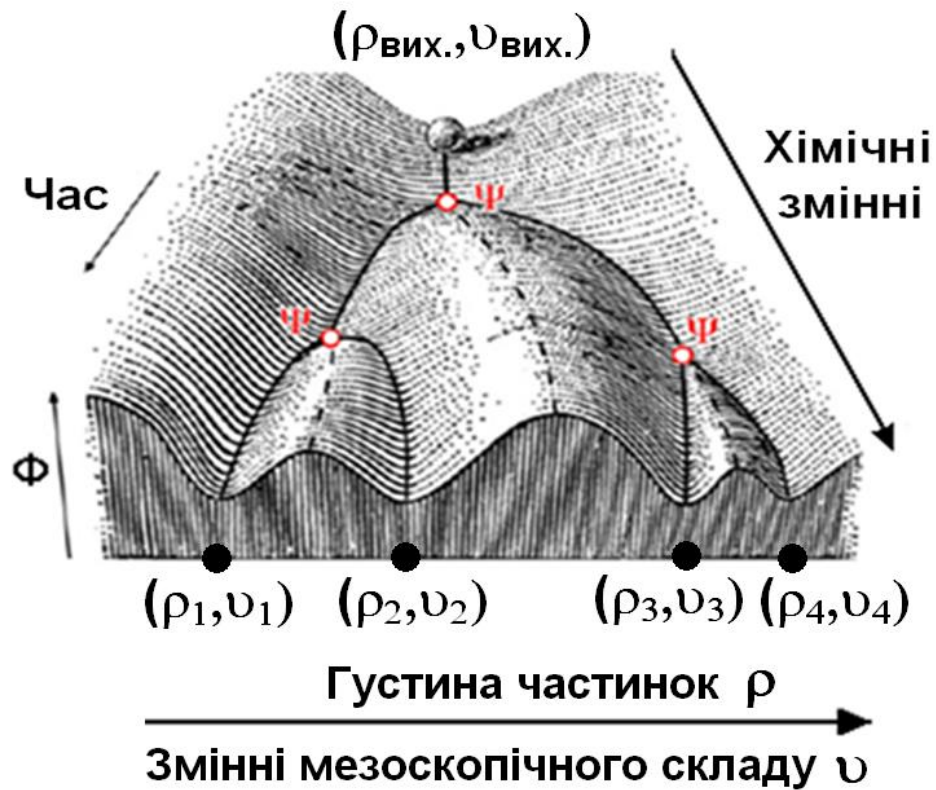


Рис. 5.2. Зміни структурного потенціалу у процесі структуроутворення композиту

Структуроутворення матеріалу, як і морфогенез, розгортається у часі – це динамічний процес. Оскільки як вихідна щільність і склад, так і результат первинної диференціації схильні до просторових флуктуацій, шлях переходу кожної ділянки матеріалу в новий стійкий стан відрізняється. Цим фактом, а також взаємодією сусідніх ділянок матеріалу, пояснюється мозаїка просторового розподілу щільності та складу композиту.

Наочна концептуальна модель первинної диференціації матеріалу відображається також поверхнею катастофи збірки Уітні [10, 11], рис. 5.3. Завдяки фізико-хімічним процесам молекулярного рівня, що розгортаються у часі у в'язучому тісті (рис. 5.3, t), виникає розглянута нестійкість щільності або складу (рис. 5.3, ρ), що пов'язано з дією на систему узагальнених сил (рис. 5.3, F). Тут ясно видно суть перебудови, пов'язаної з втратою стійкості центрального положення рівноваги (і відповідній появі фактора чутливості до внутрішньої і зовнішньої напруги) і появи двох нових рівноваг. Однак виникнення двох еквівалентних та рівноймовірних станів внаслідок фазового перетворення є ідеалізацією, що реалізується в виключних

випадках, бо їхня симетрія часто порушується багатьма зовнішніми та внутрішніми факторами, наприклад, завдяки впливу структуруютьуючих частинок.

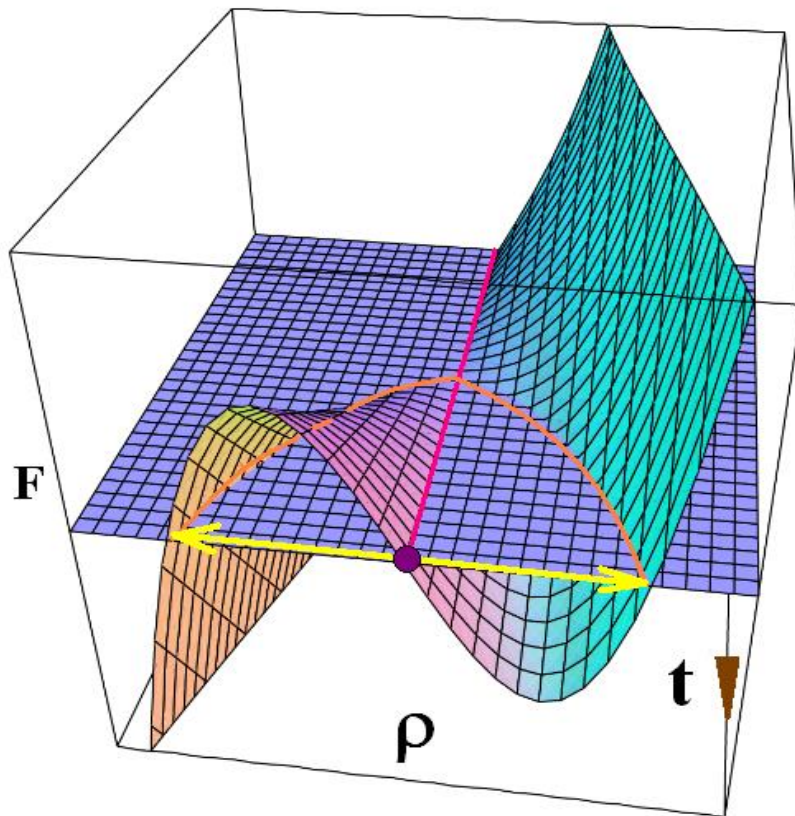


Рис. 5.3. Катастрофа збірки – найпростіша концептуальна модель диференціації матеріалу

Незважаючи на те, що аналізований вище механізм формування ансамблевої структури є основним, слід відзначити можливість реалізації інших механізмів, серед них – формування структурної детермінанти структуруютьуючими частинками та механізм відцентрового зростання фази новоутворень. Ці механізми призводять до результатів, подібних до описаних вище, а реалізацію втрати стійкості слід розглядати в цих випадках як загальну парадигму.

5.1 Механізм відцентрового зростання та його реалізація для гіпсових в'язучих

Для гіпсових в'язучих та композитів на їх основі суттєвим фізико-хімічним етапом твердіння є ефект зростання гідратних новоутворень у в'язучому тісті. Спостерігати особливості цього процесу можна за допомогою мікроскопічних методів на модельному препараті [12]. Експериментальна модель є препаратом водно-гіпсової дисперсії (В/Г=1:1), що твердне в квазідвовимірних умовах. Кристалізація починається від початку гідrataції. Виразно розрізнити кристали

двоводного гіпсу $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ можна приблизно з 18 хвилин (рис. 5.4). Продуктом твердіння є дисперговані частинки, що проросли кристалами двоводного гіпсу.

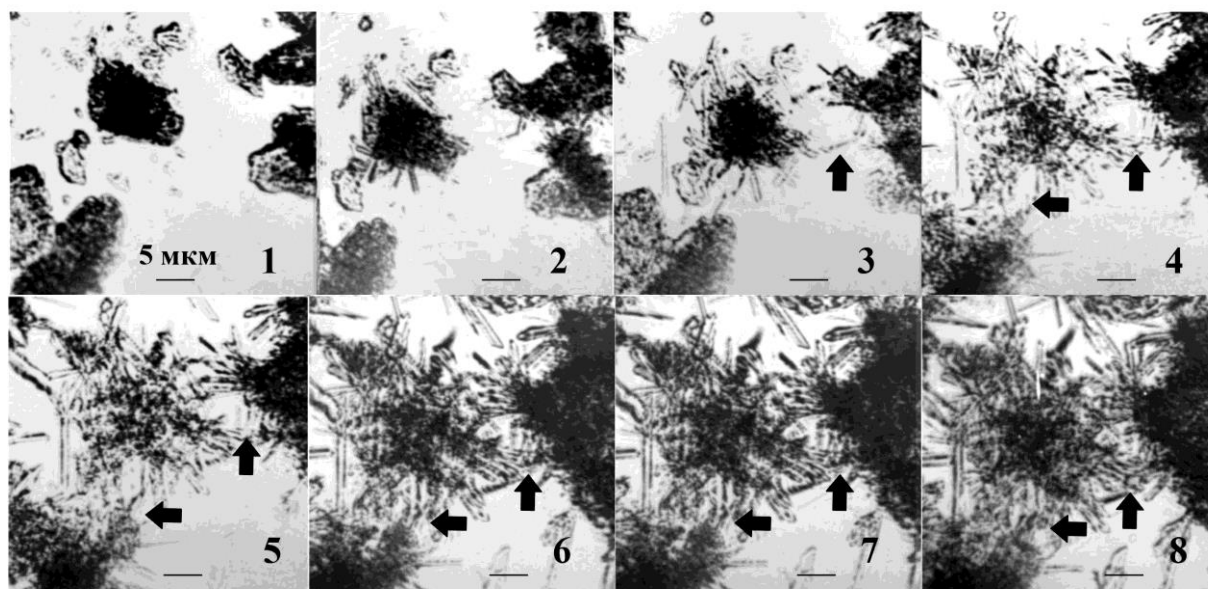


Рис. 5.4. Твердіння гіпсової дисперсії – експериментальна модель структуроутворення. Час від моменту замішування: 1 – 3 хв; 2 – 18 хв; 3 – 21 хв; 4 – 27 хв; 5 – 33 хв; 6 – 39 хв; 7 – 45 хв; 8 – 80 хв. Чорною стрілкою відзначені області формування контактів між кристалами нової фази, що ростуть

Характерно, що в умовах середньої ущільненості (в початковий момент об'єм твердої фази приблизно відповідає вільному об'єму) більшість новоутворень формується на вже наявних зародках, що знаходяться на поверхні частинок в'язучого тіста напівводного гіпсу. Для гіпсу в умовах рівноважної вологості поверхневі шари значною мірою вже прогідратовані. Таким чином, стадія формування кристалічних зародків виявляється скороченою або зовсім відсутня. Якщо для дисперсій середньої концентрації зростання новоутворень відбувається в основному на поверхні зерен твердої фази, то в умовах більш щільного просторового розташування зерен в'язучого, в концентрованих дисперсіях і високонаповнених композиціях, ймовірність реалізації розглянутого механізму при утрудненні процесів перенесення збільшується.

Розглянемо докладніше етапи формування структури матеріалу, спираючись на результати мікроскопічного дослідження. Перші контакти кристалів нової фази, що ростуть, мають точковий характер, що припадає на 21 хв. (рис. 5.4, 3). На пізніших стадіях формується сітчаста структура із зрощених кристалів двоводного гіпсу (рис. 5.4, 4-8). У всіх випадках, що спостерігаються, помітна межа, якій відповідає більша частина кристалізаційних контактів. У разі тривимірної кристалізації ця межа

відповідає зіткненню фронтів зростання нової фази, що характеризується наявністю значної кількості дефектів, тріщин та інших елементів структури руйнування. Така область – (прихована) межа розділу, геометричні властивості кристалів нової фази по обидва боки цієї поверхні розрізняються, на зображенні малого збільшення (у 70 разів) спостерігається непряме свідчення цього факту – різні кутові характеристики кристалів, що ростуть з поверхні різних частинок.

Таким чином, мікроструктурний ансамбль включає у разі гіпсового в'язучого центральну частину, що містить частково прогідратоване в'язуче, мікрокристали новоутворень, що ростуть з її поверхні, і ділянка менш впорядкованої структури поблизу межі ансамблю, що взаємодіє із сусідніми ансамблями. Така будова мікроструктурного ансамблю підтверджується експериментальними результатами, що не належать до мікроскопічного дослідження, а свідчать про таку ж будову не прямо. Один із подібних непрямих підходів, що відображають зміни в структурі матеріалу на кількох масштабних рівнях, у тому числі й досліджуваному проміжному мезоскопічному, може бути заснований на рівнянні Колмогорова, представленого в оригінальних роботах [13] для процесів кристалізації, а також більш загальним рівнянням Єрофєєва [14]. Ці рівняння дають рівноцінні результати і дозволяють отримати інформацію про композиційну структуру, що формується.

Часова залежність аналізованих властивостей (теплого ефекту, пластичної міцності та інших, пов'язаних зі структурою композиту, що формується як безпосередньо, так і не прямо) перейти до рівняння А.Н.Колмогорова в загальному вигляді, яке зручно записувати для частки маточного (незакристалізованого) середовища q [15]. Вирізняють два класи моделей кристалізації Колмогорова. У так званій α -моделі розглядається матеріал, що кристалізується, в якому здійснюється випадковий процес утворення зародків кристалічної фази зі швидкістю α . У β -моделі всі кристали-зародки з'являються в маточному розчині в початковий момент часу (приклад – додавання $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ у в'язуче тісто). Для цих двох моделей рівняння Колмогорова мають вигляд (5.1) – α -модель, (5.2) – β -модель:

$$q(t) = \exp\left(\frac{-c\alpha v^k t^{k+1}}{k}\right) \quad \alpha = \text{const} \quad v = \text{const} \quad , \quad (5.1)$$

$$q(t) = \exp(-c\beta v^k t^k) \quad v = \text{const} \quad . \quad (5.2)$$

де k – розмірність моделі (і кристала, що росте); v – швидкість росту зародків; c – фактор форми зародків.

В окремому випадку α -моделі та тривимірного сферичного зародка з (5.2)

отримуємо класичне рівняння Колмогорова (5.3):

$$q(t) = \exp\left(-\frac{\pi \alpha v^3}{3} t^4\right). \quad (5.3)$$

Для експериментального дослідження рівняння (5.1–5.3) необхідно двічі прологарифмувати та отримати співвідношення (5.4–5.6) відповідно:

$$\ln(-\ln(q(t))) = \ln\left(\frac{c \alpha v^k}{k}\right) + (k+1) \ln t, \quad (5.4)$$

$$\ln(-\ln(q(t))) = \ln(c \beta v^k) + k \ln t, \quad (5.5)$$

$$\ln(-\ln(q(t))) = \ln\left(\frac{\pi \alpha v^3}{3}\right) + 4 \ln t. \quad (5.6)$$

Для подібних цілей можна використовувати і рівняння Єрофєєва (5.7), якому підпорядковується, зокрема, кристалізація з пересиченого розчину, а також різноманітні характеристики твердіючого в'язучого тіста [16] (5.7):

$$\alpha(t) = 1 - \exp(-k t^{L+D}), \quad (5.7)$$

де $\alpha(t)$ – ступінь перетворення вихідного в'язучого продукт кристалізації;

k – константа, що підбирається емпірично; t – час тужавлення від моменту замішування; L – число стадій кристалоутворення (у найпростішому випадку одностадійного процесу $L = 1$); D – розмірність кристалічної структури, що росте ($D=3$ для тривимірних зростаючих зародків, $D=2$ –для двовимірних).

Для частки маткового розчину виконується умов: $q(t) = 1 - \alpha(t)$. В такому випадку отримуємо (5.8):

$$q(t) = \exp(-k t^{L+D}). \quad (5.8)$$

При переході до повторно логарифмічних координат отримаємо (5.9):

$$\ln(-\ln(q(t))) = \ln(k) + (L+D) \ln(t). \quad (5.9)$$

З (5.9) впливає загальний вид перетворення координат (такий, як і у разі рівняння Колмогорова) для шуканого відображення експериментальних даних (5.10):

$$\ln(-\ln(q(t))) \longleftrightarrow \ln(t). \quad (5.10)$$

Загальний вигляд формул (5.1-5.7) з невідомим параметром k ($L+D$ для рівняння Єрофєєва) дозволяє використовувати наступний метод дослідження. Будується графік відповідних величин в повторно логарифмічних координатах, визначається значення параметра k (або $L+D$). Для рівняння Колмогорова 5.4 здійснюють визначення характеру моделі (α або β), визначення кристалізаційного параметра

$n\left(\frac{c \alpha v^k}{k}\right)$ з першого доданку правої частини.

Для реалізації цього підходу необхідно розглянути зв'язок частки маточного розчину із зміною фізичних властивостей.

У роботі [16] наголошується, що ліва частина рівняння (5.1) і відповідне значення з наступних рівнянь може бути виражене виходячи з частки об'єму, що закристалізувався, виділилася теплової енергії і пластичної міцності, а також інших властивостей. Це допущення фактично передбачає, що виконується (5.11):

$$q(t) \approx 1 - \frac{V_{cryst}(t)}{V_{cryst\ max}} \approx 1 - \frac{Pm(t)}{Pm_{max}} \approx 1 - \frac{Q(t)}{Q_{max}} \approx 1 - \frac{Tc(t)}{Tc_{max}}, \quad (5.11)$$

де V_{cryst} – об'єм фази, що закристалізується; P_m – пластична міцність; Q – тепло екзотермії; T_c – скоригована з врахуванням властивостей калориметра [17] температура; в знаменниках – максимальні значення відповідних величин.

Слід зазначити, що (5.11) – досить грубе наближення, що виконується за певних умов. Зокрема, воно практично виконується при водо-в'язучому відношенні, близькому до нормативного – 0,6. Остання наближена рівність в (5.11) виконується при сталості температури середовища та постійної теплоємності. Таким чином, величину $1 - \frac{Tc(t)}{Tc_{max}} \approx q(t)$ при переході до повторних логарифмічних координат можна використовувати у геометричному методі дослідження процесу структуроутворення.

Аналіз кривих тепловиділення, принцип якого описаний вище, призводять до залежності, показаної на рис. 5.5. Досліджувані процеси структуроутворення добре відображаються кусочно-лінійною залежністю [17]. Середні та пізні етапи структуроутворення відповідають двом майже прямолінійним ділянкам графіка, що отримані за допомогою регресійного статистичного методу.

Слід звернути увагу на регресійні коефіцієнти, які відображають геометричні характеристики кристалів, що формуються. Значення коефіцієнтів можуть бути інтерпретовані в такий спосіб. Їхнє значення вказує на те, що в даному випадку реалізується β -модель. Зародки кристалізації вже існують на початковій стадії структуроутворення. Крім цього, форма цих зародків може бути охарактеризована як неправильна, можливо фракталоподібна, з дробовою розмірністю. Це вже не поверхня, але ще не тривимірне тверде тіло. Причинами таких геометричних характеристик новоутворень є, перш за все, обмежені умови кристалізації, характерні

як для окремих в'язучих, так і для композитів (ця причина представляється досить загальною).

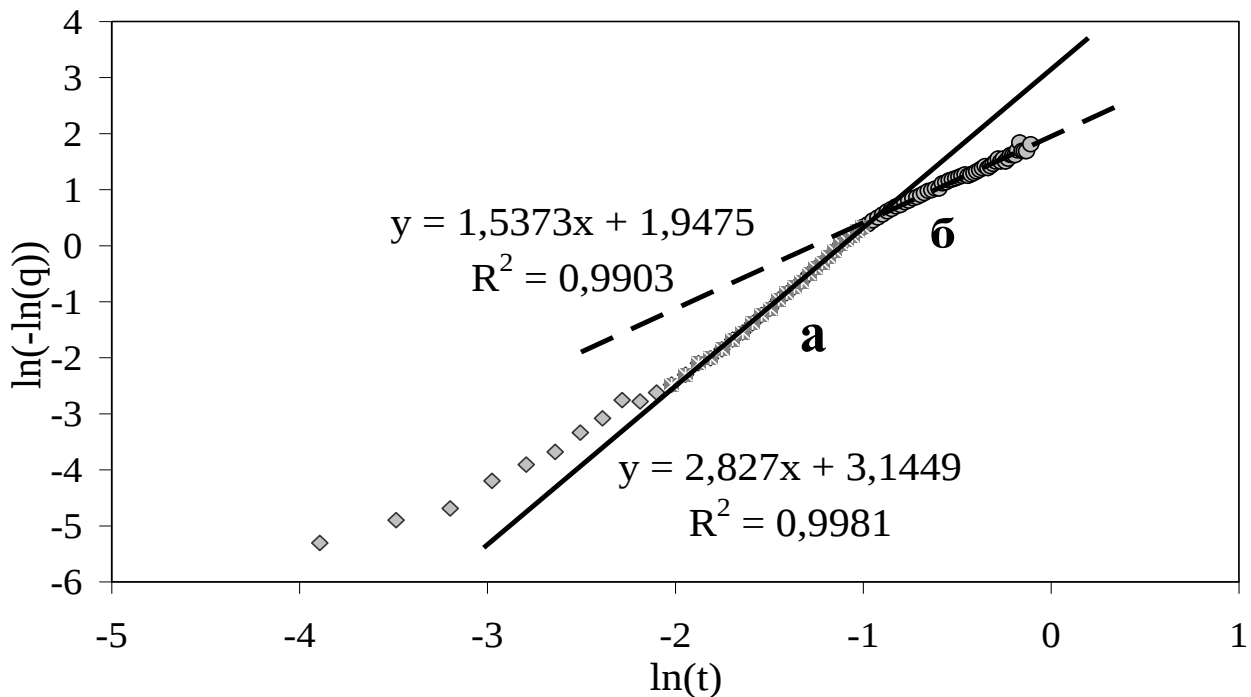


Рис. 5.5. Статистичний аналіз процесів структуроутворення. Рівняння лінійної регресії наведено для різних ділянок термограм структуроутворення: а – ділянка квазістаціонарної кристалізації до початку тужавлення; б – після початку тужавлення

Дія цієї причини можлива до початку тужавлення, коли у в'язучому тісті переважає коагуляційна структура (рис. 5.5, а), і ймовірно після формування первинної кристалізаційної структури (рис. 5.5, б). В останньому випадку геометричний характер кристалів, що ростуть, також складний – проміжний між плоскими і лінійними.

Режим кристалізації, а також тангенс кута нахилу графіка, що відповідає регресійним коефіцієнтам, змінюються в період ~ 9 хв, що відповідає початку тужавлення, яке визначається структурно-механічними методами за допомогою приладу Віка або пластометра. Таким чином, отримано один із практичних результатів, цінних, зокрема, для дослідження композитів з крупним заповнювачем, для яких нормативні структурно-механічні методи виявляються нездійсненими.

Кристалізаційний параметр загального вигляду $c\beta v^k$, що визначається за координатами перетину регресійних прямих з віссю Y та вільного члена регресійної моделі, становить 23,22 при $k = 2,83$ для ділянки (рис. 5.5, а) та 7,03 при $k = 1,54$ (рис. 5.5, б). Ці значення свідчать про уповільнення процесу зростання кристалів після початку твердіння. На цій стадії формується кристалізаційна структура, обумовлена

фазовими та точковими контактами між кристалами.

Результати проведеного аналізу дозволяють розглянути деякі особливості структуроутворення гіпсових композиційних матеріалів. Слід наголосити, що після замішування композиційного тіста та змочування зерен гіпсу починається гетерогенний процес гідратації, що відбувається поряд із кризьрозчинним переносом. Зародки нової фази утворюються, перш за все, з активних ділянок самих гіпсових зерен, поверхня яких вже зазнала гідратації. У разі гіпсу в умовах рівноважної вологості поверхневі шари значною мірою прогідратовані. Таким чином, стадія формування кристалічних зародків виявляється скороченою або зовсім відсутня. Інтенсивне зростання кристалів в основному на поверхнях зерен вихідного в'язучого припадає на етап пересичення, яке підтримується і далі зменшується. Таке зростання у разі низького водо-твердого відношення композиту відбувається у стиснених умовах, у результаті формуються кристали складної форми. Це особливо стосується періоду тужавлення матеріалу. Умови кристалоутворення чітко поділяються періодом початку тужавлення (рис.5.5), у наступний період формується структура в структурі з елементами часткового руйнування первинного каркаса.

Таким чином, аналіз екзотермічних процесів у гіпсовому матеріалі, що твердне, свідчить про формування мікроструктурного ансамблю, що складається із зерен вихідного в'язучого матеріалу, кристалів новоутворень, які ростуть в основному від його центру до периферії. Вони переходять у відносно розупоряджені ділянки контактної зони двох структурних ансамблів. Подібна схема структуроутворення є досить універсальною, частково характерною і для полімінеральних в'язучих, з урахуванням високої ймовірності формування дрібнокристалічних та колоїдних новоутворень (наприклад, тоберморитового гелю [18]).

5.2 Формування мікроструктурних ансамблів під дією структуроутворюючих частинок

Відповідно до наведених вище уявлень, у процесі структуроутворення з різних фізико-хімічних причин (наприклад, виникнення продуктів гідратації на поверхні частинок у дисперсійному середовищі), що зводяться до зміни міжчасткового потенціалу [7], відбувається втрата стійкості щодо рівномірного просторового розподілу частинок та ізотропності складу на мезоскопічному рівні [19]. Вплив зовнішніх факторів і, зокрема, структуроутворюючих частинок на навколишнє композиційне в'язуче тісто призводить, зокрема, до втрати симетрії двох стійких станів, що формуються, або, в загальному випадку, до втрати симетрії шляхів

диференціації. Тут на в'язуче тісто в період первинної диференціації, пов'язаної зі втратою стійкості (рис.5.6), діють структуроутворюючі частинки двох видів – А і В, що призводить до різних послідовностей диференціації та різними типами структур, А і В відповідно (вони можуть характеризуватися, наприклад, різною щільністю частинок та зв'язків). При цьому також виникає і межа розділу АВ, що містить потенційно неупорядковану структуру, подібно до кристалізаційного структурного ансамблю. Велика кількість таких меж є первинними зародками тріщин у матеріалі та потенційними джерелами процесів руйнування.

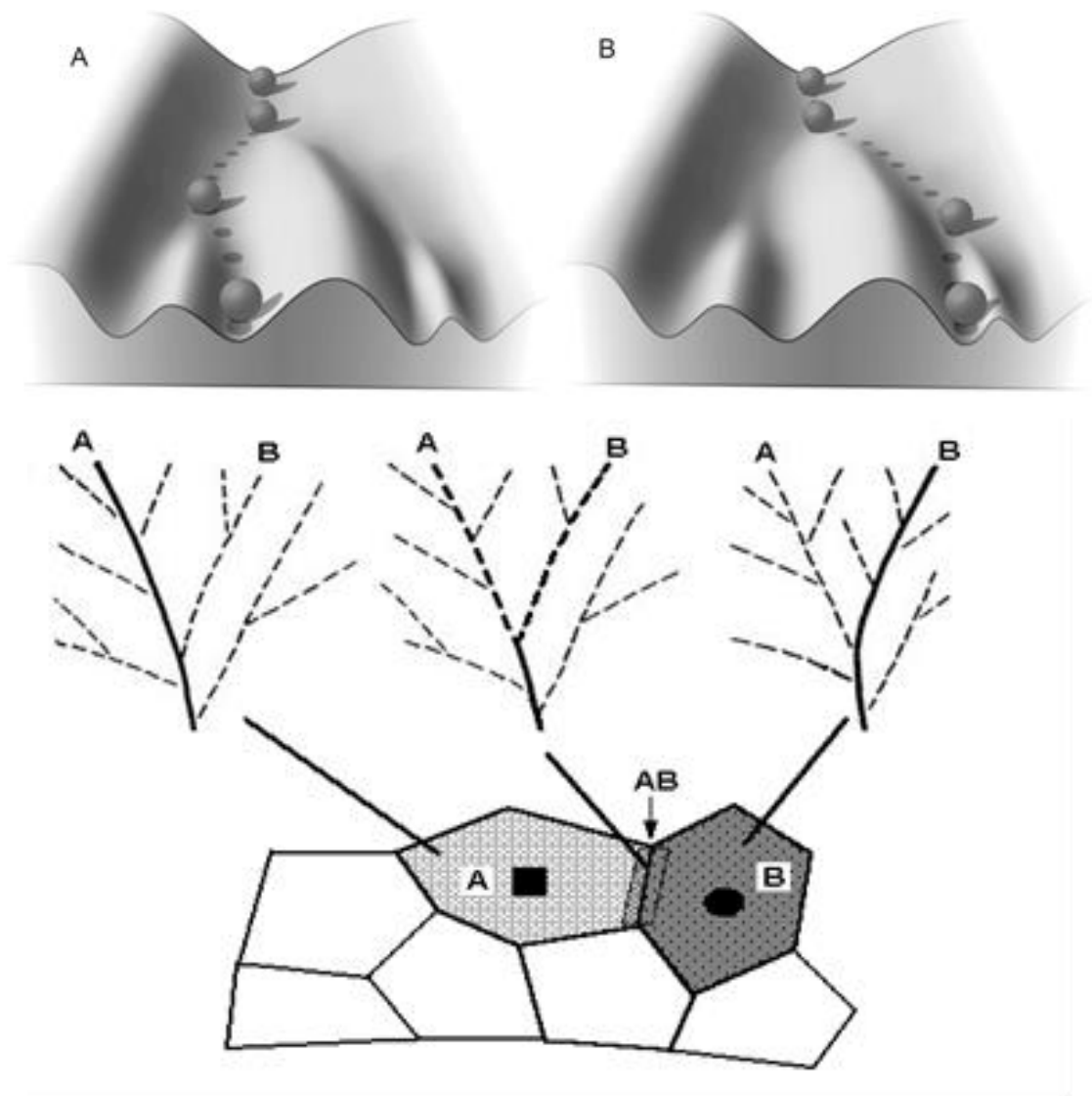


Рис. 5.6. Схема структуроутворення в умовах втрати стійкості та дії структуроутворюючих частинок А та В

Однією з суттєвих рис, властивих побудованій фізико-геометричній моделі є активна роль центральної структуроутворюючої частинки чи пори. Така роль виявляється тільки тоді, коли навколишній матеріал здатний до диференціації за наведеним вище механізмом. У процесі структуроутворення поблизу межі розділу

структуруючої частинки утворюється область високих щільностей частинок та зв'язків (рис.5.7).

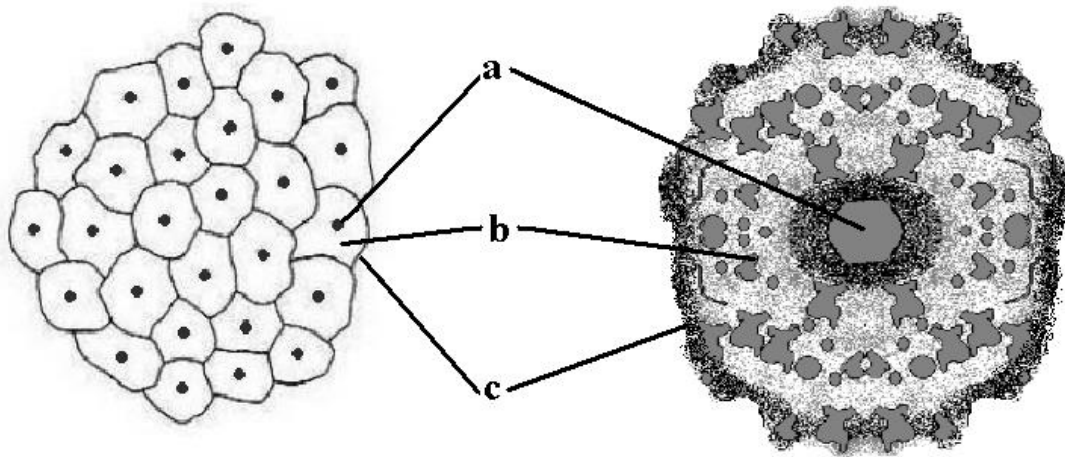


Рис. 5.7. Модель ансамблевої структури композитів; а – структуруюча частка або пора; б – шари міжчасткового (міжпорового) матеріалу; с – межа структурного ансамблю

У процесі твердіння область високої щільності в'язучого та інших дрібнодисперсних компонентів досліджуваного гіпсового композиту зберігається, що часто легко виявляється з допомогою оптичної (комп'ютерної) мікроскопії розглянутими раніше способами денситометрії, заснованими на усередненні радіальних профілів інтенсивності.

Для одержання об'єктивної усередненої залежності радіального розподілу інтенсивності проводилося усереднення денситограм за напрямками та будувався усереднений профіль радіальної інтенсивності [20]. Число напрямків усереднення дорівнює 50, що забезпечує достатню статистичну достовірність досліджень. Отримані результати показано на рис.5.8.

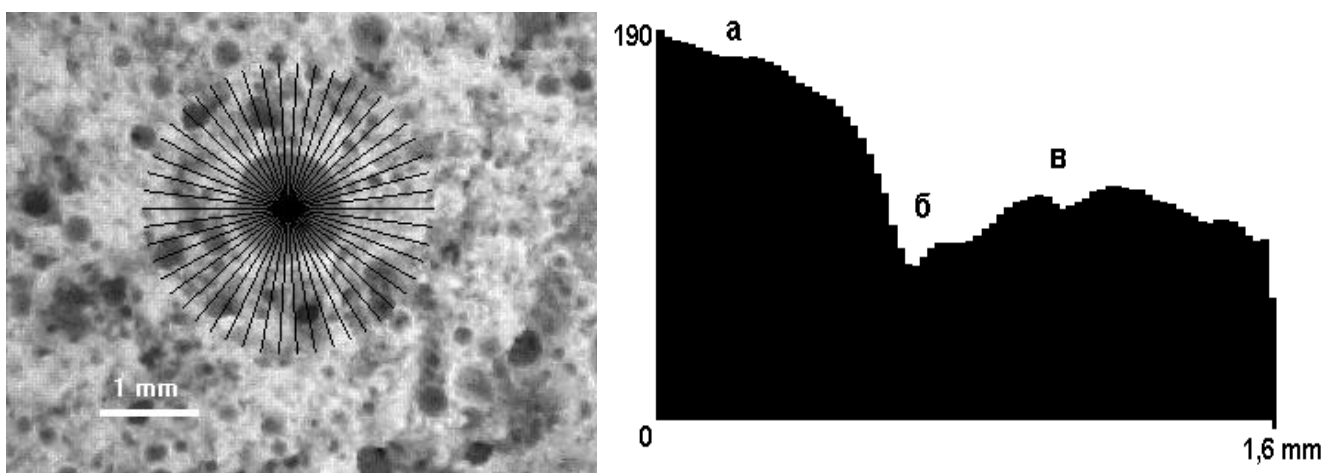


Рис. 5.8. Усереднений радіальний профіль структурного ансамблю: а – область пори; б – область ущільнення матеріалу, периферія структурного ансамблю

З системної точки зору, структуроутворюючі частинки можна вважати структурною детермінантою [21], що нав'язує навколишньому матеріалу як підсистемі специфічний набір властивостей.

Концептуальна схема розглянутих взаємодій виглядає так, як показано на рис. 5.9. Тут суцільними лініями виділені детермінуючі зв'язки, пунктирні лінії відповідають зворотним зв'язкам, що зумовлюють слабші ефекти.

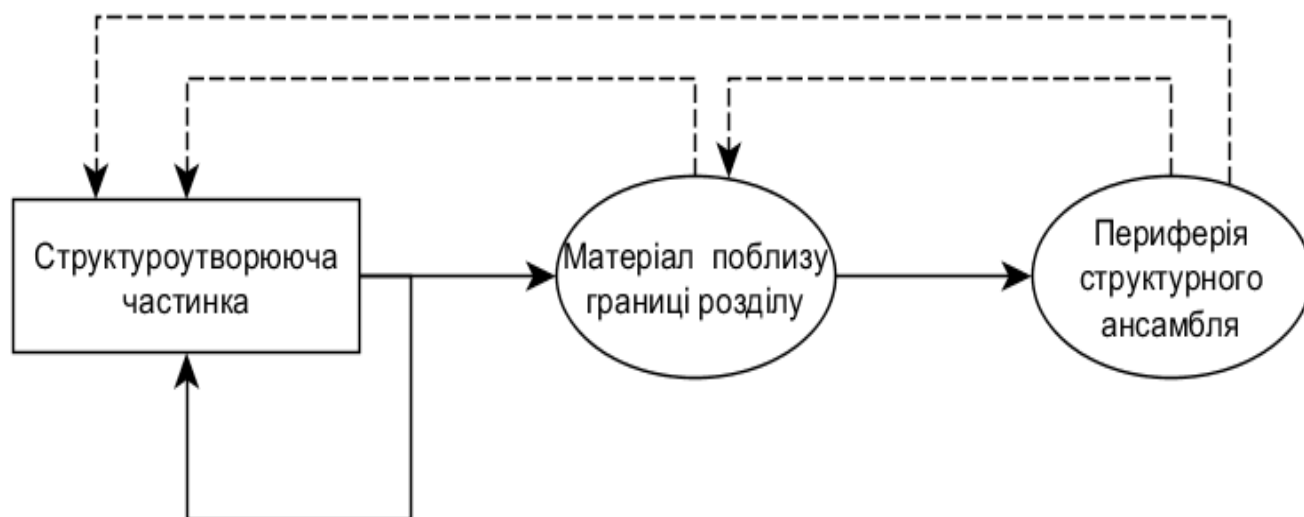


Рис. 5.9. Структурна детермінанта ансамблю та її взаємодія із залежними підсистемами

Для утворення структурної детермінанти, таким чином, потрібне здійснення двох умов:

1. Матеріал у процесі своєї фізико-хімічної трансформації (гідратації, полімеризації, коагуляції та ін.) переходить до початку диференціації, що характеризується підвищеною чутливістю до дії структурно-механічних факторів (рис. 5.2, 5.6).
2. Структуроутворююча частка діє на навколишній матеріал, забезпечуючи його перехід в один із стабільних станів, що утворюються, або визначаючи шлях його диференціації. Таким чином, структуроутворююча частка порушує симетрію процесу диференціації композиційного матеріалу (рис.5.6).

Слід наголосити на особливому наслідку формування мікроструктурних ансамблів, що полягає в утворенні об'ємної структури, у якій ансамблі об'єднані межами розділу. Такі межі розділу відіграють, відповідно до принципів діалектики, подвійну роль – з'єднують структурні одиниці між собою і, одночасно, утворюють ділянки з порушеною мікроструктурою та зниженими характеристиками міцності, будучи зародками тріщин.

5.3 Поровий ансамбль, його організація та моделювання

Одним із видів структурних ансамблів є поровий ансамбль, який відіграє важливу роль у різних композиційних матеріалах, особливо високопористих. Об'єктом дослідження і одночасно моделлю серії інших матеріалів є теплоізолюючий гіпсовий композит [22]. Пори в ньому утворилися шляхом залучення повітря, викликаного введенням значної кількості наповнювача.

Структурний (поровий) ансамбль тут формується центральною порою достатнього розміру, а точніше – ущільненим матеріалом куполоподібної структури навколо пори, що впливає на сусідні шари.

Основними елементами ансамблевої структури (рис. 5.7) можуть виступати ймовірно організовані просторові одиниці композитного матеріалу, в якому в органічному взаємозв'язку та взаємозалежності співіснують наступні структурні елементи, актуальні для досліджуваного матеріалу (рис. 5.10) :



Рис. 5.10. Уявлення про поровий мікροструктурний ансамбль матеріалу

- мінеральне в'язуче у дрібнокристалічній та колоїдних формах;
- в'язуче у кристалічній формі;
- зерна наповнювача;

- частинки мінеральних добавок;
- полімерне в'язуче;
- елементи порової структури – пори різних типів та їхні границі (тут слід зазначити, що матеріал може бути розглянутий як компонент структури, що заповнює проміжки між порами, межами розділу та тріщинами);
- технологічні тріщини та внутрішні межі розділу;
- області слабкої пов'язаності;
- шари зв'язаної та вільної води, що включають також і молекули пар пластифікатора.

Всі ці компоненти структури та їх основні форми взаємодії є відомими [23]. Незважаючи на різноманітність об'єктів, що включаються, вони можуть бути вивчені тільки спільно і утворюють елементарну структуру композитного матеріалу як системи. Зв'язуючись один з одним у просторову тривимірну сітку, такі ансамблі утворюють макроскопічну структуру матеріалу.

Характерною рисою структурної будови досліджуваного композиційного матеріалу є області слабкої зв'язаності. Вони виникають у високонаповнених композитах у різний спосіб і характеризуються малою частиною в'язучого або полімерного сполучного, переважанням контактів частинок «наповнювач-наповнювач» з низькою адгезійною міцністю. Один з варіантів такої структури можна упрощено розглядати як мікрочастинки наповнювача і добавок, що слабо пов'язані один з одним, укладені в каркас з частинок в'язучого, що схематично показано на рис. 5.11.

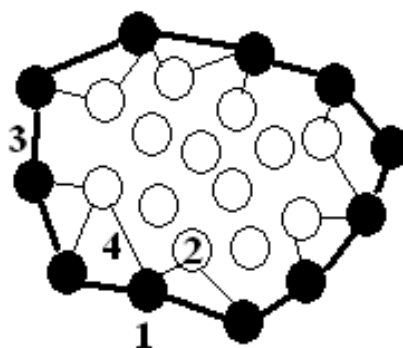


Рис. 5.11. Область слабкої зв'язаності: 1 – частинки в'язучого; 2 – наповнювач та добавки;
3 – високоміцні адгезійні контакти; 4 – маломіцні адгезійні контакти

В якості об'єктів дослідження структури були обрані відносно рівні ділянки поверхні сколу матеріалу. Оскільки напрям і характер сколу, що виникає при випробуванні зразків на розрив шляхом вигину, значною мірою визначається

граничними умовами та схемою навантаження зразка при випробуванні, було зроблено висновок про можливість застосування поверхонь сколу для досліджень (забезпечується статистична достовірність виборки). Крім цього, при електронній фотофіксації охоплювана та досліджувана область матеріалу була досить великою $\sim 8 \times 8$ мм).

5.3.1 Статистична геометрія порової структури

Як свідчать дані мікроскопії [20], поблизу пори властивості матеріалу виявляються зміненими (рис. 5.8) – тут утворюється область ущільненої структури матеріалу. Пора (чи структуроутворююча частка) активно впливає на організацію прилеглого матеріалу з урахуванням своєї геометричної форми і формує структурну детермінанту [21], що впливає на навколишній матеріал, який перебуває у фазі чутливості та здатності до диференціації, часто – через щільності частинок і зв'язків (рис. 5.12).

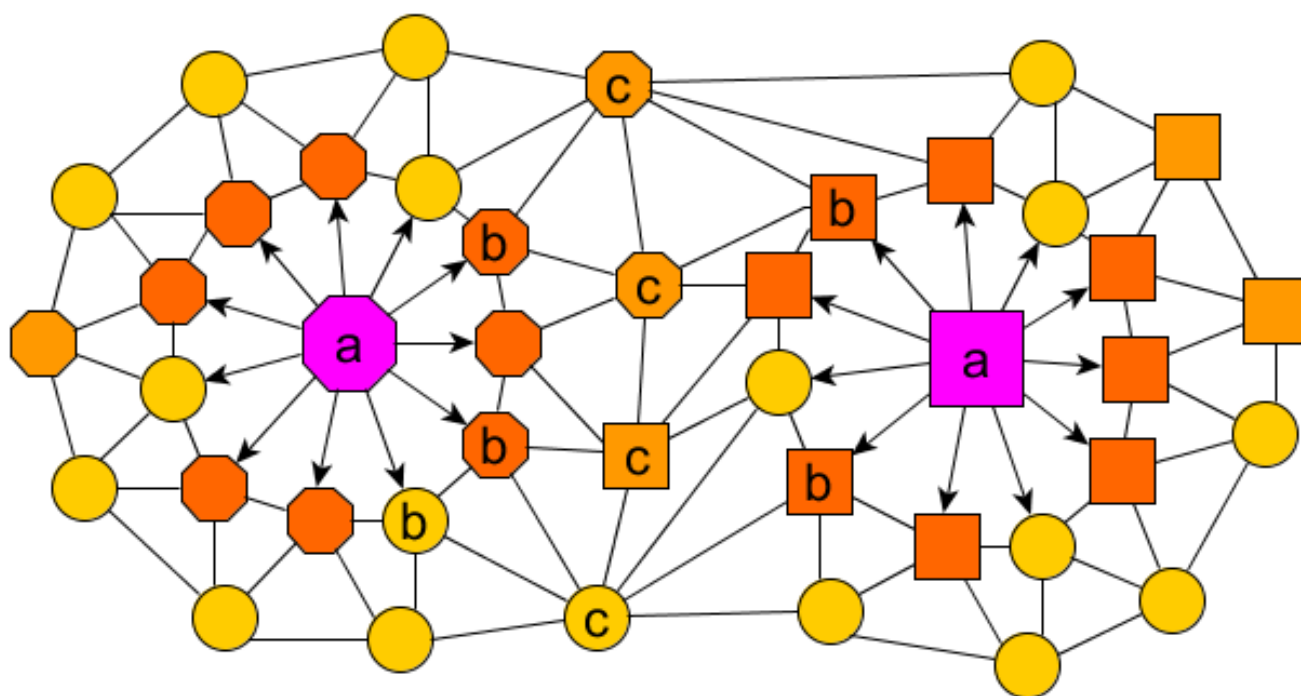


Рис. 5.12. Принцип структурної детермінанти: а – структуроутворюючі частинки; В – ділянки матеріалу поблизу межі розділу; с – межа структурного ансамблю

Таким чином, ймовірним є формування структурних ансамблів із структуроутворюючої частинки та матеріалу зі зміненими властивостями, відокремлених від цієї частки межею розділу. При збільшенні характерних розмірів області дослідження переходимо до структури, утвореної ансамблями, що

взаємодіють і переходять один в одного. Вивчення цієї структури може бути проведено з урахуванням даних комп'ютерної мікроскопії і методу статистичної геометрії [24] з використанням методу радіальної функції розподілу.

Радіальна функція розподілу $g(r)$ є основною статистичною характеристикою ступеня структурної впорядкованості в конденсованих системах, теорії рідин і аморфних тіл [25]. Радіальна функція $g(r)$ показує, у скільки разів ймовірність $dw(r)$ виявлення частки на відстані r від центральної частинки більше для розподілу, що розглядається, ніж при хаотичному розподілі частинок $dw_{dis}(r)$ (5.12):

$$g(r) = \frac{dw(r)}{dw_{dis}(r)}. \quad (5.12)$$

Досліджувався просторовий розподіл центрів пір на сколах зразків теплоізоляційного композиту (рис. 5.13, а).

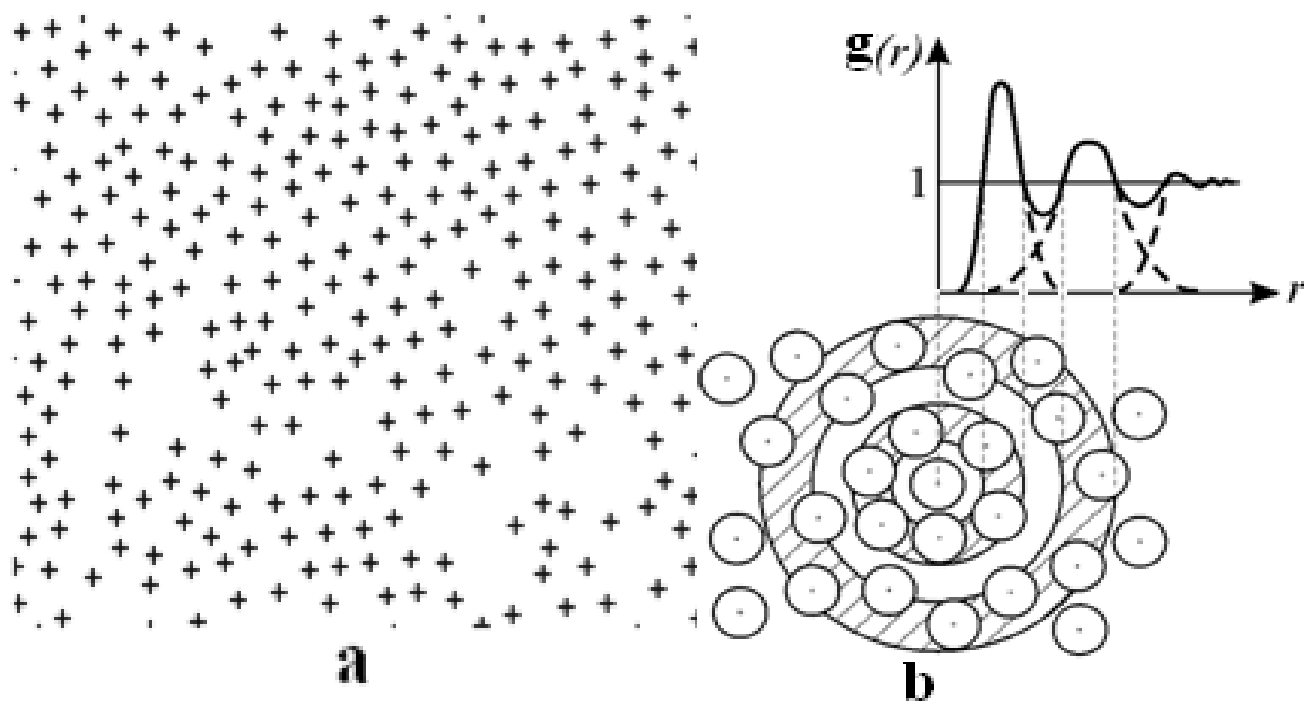


Рис. 5.13. Дослідження розподілу центрів часу методом радіальної функції розподілу:
а – розподіл центрів часу на поверхні сколу композиту (фрагмент); б – ідея методу радіальних функцій розподілу

Результат дослідження одного із зразків, що є типовим, показаний на рис. 5.14.

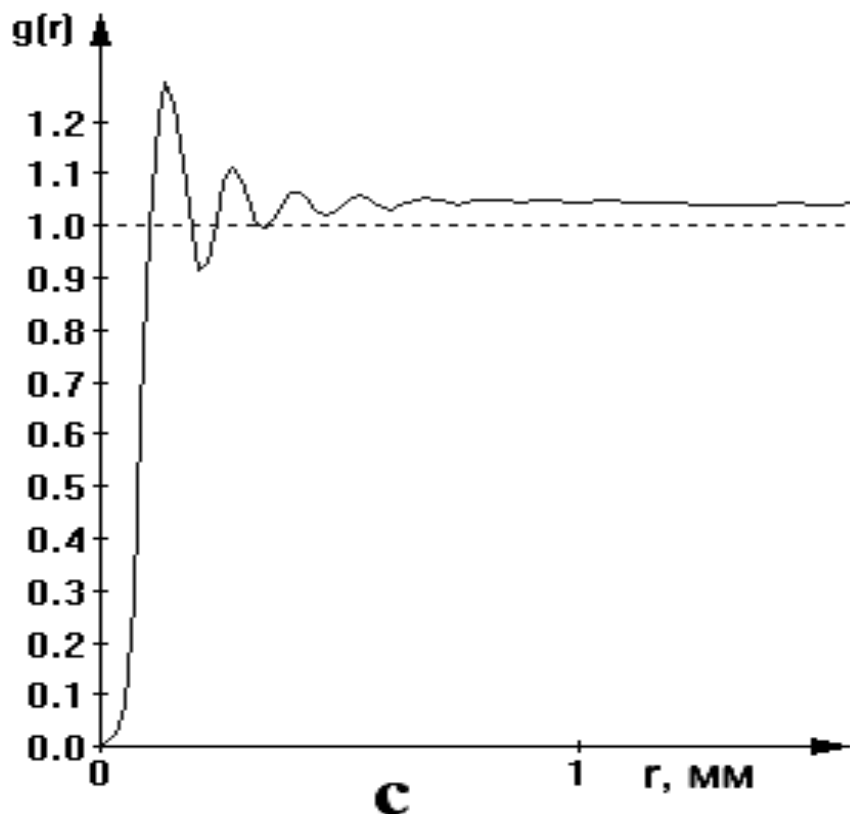


Рис. 5.14. Радіальна функція розподілу центрів часу

Тут, за аналогією з теорією рідкого стану [23], можна запровадити поняття координаційних сфер, що відповідають максимумам $g(r)$. Відповідні відстані також називають радіусами координаційних сфер. Як і в рідинах (рис. 5.13, b), радіальна функція розподілу осцилює з відстанню (рис. 5.14), що є свідченням взаємодії ближнього порядку. Осциляції поступово згасають, незначні відхилення від 1 при великих r виникають через крайові ефекти. Таким чином, результати дослідження порової структури методом радіальної функції розподілу свідчать на користь як моделі, що розглядається (рис. 5.7), так і квазірегулярного розташування структурних ансамблів. Додаткове підтвердження формування структурних ансамблів можна отримати методом аналізу геометричних характеристик заповнення ними поверхні, що відбивають просторовий розподіл.

Для довільної точки, яка належить системі, що вивчається, можна вказати область простору, всі точки якої ближче до цього центру, ніж до будь-якого іншого центру системи. Ця область називається областю (поліедром) Вороного [26]. У тривимірному просторі область Вороного будь-якого центру системи є опуклий багатогранник, у двовимірному – опуклий багатокутник. Багатогранники Вороного,

побудовані для кожної точки системи, породжують мозаїку багатогранників, що називається розбиттям Вороного.

Для досліджуваного набору точок можна уявити порожню кулю, яку можна переміщати, змінюючи її розмір так, щоб вона могла торкатися точок досліджуваної системи, але завжди залишалася порожньою. Для плоского випадку такою кулею буде коло, при цьому завжди можна знайти три точки (i, j, k) або чотири (i, j, k, l) точки для просторового випадку, що визначають вершини симплексу, трикутника або тетраедра, причому всередині описаної сфери немає інших точок досліджуваної системи. Такий тетраедр називається симплексом Делоне [26].

Для кожного центру досліджуваної системи визначаються свої геометричні сусіди двома способами: за допомогою граней багатогранника Вороного та за допомогою ребер симплексів Делоне. Ті, в свою чергу, визначають своїх сусідів тощо. Таким чином, стосовно координат центрів, розбиття Вороного-Делоне однозначно визначає сусідні і будує для кожного центру індивідуальні осередки (поліедри) Вороного (рис.5.15).

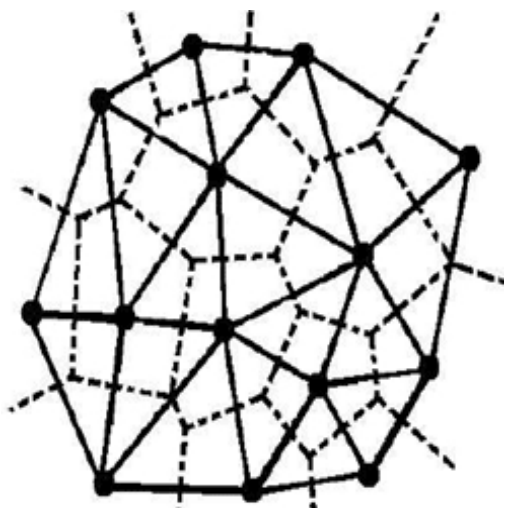


Рис. 5.15. Розбиття Вороного (пунктир) та Делоне (суцільна лінія) для набору вершин

багатокутниками та дослідити їх статистичні властивості.

Розбиття Вороного будувалося на основі центрів пір для різних зразків досліджуваного матеріалу, вивчалися його геометричні характеристики – розподілу багатокутників за площами та периметрами. Фрагмент розбиття для одного зразків показано на рис. 5.16, а відповідні розподіли за периметрами та площами на рис. 5.17.

Як методом порожньої кулі Делоне, так і за допомогою площин Вороного виявляється та ж сама система точок. Кожен симплекс (багатогранник мозаїки Делоне) відповідає певній вершині мозаїки Вороного, і, кожна вершина багатогранника Вороного співвідноситься з певним симплексом Делоне. Ці побудови називаються дуальними, і вони є у топологічному сенсі еквівалентними. На основі точкових розподілів вдається побудувати покриття площини препаратом

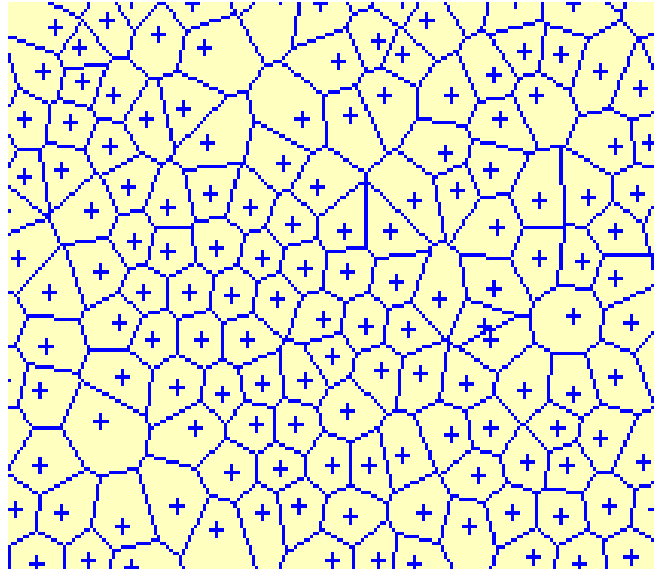


Рис. 5.16. Фрагмент розбиття Вороного одного з досліджуваних зразків

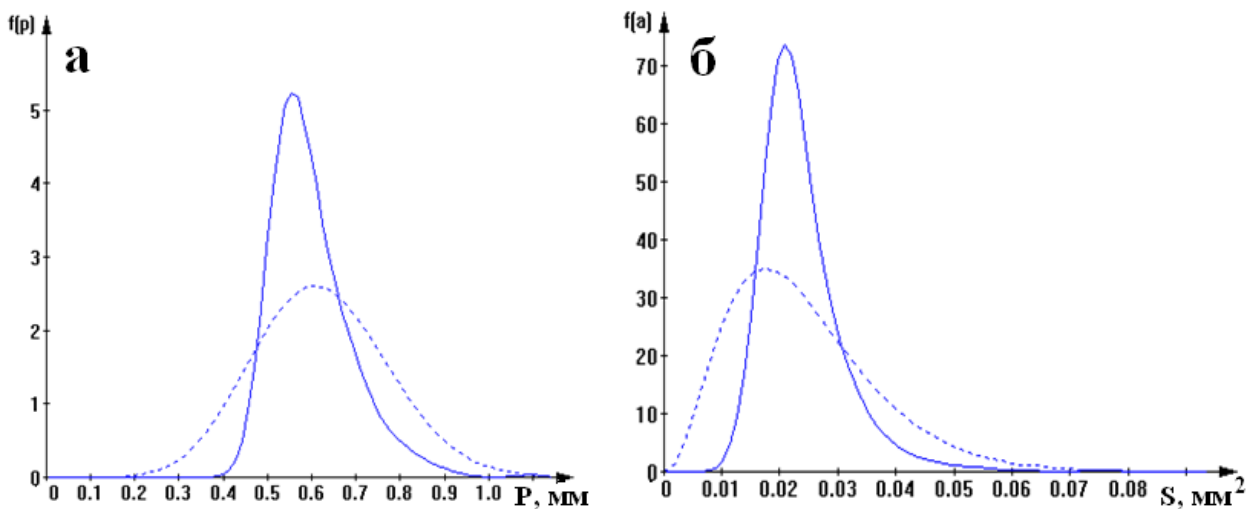


Рис. 5.17. Розбиття Вороного для порової структури досліджуваного композиту: а – розподіл багатокутників Вороного за периметрами; б – розподіл багатокутників Вороного за площею.

Пунктирна лінія – розподіл для випадкової системи точок

Розподіл площ і периметрів багатокутників Вороного якісно узгоджено, вони описують не випадкове, квазірегулярне розташування структурних одиниць, що відповідає гіпотезі про структурні ансамблі. Для інтерпретації загального характеру розбиття та його статистичних властивостей можна припустити, що кожен багатокутник Вороного приблизно визначає просторові області впливу пір і структуроутворюючих частинок. У багатьох випадках вони відіграватимуть роль елементів системи композитних матеріалів, що визначають динаміку та структуру інших елементів (розглянуті вище структурні детермінації (рис.5.12). Властивості та структура решти матеріалу у багатокутнику Вороного визначаються їх природою [27]. Вплив структуроутворюючих частинок та структурна детермінація яскраво

виявляються в системах з істотним переважанням прямих зв'язків. При взаємодії великих пір з матеріалом повної переваги прямих впливів немає – навколишній матеріал здатний впливати на геометричні характеристики пори, і, зокрема, її форму. В результаті дії сукупності причин (розчинення, перенесення та кристалізації гіпсового в'язучого; поверхневих ефектів взаємодії води з в'язучого тіста та наповнювача; процесів перенесення, зміни об'єму ділянок композиту, появи внутрішніх деформацій) пори деформуються і набувають неправильної форми (замість класичної сферичної), яку, проте, зручно апроксимувати еліпсоїдом [28]. На перерізах та сколах зразків матеріалу вони відображаються еліпсами. Досліджено локальну анізотропію порової структури – розподіл відносин великої та малої півосей апроксимуючих еліпсів для кожної пори на площині одного із зразків (рис. 5.18) та розподіл пір по кутах нахилу до горизонталі. У досліджуваного зразка відповідне співвідношення досить велике (див. рис. 5.18), що є однією із ознак анізотропної порової структури.

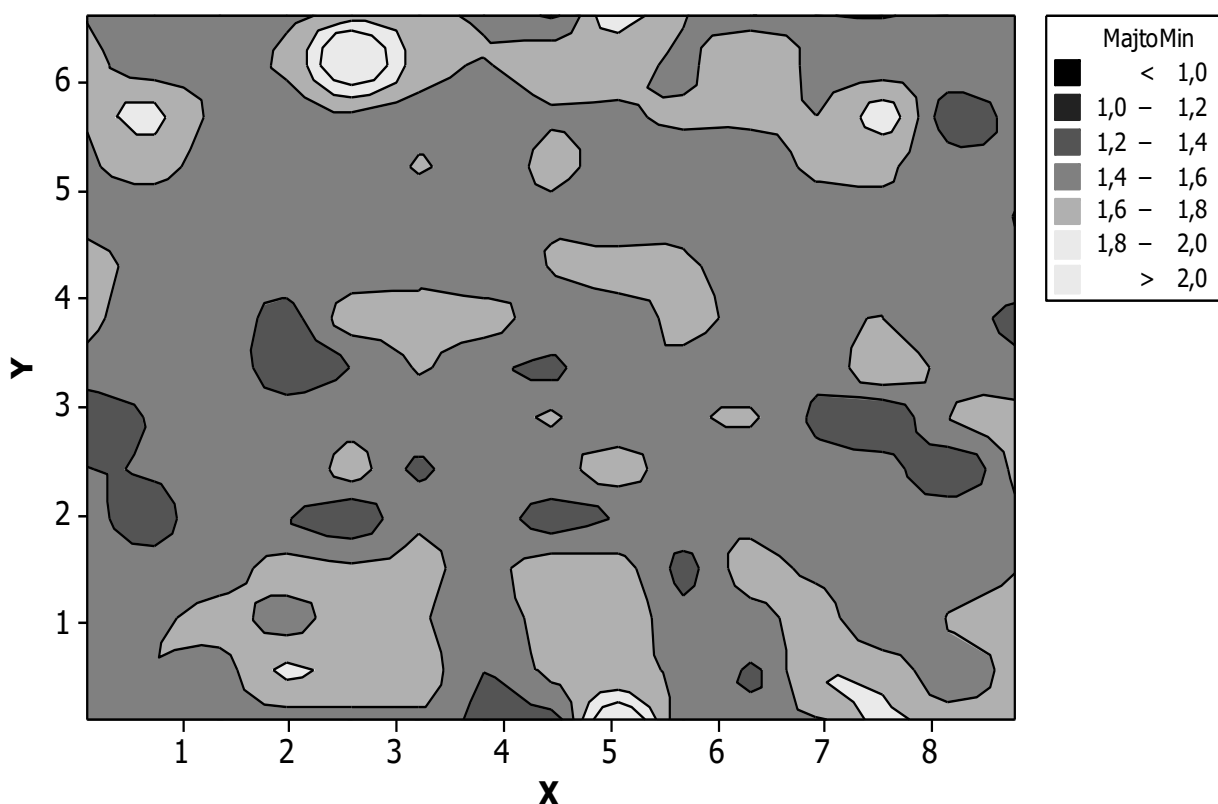


Рис. 5.18. Характеристики еліптичності пір (відношення півосей апроксимуючого еліпса, Maj to Min) у площині зразка

Другою ознакою анізотропії, що становить інтерес при проєктуванні теплоізоляційних матеріалів, є розподіл орієнтації пір щодо спрямування теплових потоків (рис. 5.19).

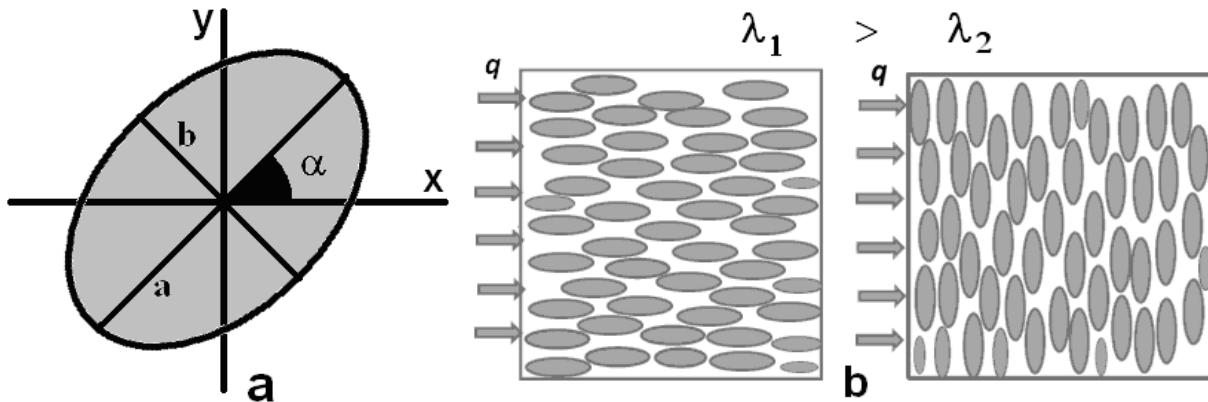


Рис. 5.19. Орієнтація пір (a) та її вплив на теплопровідність матеріалу (b)

Тепловий опір зразків матеріалу за інших рівних умов вищий у разі порової структури, ортогональній лініям усередненого теплового потоку, завдяки просторовій організації матеріалу міжпорових проміжків.

На підставі даних комп'ютерної мікроскопії побудована гістограма орієнтації пір, що спостерігається (рис. 5.20, a), а також вивчено просторовий розподіл кутів орієнтації (рис. 5.20, b). Дослідження такого розподілу здійснювалося сітковим методом 2-D інтерполяції [29].

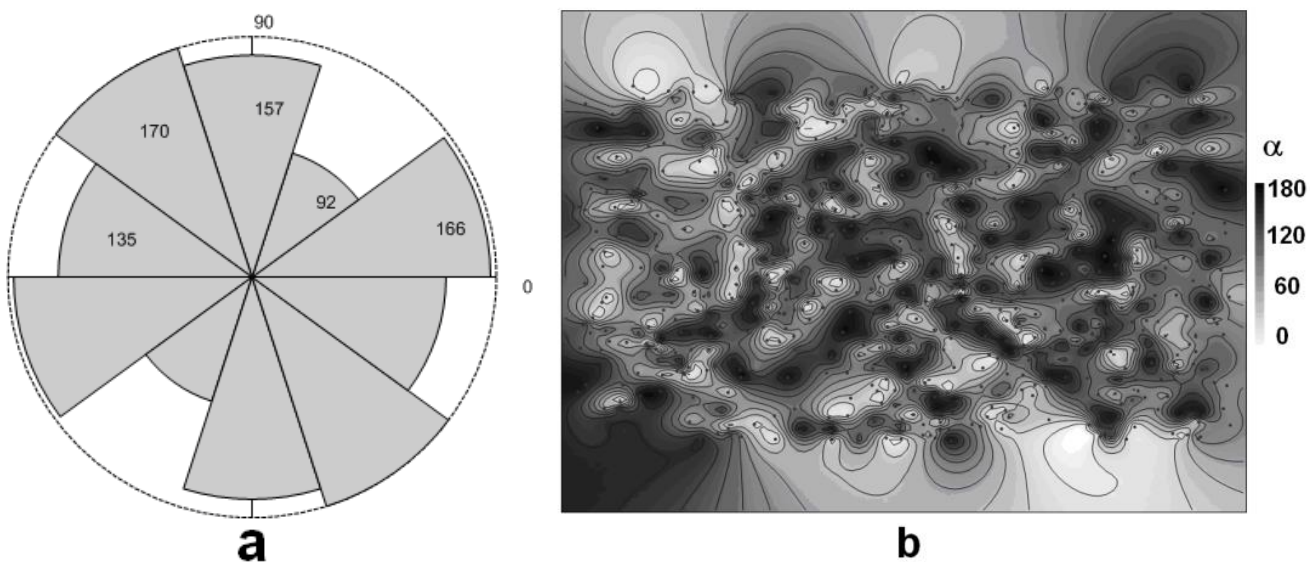


Рис. 5.20. Кількісні характеристики просторової орієнтації пор: a – гістограма розподілу пір за напрямками; b – просторовий розподіл кутів орієнтації

Візуально спостерігається угруповання сусідніх пір із подібною просторовою орієнтацією (затемнення на рис. 5.20, b), що є ще одним свідченням формування порових ансамблів. Процеси структуроутворення локального характеру викликають, очевидно, внутрішні деформації подібного характеру і напрямку, що надають відповідним порам однакову орієнтацію. Висока ступінь анізотропії, що відповідає суттєвим локальним деформаціям матеріалу, свідчить про інтенсивність структурно-механічних процесів. Ці явища можливі поблизу поверхні зразків і виробів, зерен крупного наповнювача, ділянок суттєвої контракції та розширення композиту. Утворення порової структури з характерною орієнтацією та анізотропією обумовлено складом та, значною мірою, технологічними факторами виготовлення виробів.

Основною розглянутою структурною особливістю, дослідженою кількома методами, є тенденція формування у матеріалі організованих взаємопроникних об'ємних одиниць – структурних ансамблів. Їхні параметри, такі, як радіуси координативних сфер, ступінь ущільнення периферичного матеріалу, розподіл за площами, суттєво залежать від рецептури композиту і, таким чином, можуть виступати в ролі «посередника» впливу рецептурно-технологічних факторів на експлуатаційні характеристики.

5.3.2 Еволюція уявлень про пористу структуру

Експлуатаційні характеристики теплоізоляційних матеріалів, такі як теплопровідність, адгезійна активність, міцність, звукоізолюючі властивості, істотно залежать не тільки від характеру частинок твердої фази, а й від їх розмірів та просторового розподілу. Великий вплив на структурні властивості твердої фази має характер пористості – структура порового простору [30], під якою розуміється число, розміри, характер розподілу пір і капілярів, що пронизують тіло матеріалу. За формою, характером розташування пори та капіляри поділяються на кілька груп:

- за формою поперечного перерізу: рівні, трубчасті, пляшкоподібні, клиноподібні, замкнуті, щілинні та їх комбінації;
- за протяжністю: прямі, звивисті, петлеподібні;
- за ступенем відкритості: відкриті (каналують), тупикові (відкриті з одного боку), умовно закриті (рис. 5.21).

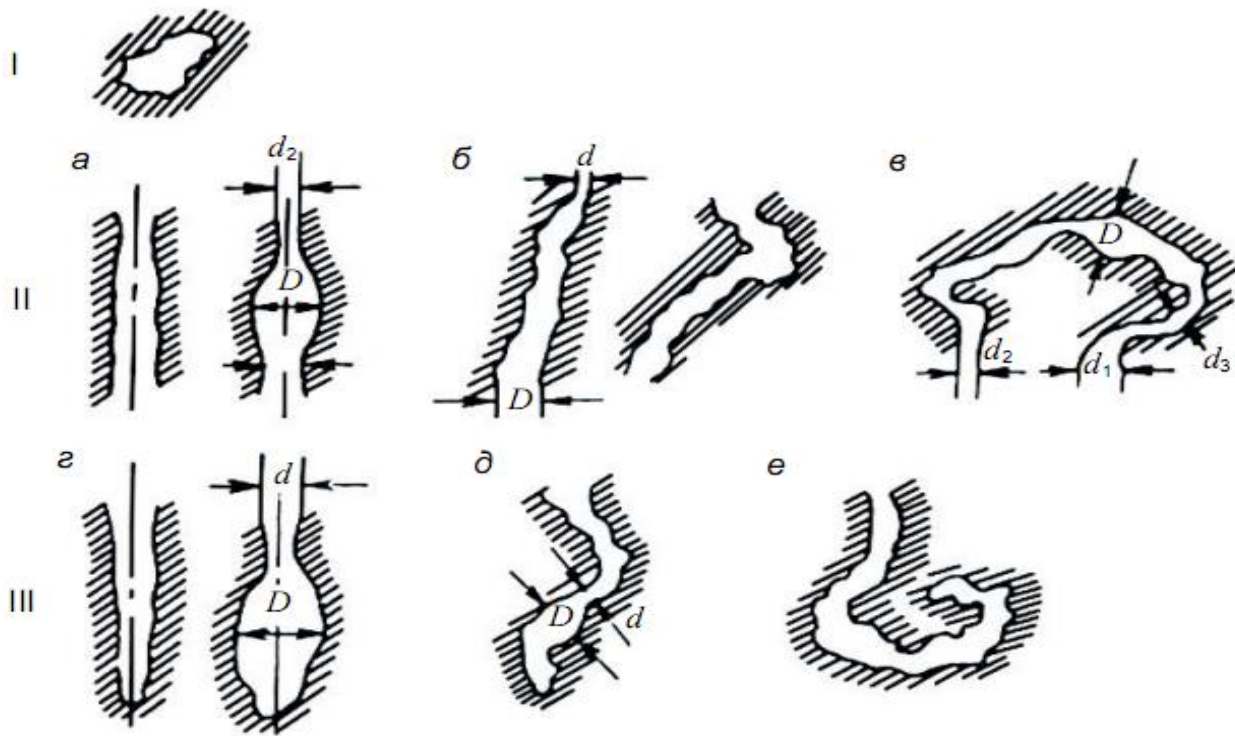


Рис. 5.21. Форми пор у матеріалах: I – закриті чи замкнуті; II – відкриті каналоутворюючі: а – прямі; б – червоутворюючі; в – петлеподібні; III – тупикові пори: г – прямі; д – червоподібні; е – петлеподібні; D, d, d₁, d₂, d₃ – змінні діаметри пор

При характеристиці пір виникає необхідність поділу їх за розмірами. Така класифікація може бути проведена декількома способами, а найбільш фізично обґрунтована - належить В.О. Ликову [31]. За відношенням до явища капілярної конденсації елементи капілярно-порової структури можуть бути розбиті на три типи (r – радіус відповідних елементів):

- 1) мікрокапіляри та мікропори – $r < 5 \cdot 10^{-9}$ м (5 нм);
- 2) перехідні пори – $5 \cdot 10^{-9} < r < 10^{-7}$ м (5–100 нм);
- 3) макрокапіляри та макропори – $r > 10^{-7}$ м (> 100 нм).

Внаслідок адсорбції пари води з повітря стінки капіляра покриваються шаром вологи товщиною близько 0,1 мк. Якщо радіус капіляра менший за цю величину, то капіляр може бути повністю заповнений рідиною в результаті сорбції її пари незалежно від того, є він закритим або він наскрізний.

Таким чином, мікрокапіляри з радіусами менше 0,1 мк можуть заповнюватися за рахунок сорбції парів із довкілля та утворення плівок на стінках. Макрокапіляри з радіусами більше 0,1 мк можуть бути заповнені рідиною лише за умови безпосереднього контакту з нею. Крім того, особливістю макрокапілярів є те, що вони

не тільки не сорбують вологу з вологого повітря, а навпаки, віддають вологу, що спочатку знаходилася в них, в атмосферу.

Для досліджень порової структури застосовуються методи, засновані на розсіянні електромагнітних хвиль, адсорбційні методи (адсорбція газів, парів води та органічних речовин), ртутний метод, водонасичення, електронну та оптичну мікроскопію [32].

Оскільки роздільна здатність використовуваного оптичного методу становить ~ 10 мкм, проводиться дослідження макропористої структури.

Крім радіусу або діаметру пір як характеристики структури порового простору можна використовувати об'єм пір, питому поверхню, розподіл за розмірами і площами. Для характеристики об'єму порового простору використовують інтегральні параметри: справжню (або повну) пористість, відкриту (або мниму) пористість, умовно замкнуту пористість.

Під істинною (повною) пористістю розуміють сумарний об'єм порового простору матеріалу, висушеного при температурі $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ у вакуумі при залишковому тиску $0,5$ мм ртутного столбу. Найбільш простим способом визначення істинної пористості є розрахунково-експериментальний метод Ле-Шательє, заснований на визначенні щільності висушеного матеріалу ρ_m і щільності $\rho_{\text{речовини}}$ (5.13):

$$p_n = \left(1 - \frac{\rho_m}{\rho_s} \right). \quad (5.13)$$

Цей класичний метод має деякі труднощі при його застосуванні до високонаповнених композитів і зіставлення з оптичною пористістю, що вивчається тут. Це зумовлено наступними причинами:

- 1) Густота матеріалів, що розглядаються, просторово флюктує, що пов'язано з нерівномірним розподілом в'язучого матеріалу та утворенням областей слабкої зв'язаності;
- 2) Густина матеріалів залежить від рецептури та методики;
- 3) Важко визначити апіорно густину речовини – адитивні схеми розрахунку працюють погано через велику протяжність внутрішніх границь розділу та приграничних шарів в'язучого, наповнювача та частинок добавок, що мають змінені фізико-хімічні та, зокрема, гідратаційні характеристики. Метод консолідації (пресування) принципово змінює структуру матеріалу, що утруднює отримання оцінок відповідних густин.

Структура об'єктів, що виявляються методами оптичної порометрії, може бути описана наступною теоретико-множинною формулою (5.14):

$$OP = MP \cup WBR \cup TC. \quad (5.14)$$

Таким чином, структуру оптичної пористості OP можна визначити як поєднання об'єктів макропорової структури MP , областей слабкої зв'язаності WBR та технологічних тріщин TC . Всі ці об'єкти мають активні по відношенню до експлуатаційних характеристик внутрішні межі розділу.

Слід зазначити структурно-механічну особливість областей слабкої зв'язаності. При отриманні сколу або зламу матеріалу зовнішній каркас, що містить велику частину в'язучого та полімерного сполучного руйнується, частинки наповнювача та добавок відокремлюються від зразка. При цьому утворюються каверні, які, як правило, мають малу глибину і легко виявляються оптичним методом. Виділення таких каверн із загальної структури оптичної пористості є окремим завданням, можливим способом вирішення якого є оптична денситометрія відповідних знімків, що дозволяє, зокрема, оцінити глибину пір і каверн. Оскільки структурно-механічна та фізична роль WCR у чомусь подібна до ролі пір, рішення розглянутої задачі представляє головним чином академічний інтерес.

5.3.3 Природа порової структури у висконаповнених теплоізоляційних композитах та засоби її дослідження

Пори та нещільності матеріалу виявляється можливим розділити за їх походженням [32, 33]:

1. Великі каверні та порожнечі, що утворилися при недостатньо досконалому укладанні жорстких та малопластичних сумішей.
2. Невеликі пори в матеріалах, що утворилися при перемішуванні та укладанні або при штучному залученні повітря за допомогою спеціальних добавок (газобетон, пінобетон, бетон з повітровтягуючими добавками).
3. Дрібні пори та капіляри, що виникають у міжзерновому просторі композитного в'язучого тіста внаслідок випаровування води.
4. Щілини та пухкі місця у верхній частині горизонтальних швів при укладанні масивів, що виникають внаслідок зовнішнього розшарування композитної суміші.
5. Нещільності під зернами великих частинок заповнювача, що виникають внаслідок внутрішнього розшарування в'язучого тісту.

6. Щілини та мікрощілини, що виникають у матеріалі при значному температурному або вологому градієнті.
7. Найтонші мікропори гідратованих оболонок зерен в'язучого, що виникають внаслідок явищ нерівномірної деформації при гідратації.

Досліджувані високонаповнені композити мають порову структуру з основними рисами груп 2, 3, 6, 7 зі специфічними варіаціями, характерними для класу розгляданих матеріалів, викликані наступними причинами:

1. Зерна наповнювача (наприклад, перліту в матеріалі, що досліджувався) є пухкою волокнистою структурою, що містить багато частично відкритих полостей. При приготуванні в'язучого композитного тіста відбувається значне залучення повітря, мікробульбашки повітря переходять із зернами перліту у в'язуче тісто, де і знаходяться у замкнутих осередках.
2. У меншій частині пір можлива коалесценція та контракція частинок матеріалу в прикграничних областях (один із можливих механізмів «зростання» пір).
3. Поблизу пори відбувається суттєва деформація матеріалу, що свідчить про активну роль пір.
4. Матеріал, що містить пори, утворює на початкових стадіях структуроутворення рухому систему. Структури оптичної пористості на етапах зниженої структурної в'язкості здатні до зсуву.

Незважаючи на специфіку, основні структурно-геометричні характеристики пір мають подібну природу в порівнянні з іншими матеріалами з урахуванням переважання пір повітрязалучення. Відповідні властивості пір, характерні в тому числі і для розгляданих зразків, та їх походження відображено в таб. 5.1.

Як зазначалося, формування високонаповнених пористих композитних матеріалів можна розглядати як просторово-часовий процес послідовного об'єднання внутрішньо однорідних структурних одиниць різних масштабних рівнів. На початкових етапах об'єднанню піддаються індивідуальні частки в'язучого, заповнювача та добавок з утворенням мікрокластерів, на наступних – формування мікроструктурних ансамблів та об'єднання дедалі більших структурних одиниць. Важливо розуміти, що такі процеси супроводжуються утворенням граничних областей із наступними властивостями: поблизу них структурну однорідність кожної з одиниць порушено, для областей макроскопічних масштабів ($10^{-2} - 10^{-1}$ мм²) підвищено концентрацію внутрішніх границь розділу та пір. Тут велика ймовірність утворення областей локальної напруги.

Таблиця 5.1

Види та розміри пір та причини їх виникнення

Види пір і нещільностей	Основні причини утворення нещільностей	Типові розміри	Ймовірний відсоток від об'єму матеріалу, %	Характер
Каверні	Погана усадка	1-50 мм	0-5	Відкриті
Повітряні природні	Неминуче залучення повітря при змішуванні та укладанні	0,1-5 мм	1-3	У більшості замкнуті
Повітряні пінобетону	Повітря, штучно введене з піною	0,1-5 мм	30-90	Ті саме
Повітряні газобетону	Штучно введений газ	0,01-1 мм	10-50	Ті саме
Повітряні від залученого повітря	Повітря, штучно введене з добавками	5-25 мк	3-10	Ті саме
Повітряно-водяні пори після випаровування	Випаровування слабо зв'язаної води	1-50 мк	10-15	Здебільшого відкриті
Пори та щілини горизонтальних швів	Пошарове розшаровування	1-50 мк	1-2	Ті саме
Те саме під зернами великого заповнювача та під арматурою	Міжзернове розшаровування	0,01-0,1 мк	0,1-1	Ті саме
Тріщини розриву: температурні	Різкий і значний температурний перепад	1-20 мм	0-1	Відкриті
Тріщини розриву: усадкові	Перепад вологості	1-5 мм	0-0,1	Ті саме

Таким чином, без елементів часткового руйнування в таких сферах не відбувається формування зв'язної структури матеріалу (рис.5.21).

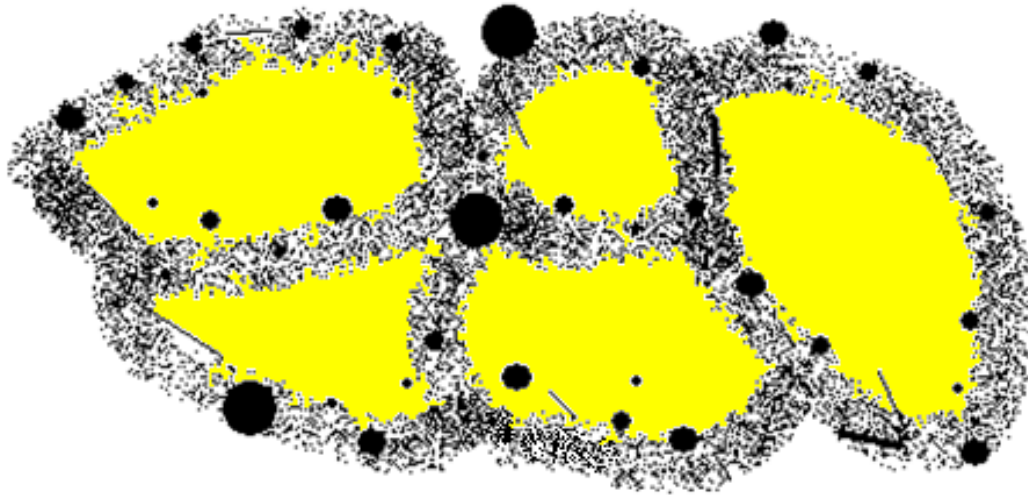


Рис. 5.21. Спрощена модель великомасштабної структури композиту
Граничні області затемнені

У досліджуваних матеріалах з високим залученням повітря граничні області мікроструктурного ансамблю задаються геометричним розташуванням пір і меж розділу, їх лінійними та поверхневими консте́ляціями [34] (рис. 3.22). Метод виявлення лінійних консте́ляцій полягає у пошуку кратного числа пір (3-10), що лежать приблизно на прямолінійному відрізку заданої довжини. У досліджуваному матеріалі відповідні відрізки утворюють ймовірні межі осередків.

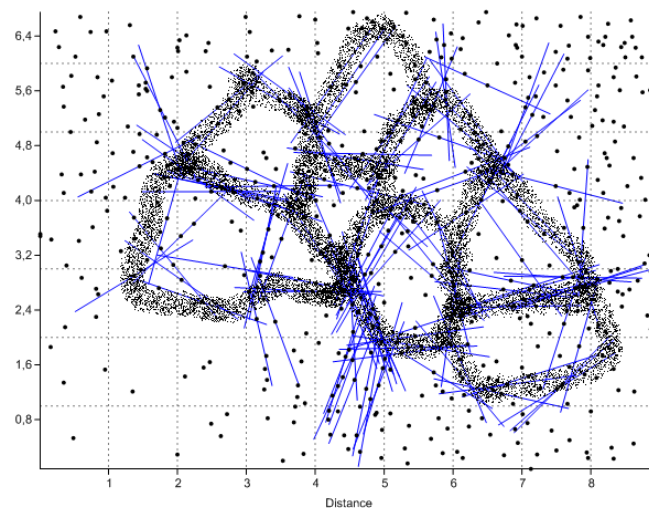


Рис. 5.22. Граничні консте́ляції центрів пор та структурні ансамблі матеріалу
(граничі виділені сірим)

Слід наголосити, що не порова структура безпосередньо, а властивості міжпорових проміжків визначають експлуатаційні характеристики – теплопровідність, міцність, адгезію, звукопроникність. Крім цього, із властивостями міжпорового матеріалу пов'язане утворення структури порового простору, відмінної від випадкової. Такі ефекти можуть бути інтерпретовані як явища самоорганізації.

У композитах ці явища, зокрема, можуть виявлятися в тенденціях до утворення розподілів частинок компонентів, а також пір і внутрішніх меж розділу в згоді із закономірностями, що відрізняються від випадкових, які задаються, наприклад, пуасонівськими або біноміальними законами. На кожному масштабованому рівні таке відхилення може бути двох видів (рис. 5.23): регулярність та агрегація.



Рис. 5.23. Характер розподілу точок на площині

Якщо між частинками переважають сили тяжіння, спостерігається утворення їх скупчень – кластерів. За протилежної тенденції відбувається утворення квазірегулярних структур у зв'язку з принципом максимального розштовхування. Такий розподіл легко отримати, надаючи рухомим частинкам заряд.

У разі порової структури прямої взаємодії між порами крім коалесценції та агрегування, зрозуміло, немає і відповідне формулювання слід розуміти умовно. Взаємодія пір даного виду здійснюється завдяки ефекту деформації матеріалу у приграничних областях міжпорових проміжків. Деформації такого виду добре видно при денсітометричному дослідженні окремих пір.

Мікроскопічне дослідження матеріалів дозволяє побудувати якісно-геометричну модель мікроструктурних ансамблів (рис. 5.24). Подальше статистичне дослідження результатів обробки зображення дають змогу уточнити її характеристики.

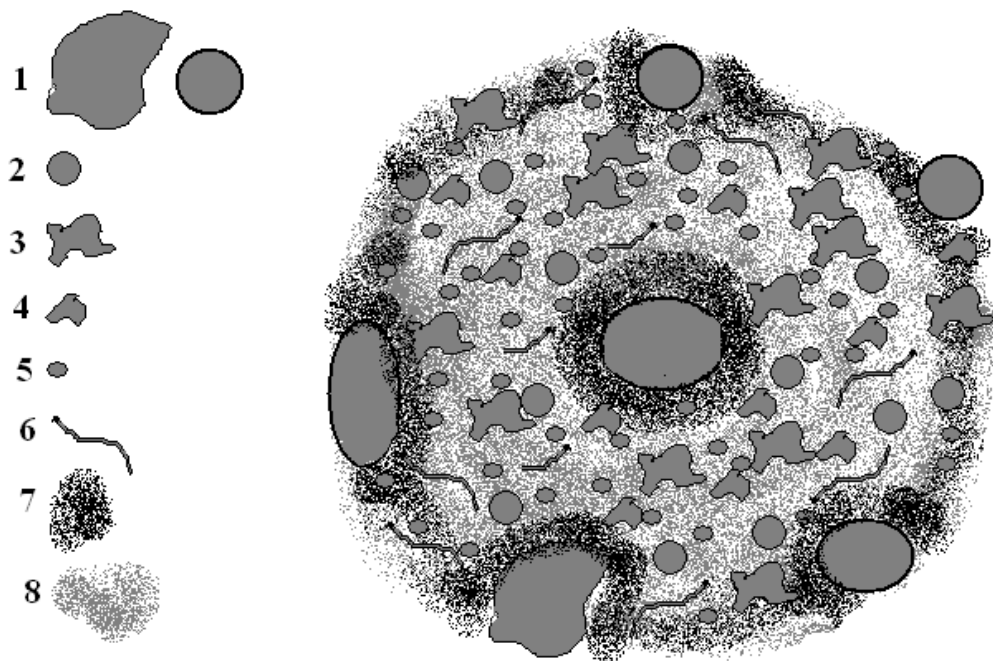


Рис. 5.24. Узагальнено модель мікроструктурного порового ансамблю: 1 – великі пори; 2 – пори середніх розмірів; 3 – області слабкої зв'язаності; 4 – пори складної форми; 5 – дрібні пори; 6 – внутрішні поверхні розділу; 7 – області високих локальних деформацій; 8 – області слабо зміненої структури матеріалу

Можливі два органічно взаємопов'язані уявлення про мікроструктурні ансамблі – моделі меж (рис. 5.21) та моделі пір (рис. 5.24). Остання модель є більш загальною і включає два основні ефекти – формуючу роль деформацій, мікротріщин та ефектів часткового руйнування вдоль умовних меж міжпорових проміжків (наприклад, вдоль найкоротшого шляху, що з'єднує пори, рис. 5.21, рис. 5.24) та вплив окремих віддалених великих пір на формування структури. Такі пори оточені розглянутими вище областями порушення структури матеріалу (7, рис. 5.24), що займають «мертвий об'єм», у якому розташування інших пір мало ймовірно. За зовнішніми межами «мертвого об'єму» слідує розмита перша координаційна сфера, в цій області багато пір різних розмірів і форм (2,4,5, рис. 5.24) та областей слабкої зв'язаності (4, рис. 5.24). Залежно від рецептурно-технологічних факторів відрізняється і рівень організації структури, на деяких зразках видно також і іншу координаційну сферу, наступну за локальним радіальним мінімумом ймовірності. При наближенні до зовнішніх меж мікроструктурного ансамблю зростає можливість появи ознак локальної деформації та частинного руйнування матеріалу (7, рис. 5.24).

Однією з правдоподібних геометричних моделей є фрактал «поровий всесвіт Фурньє» [34], рис. 5.25.

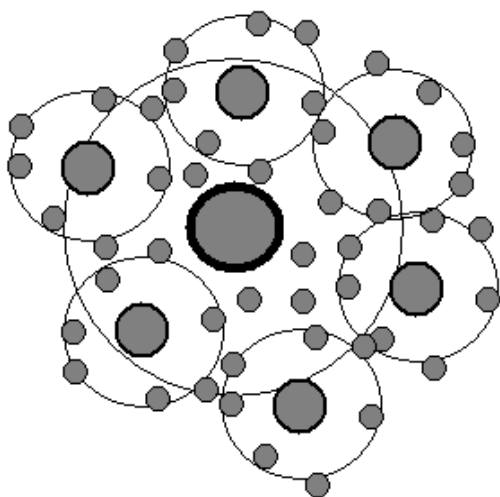


Рис. 5.25. Фрактальна модель порової структури – «поровий всесвіт Фурньє»

Тут центральна пора групує в області (першої) координаційної сфери пори середніх розмірів. Радіальний максимум густини пір (перша координаційна сфера) позначен колами. Кутовий розподіл таких пір може бути, наприклад, близький до випадкового. Навколо кожної центральної пори на їх координаційних сферах присутні дрібні пори. Наступні ітерації дозволяють поширити такий фрактал на кілька масштабних рівнів матеріалу.

Усі розглянуті якісно-геометричні моделі структури потребують подальшого вивчення, верифікації та уточнення. З цією метою можна використовувати статистичні методи.

5.3.4 Аналіз просторового розподілу пір методом профілю відновлення густини

Профіль відновлення густини є графіком просторової щільності точок залежно від відстані кожної з цих точок до всіх інших [20].

Розглянемо площину досліджуваного препарату, заповнену точковими об'єктами, у разі – центрами пор (рис.5.26). Метою дослідження просторової структури є вивчення статистичних характеристик розподілу точок на максимальній відстані r' від базисної. Базисні точки можуть розташовуватися всередині квадратної або прямокутної досліджуваної ділянки препарату крім крайової області шириною r' (штриховий прямокутник на рис.5.26).

Розглянемо базисну точку та серію концентричних кіл навколо неї, побудованих таким чином, щоб ширина кожного кільця і радіус найменшого кола були однакові. При випадковому розподілі середня щільність точок усередині та поза колами буде однакова. Візуальний розгляд більшості препаратів свідчить про відхилення розподілу точок від випадкового.

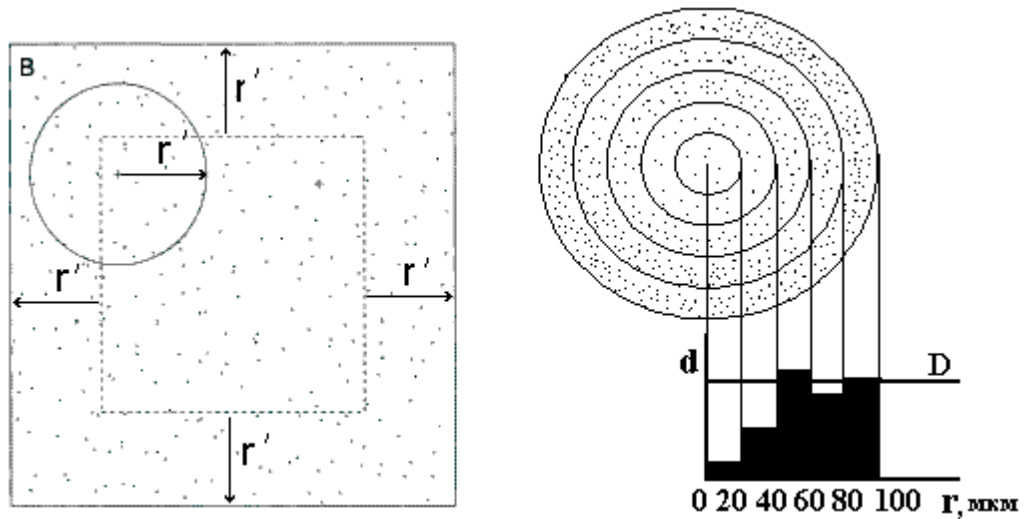


Рис. 5.26. До визначення профілю відновлення густини

Для подальшого розгляду введемо такі позначення:

A – площа внутрішньої області препарату, що містить базисні точки;

N – число точок в A ;

D – щільність точок в області, $D = \frac{N}{A}$;

i – індекс кілець, $i = 1, 2, 3, \dots$, а також номер біна у профілі відновлення щільності;

ΔA_i – площа i -го кільця

Δr – ширина кожного кільця та біна у профілі відновлення щільності;

n_i – експериментально визначена кількість точок у i -му кільці;

λ_i – очікуване число точок у кільці i в припущенні про їх випадковий (пуассонівський) розподіл;

d_i – міра щільності у профілі відновлення.

Площа i -го кільця визначається як (5.15):

$$\Delta A_i = \pi \Delta r^2 (2i - 1). \quad (5.15)$$

Очікуване число точок у кільцях – добуток очікуваного числа кожної з базисних точок на число таких точок N . Припускаючи випадковий розподіл точок у досліджуваній області, очікуване число точок у кільцях кожної базисної точки дорівнює (5.16):

$$\lambda_i = N D \Delta A_i. \quad (5.16)$$

Розглянемо величину d_i (5.17):

$$d_i = \frac{n_i}{N \Delta A_i}. \quad (5.17)$$

Для випадкового розподілу визначаємо (5.18):

$$d_{i,rand} = \frac{\lambda_i}{N \Delta A_i} = D \quad (5.18)$$

Слід зазначити, що D не залежить від номера біна у профілі. Відображення величини d_i (5.18) в залежності від номера кільця та відповідної відстані, розглянуте у вигляді гістограми, називається профілем відновлення густини.

Для початкових бінів розглянутої гістограми щільності d_i малі, що означає, зокрема, неможливість того, щоб відстань між центрами непроникних об'єктів дорівнювала нулю. Однак область зменшеної ймовірності суттєво ширша, що відповідає ефективному радіусу. Ефективний радіус кількісно відображає інтуїтивну ідею про «мертвий об'єм» навколо частки чи пори та про розміри порового ансамблю. При дослідженні профілю відновлення щільності привертає увагу значне зменшення щільності поблизу базисної точки. Це відповідає деякому об'єму у просторі навколо базисної точки, що вимірюється в числі точок на одиницю площі. Цей об'єм може бути обчислений в такий спосіб. Позначимо через ΔV_i об'єм «провалу» для кільця i V_e його загальний об'єм, отриманий підсумовуванням об'ємів кілець, що проводиться доти, поки щільність на кільці не перевищить середню щільність D . Об'єм провалу для деякого кільця дорівнює добутку площі i висоти (5.19):

$$\Delta V_i = \Delta A_i (D - d_i). \quad (5.19)$$

Підставляючи (5.17) та (5.18), знаходимо (5.20):

$$\Delta V_i = \frac{\lambda_i - n_i}{N}. \quad (5.20)$$

Розмір ефективного об'єму становить (5.21):

$$V_e = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^{until\ n_i > \lambda_i} (\lambda_i - n_i). \quad (5.21)$$

Величина ефективного радіуса може бути обчислена з наступних міркувань. Уявімо собі циліндр висотою D_i таким радіусом, що його об'єм дорівнює V_e . Звідси (5.22):

$$V_e = \pi r_e^2 D. \quad (5.22)$$

Таким чином, для ефективного радіусу отримуємо (5.23):

$$r_e = \sqrt{\frac{V_e}{\pi D}}. \quad (5.23)$$

Незважаючи на широке застосування поняття ефективного радіусу, слід враховувати, що його максимальне значення обмежене величиною щільності. Ця межа визначається щільною упаковкою набору точок з цим ефективним радіусом. Врахування цієї залежності призводить до безрозмірної величини, яка називається фактором упаковки, що змінюється від 0 (для випадкового розподілу) до 1 (для щільної гексагональної упаковки). Ця величина залежить від масштабу.

Максимальний радіус r_m , можливий для аналізованої щільності, визначається інтервалами максимально упакованого масиву з тією ж середньою щільністю D . Щільна плоска упаковка – гексагональна, площа на одну точку становить (5.24):

$$a = \sqrt{\frac{3}{4} r_m^2}. \quad (5.24)$$

Так як $D = 1/a$, отримуємо (5.25):

$$r_m^2 = \frac{\sqrt{4/3}}{D}. \quad (5.25)$$

Об'єм максимального зменшення точкової густини буде (5.26):

$$V_m = \pi r_m^2 D = \pi \sqrt{4/3}. \quad (5.26)$$

Фактор упаковки p дорівнюватиме (5.27):

$$p = \left(\frac{r_e}{r_m} \right)^2. \quad (5.27)$$

Ефективний радіус може змінюватися від 0 до r_m , фактор упаковки – від 0 до 1. Фактор упаковки також дорівнює відношенню об'єму «провалу», що спостерігається, до максимального об'єму (5.28):

$$\frac{V_e}{V_m} = \frac{\pi r_e^2 D}{\pi r_m^2 D} = \frac{r_e^2}{r_m^2} = p. \quad (5.28)$$

Приклад побудови профілю відновлення щільності, реалізований за допомогою програми РРА [37] наведено нижче на рис.5.27. Тут же вказано значення ефективного радіусу, фактора упаковки та деякі інші параметри.

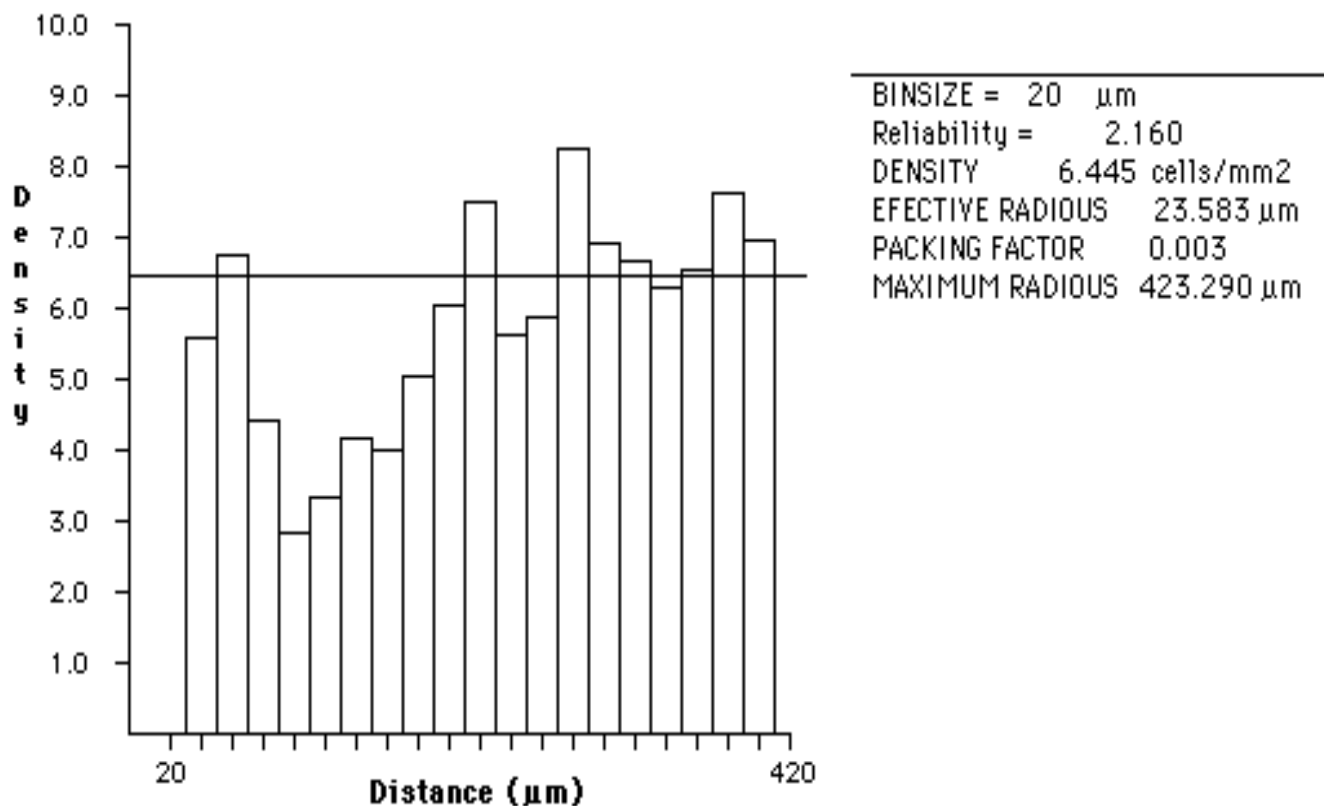


Рис. 5.27. Приклад побудови профілю відновлення щільності (для зразку 7)

Статистична обробка масиву міжцентрових відстаней дозволила побудувати профіль відновлення щільності для 18 зразків [34]. Ширина біна тут скрізь стала, рівна 20 мкм. Максимальна ширина кільця прийнята 200 мкм. Зручним виявляється провести поліноміальне згладжування даних та отримати графік, що відповідає відомим у теорії рідкого стану радіальним функціям розподілу (рис.5.28).

Розподіл, що спостерігається, зручно інтерпретувати виходячи з аналогії з будовою рідин і аморфних тіл. Для останніх, на відміну кристалів, спостерігаються широкі максимуми радіальної функції розподілу, відповідні координаційним сферам атомів і молекул чи іонів. Тут також виявляється можливим знайти координаційні сфери пір, що відповідають локальним максимумам отриманої функції. Такі максимуми, виражені по-різному у різних зразків, і припадають на 40-80 мкм. У більшості зразків (крім 4, 8, 11) кореляції зі зростанням відстані зменшуються і спостерігається переважно лише ближній порядок. Для невеликої групи згаданих вище зразків періодична складова зберігає амплітуду, що свідчить про ознаки наявності далекого порядку та квазікристалічного розподілу пір за об'ємом. Якісний розгляд виявлених характеристик просторової будови дозволяє говорити про добре виражені аналогії з системами статистичної фізики, теорією рідин та аморфних тіл.

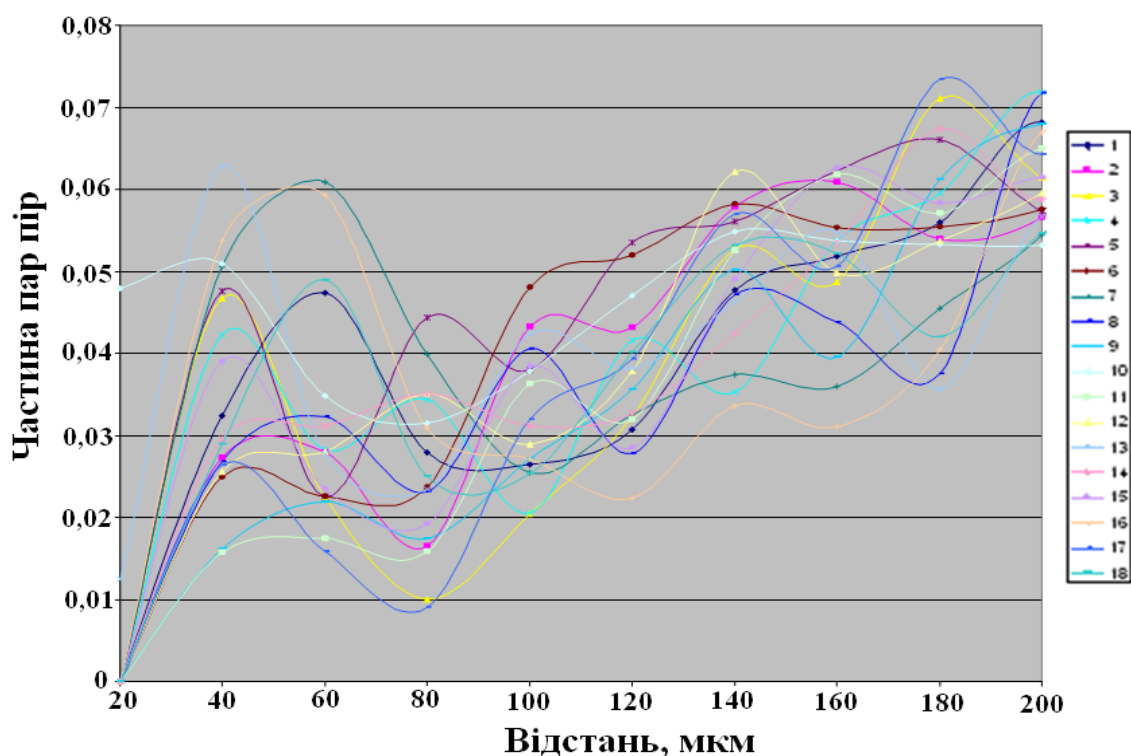


Рис. 5.28. Згладжений профіль відновлення щільності
для просторової структури пір 18 зразків

Залучення таких аналогій, доведених до кількісних відносин, є надзвичайно корисним для матеріалознавства. З іншого боку, появу періодичних структур можна трактувати як одну із ознак процесів самоорганізації. Для розглянутих вище трьох зразків матеріалу такі процеси виражені більшою мірою, ніж інших (де вони також мають місце, особливо у малих відстанях).

Розглянемо значення таких важливих структурних параметрів, як ефективні радіуси та фактори пакування. Ці параметри можуть бути обчислені наведеним вище способом, виходячи з профілю відновлення щільності (табл. 5.2).

Таблиця 5.2

Ефективні радіуси та фактори пакування порової системи

№	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
re	86,59	75,76	98,18	87,27	49,54	65,85	23,58	112,5	108,8	8,362	93,16	80,78	17,89	86,65	88,28	86,36	22,03	85,67
PF	0,061	0,078	0,093	0,074	0,036	0,067	0,003	0,099	0,108	0,002	0,109	0,077	0,003	0,07	0,071	0,089	0,003	0,061

Малі значення фактора упаковки свідчать про незначне відхилення просторового розподілу пір від випадкового пуассонівського. Значення ефективних радіусів, різне в різних випадках, оцінює розмір «мертвого простору» довкола.

Слід зазначити, що фактор упаковки і ефективний радіус – досить грубі характеристики структури, що слабо корелюють з розглянутими властивостями. Найбільш істотна кореляція з характеристиками міцності ($R^2 \approx 20\%$).

Наведені результати свідчать про ймовірнісну структурну організацію матеріалів, що має квазідискретний характер, в якій окремі структурні одиниці (ансамблі або кластери різного походження) об'єднані одна з одною у макроскопічну тривимірну мережеву структуру. Порова структура (самі пори та ущільнений навколишній матеріал) також має квазідискретний характер, що включає поровові ансамблі складної структурної організації. Міжансамблеві межі розділу грають двоїсту функцію у формуванні властивостей міцності і, зокрема, здатні ставати зародками тріщин.

Слід очікувати, що експлуатаційні властивості матеріалу пов'язані зі спостережуваною структурою оптичної пористості частково і опосередковано, оскільки різні характерні риси структурного ансамблю по-різному позначаються на таких важливих властивостях як міцність, теплопровідність, звукопроникність, адгезія та багато інших. З точки зору структурного аналізу мережі міжансамблевих меж розділу відіграють істотну роль у формуванні характеристик міцності. Сітка таких меж приблизно відповідає розбиттю Вороного всього об'єму композиційного матеріалу, побудованого на структуроутворюючих частинках або порах.

Слід зазначити існування двох видів ансамблів – структурного і функціонального. Останній може бути розглянутий як "зважений" структурний ансамбль, підструктури якого характеризуються різним вкладом ("вагою") у функціональні характеристики [34]. Для побудови функціонального ансамблю також можна використовувати метод статистичного моделювання.

5.3.5 Від структурних ансамблів до функціональних

Точніші регресійні моделі експлуатаційних властивостей вдається побудувати на основі статистичних характеристик основної інформативної частини профілю відновлення щільності. З цією метою була статистично досліджена просторова зона радіусу 200 мкм, що оточує кожну пору. Відповідну відстань було поділено на 10 бінів гістограми. Для кожного біна, виходячи з профілю відновлення щільності, визначалася частка пар пір, що знаходиться у відповідному діапазоні відстаней. Дані, отримані таким чином, представлені в таблиці 5.3. Тут, наприклад, d40 відповідає біну гістограми з відстанями 20 - 40 мкм.

Розподіл міжпорових відстаней

Номер зразка	d20	d40	d60	d80	d100	d120	d140	d160	d180	d200
1	0,0000	0,0324	0,0474	0,0280	0,0265	0,0307	0,0477	0,0519	0,0559	0,0682
2	0,0000	0,0273	0,0280	0,0165	0,0433	0,0431	0,0578	0,0609	0,0540	0,0565
3	0,0000	0,0467	0,0225	0,0101	0,0205	0,0323	0,0527	0,0487	0,0710	0,0615
4	0,0000	0,0422	0,0283	0,0345	0,0206	0,0416	0,0353	0,0538	0,0595	0,0718
5	0,0000	0,0476	0,0226	0,0444	0,0380	0,0535	0,0561	0,0622	0,0661	0,0573
6	0,0000	0,0250	0,0226	0,0237	0,0480	0,0519	0,0583	0,0553	0,0554	0,0575
7	0,0000	0,0506	0,0608	0,0399	0,0255	0,0325	0,0375	0,0360	0,0455	0,0544
8	0,0000	0,0268	0,0323	0,0231	0,0406	0,0278	0,0472	0,0437	0,0375	0,0717
9	0,0000	0,0162	0,0219	0,0174	0,0272	0,0357	0,0502	0,0395	0,0612	0,0680
10	0,0479	0,0509	0,0348	0,0315	0,0379	0,0470	0,0549	0,0538	0,0533	0,0532
11	0,0000	0,0158	0,0174	0,0159	0,0363	0,0320	0,0525	0,0618	0,0571	0,0649
12	0,0000	0,0256	0,0280	0,0351	0,0290	0,0379	0,0622	0,0498	0,0537	0,0595
13	0,0125	0,0628	0,0277	0,0235	0,0423	0,0383	0,0463	0,0549	0,0357	0,0566
14	0,0000	0,0296	0,0312	0,0351	0,0311	0,0327	0,0425	0,0535	0,0674	0,0587
15	0,0000	0,0390	0,0235	0,0192	0,0384	0,0285	0,0490	0,0625	0,0584	0,0615
16	0,0000	0,0538	0,0594	0,0309	0,0272	0,0223	0,0337	0,0311	0,0405	0,0669
17	0,0000	0,0264	0,0159	0,0091	0,0320	0,0394	0,0569	0,0506	0,0734	0,0642
18	0,0000	0,0290	0,0489	0,0250	0,0254	0,0401	0,0531	0,0521	0,0420	0,0547

Отримані вище дані піддавалися статистичному дослідженню – були побудовані регресійні залежності експлуатаційних якостей від розподілу міжпорових відстаней. Оскільки у первинному дослідженні інтерес представляв весь діапазон відстаней, розглядалися повні лінійні регресійні моделі без добору значних членів. Основні результати регресійного моделювання наведені нижче.

1. Густина Dc

Regression Analysis: Dc versus d20; d40; ...

The regression equation is

$$Dc = 1,34 - 0,391 d20 - 2,53 d40 - 1,34 d60 - 0,907 d80 - 2,39 d100 - 4,51 d120 - 2,20 d140 + 3,35 d160 + 0,194 d180 - 7,41 d200$$

$S = 0,02765$ $R\text{-Sq} = 90,3\%$ $R\text{-Sq}(\text{adj}) = 76,4\%$

Графік залежності «наявна-передбачена величина» наведено на рис.5.29

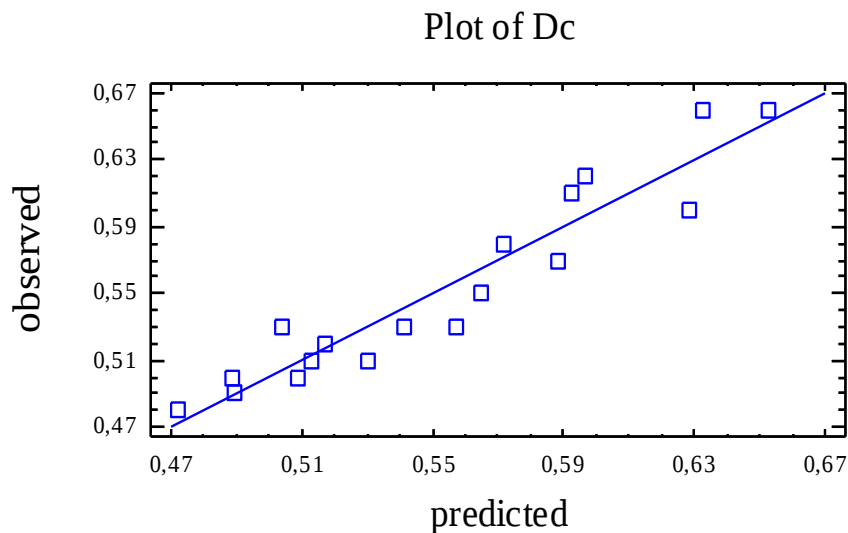


Рис. 5.29. Графік залежності «наявна-передбачена величина» для густини

2. Міцність на вигін Rb

Regression Analysis: Rb versus d20; d40; ...

The regression equation is

$$Rb = 2,69 - 5,39 d20 - 5,03 d40 - 4,65 d60 - 0,40 d80 - 8,60 d100 - 22,6 d120 \\ + 6,51 d140 + 7,52 d160 + 5,44 d180 - 24,6 d200$$

$S = 0,1335$ $R\text{-Sq} = 87,9\%$ $R\text{-Sq}(\text{adj}) = 70,6\%$

Графік залежності «наявна-передбачена величина» наведено на рис. 5.30

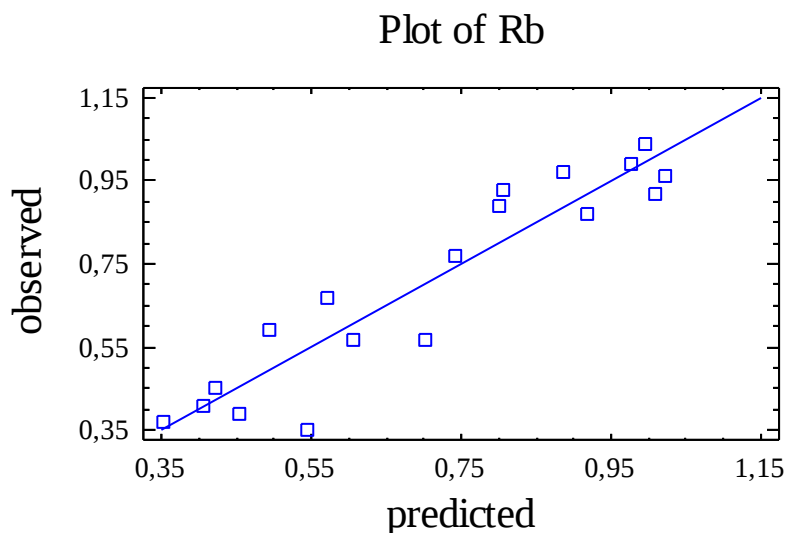


Рис. 5.30. Графік залежності «наявна-передбачена величина» для міцності на вигін

3. Міцність на стиск Rc

Regression Analysis: Rc versus d20; d40; ...

The regression equation is

$$R_c = 8,59 - 13,4 d_{20} - 16,0 d_{40} - 14,2 d_{60} - 14,4 d_{80} - 20,0 d_{100} - 46,8 d_{120} - 2,9 d_{140} + 20,2 d_{160} + 11,1 d_{180} - 76,2 d_{200}$$

$$S = 0,2921 \quad R\text{-Sq} = 91,1\% \quad R\text{-Sq}(\text{adj}) = 78,5\%$$

Графік залежності «наявна-передбачена величина» наведено на рис. 5.31

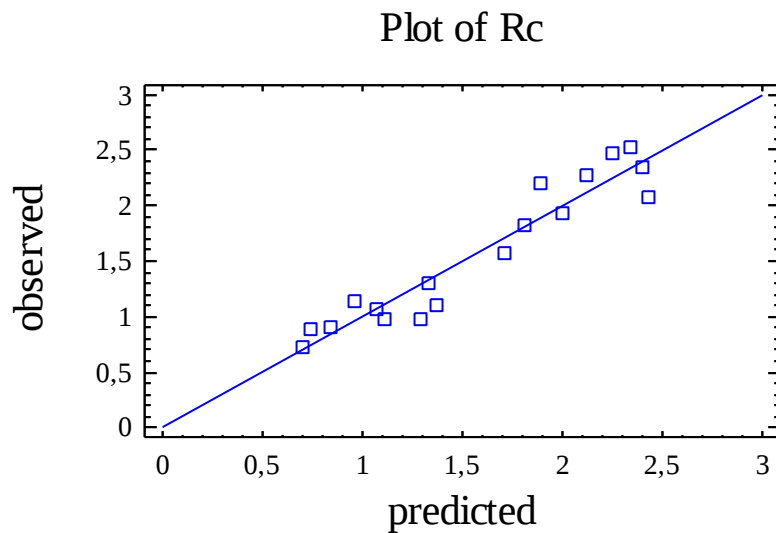


Рис. 5.31. Графік залежності «наявна-передбачена величина» для міцності на стиск

4. Теплопровідність λ

Regression Analysis: Lamb versus d20; d40; ...

The regression equation is

$$\text{Lamb} = 0,382 - 0,351 d_{20} - 0,956 d_{40} - 0,272 d_{60} - 0,074 d_{80} - 1,02 d_{100} - 0,981 d_{120} - 0,461 d_{140} + 0,725 d_{160} - 0,105 d_{180} - 2,58 d_{200}$$

$$S = 0,01021 \quad R\text{-Sq} = 86,6\% \quad R\text{-Sq}(\text{adj}) = 67,4\%$$

Графік залежності «наявна-передбачена величина» наведено на рис. 5.32

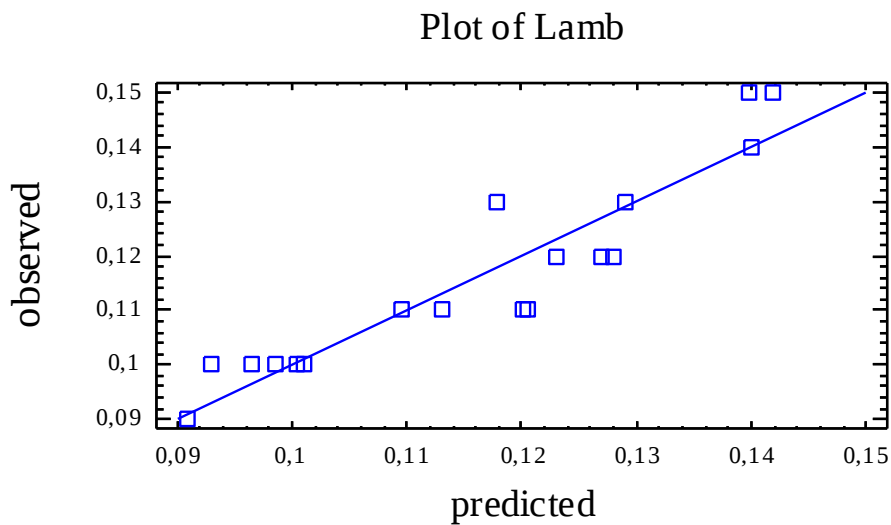


Рис. 5.32. Графік залежності «наявна-передбачена величина» для теплопровідності

5. Адгезійна міцність Radh

Regression Analysis: Adhesion versus d20; d40; ...

The regression equation is

$$\text{Adhesion} = 31,7 - 12,8 \text{ d20} - 32,5 \text{ d40} - 67,9 \text{ d60} - 76,0 \text{ d80} - 143 \text{ d100}$$

$$- 101 \text{ d120} + 5 \text{ d140} - 38,9 \text{ d160} + 22,0 \text{ d180} - 208 \text{ d200}$$

$$S = 2,330 \text{ R-Sq} = 60,9\% \text{ R-Sq(adj)} = 5,1\%$$

Графік залежності «наявна-передбачена величина» наведено на рис. 5.33

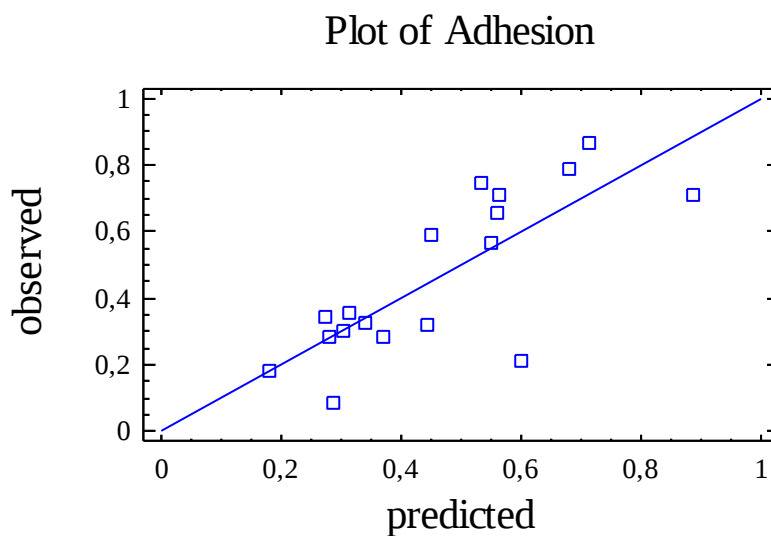


Рис. 5.33. Графік залежності «наявна-передбачена величина» для адгезійної міцності

6. Звукопроникність τ

Regression Analysis: Sound versus d20; d40; ...

The regression equation is

$$\text{Sound} = 1,22 + 0,88 \text{ d20} - 0,17 \text{ d40} - 2,71 \text{ d60} + 2,38 \text{ d80} + 0,14 \text{ d100}$$

$$- 7,07 \text{ d120} + 2,70 \text{ d140} - 4,10 \text{ d160} - 0,70 \text{ d180} - 5,84 \text{ d200}$$

$$S = 0,05524 \text{ R-Sq} = 66,4\% \text{ R-Sq(adj)} = 18,5\%$$

Графік залежності «наявно-передбачена величина» наведено на рис. 5.34

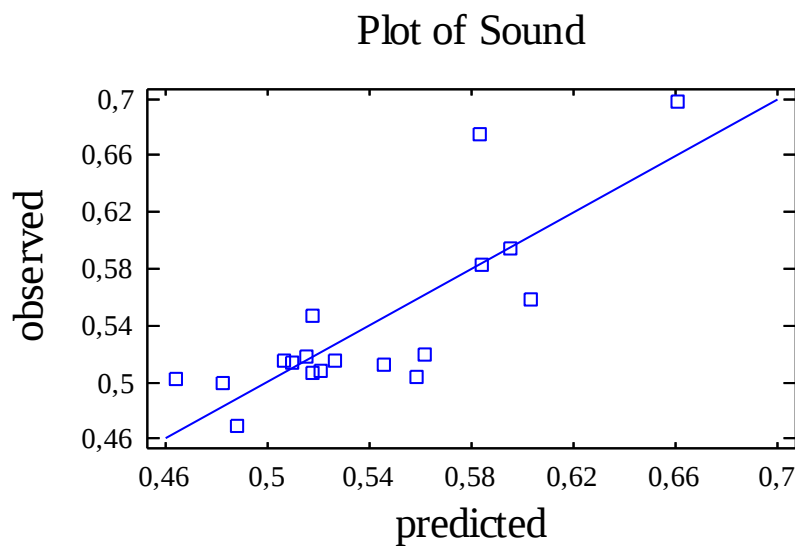


Рис. 5.34. Графік залежності «наявно-передбачена величина» для звукопроникності

Статистичні характеристики наведених регресійних моделей, такі як коефіцієнти детермінації R^2 вказують на істотний взаємозв'язок аналізованих структурних характеристик з експлуатаційними властивостями матеріалу. Такі залежності, особливо для щільності, теплопровідності та характеристик міцності, можливо використовувати як основу для експрес-методів контролю відповідних параметрів. Змістовну інтерпретацію та можливості до подальшого спрощення моделей за рахунок групування зручно розглянути виходячи з нормованих графіків зміни відповідних властивостей (рис. 5.35). Тут по абсцисі розглядаються відстані, відповідні серединам бінів гістограми розподілу, наприклад, 0,015 мм для d20.

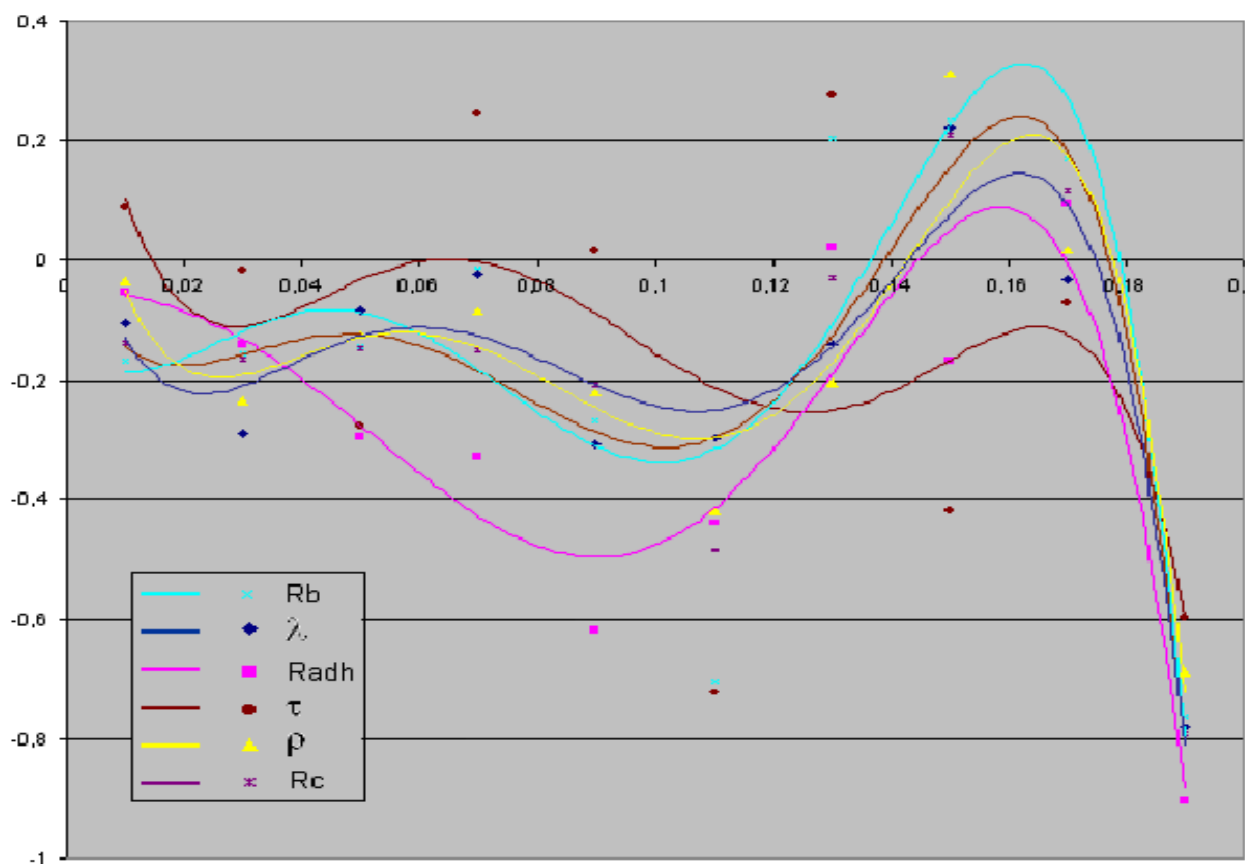


Рис. 5.35. Нормований графік залежності експлуатаційних характеристик від міжпорових відстаней

Наведена вище залежність має максимуми в областях 40-70 мкм (крім адгезії), 140-180 мкм та мінімуми в області 80-120 мкм. Ці інтервали зручно порівняти з ефективними радіусами та графіком профілю відновлення щільності. Всім розглянутим інтервалам приблизно відповідають координаційні сфери – перша (максимум), друга (мінімум), третя (максимум). Позитивне значення іншого максимуму приблизно відповідає удвічі ефективний радіус. Такий розподіл вкладів у властивості припускає наступну робочу гіпотезу [34] (рис.5.36).

У розглянутих матеріалах пори, розташовані в безпосередній близькості одна від одної, впливають на властивості відносно слабо і формують спільно з внутрішніми межами розділу і малими міжпоровими перегородками ядро структурного ансамблю, структурну складову в теоретико-системному сенсі. Тут пори діють колективно. На рівні другої координаційної сфери проявляється інтенсивна взаємодія в негативному аспекті, пов'язана з руйнуванням структури матеріал – великий вплив деформації сусідніх ділянок, з першої координаційної сфери в напрямку другої поширюються тріщини, формуються області низької щільності з великою концентрацією

внутрішніх меж розділу теплопровідність та звукопроникність.

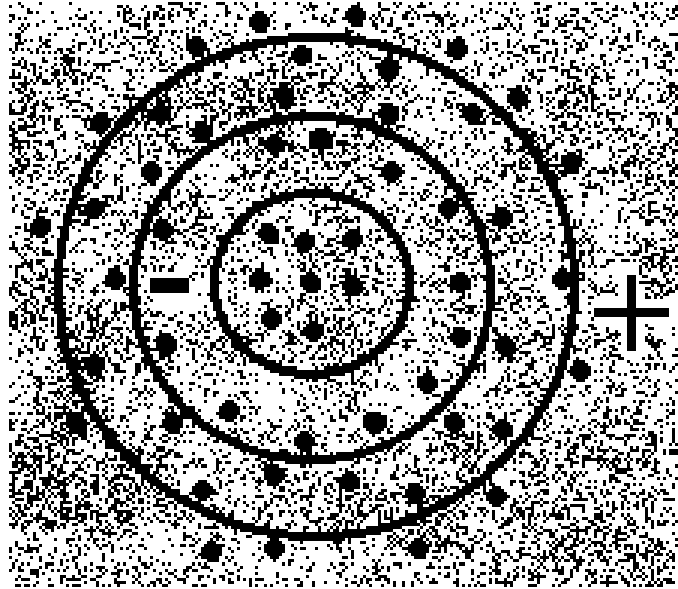


Рис. 5.36. До функціональної моделі структурного ансамблю

Третя координаційна сфера характеризується двома факторами – ослабленою взаємодією з ядром структурного ансамблю за рахунок віддаленості та екрануючою дією іншої координаційної сфери. Все це сприяє функціонально оптимальному розташуванню пір (функціонально-оптимальна упаковка) та виникненню позитивних кореляцій. Таким чином, крім розглянутої геометричної моделі структурного ансамблю для дослідженого матеріалу виявляється можливим запропонувати і функціональну модель, з центральним ядром і двома концентричними сферами впливу різних знаків. Такі закономірності становлять інтерес і для інших пористих матеріалів.

Таким чином, доволі різномірний теоретичний та експериментальний матеріал (дані мікроскопічного дослідження, тепловиділення матеріалів під час тверднення, статистичний аналіз просторового розподілу частинок та пір) дозволяють зробити наступні висновки. Структурі багатьох матеріалів притаманна ансамблева організація, яка поєднує у собі досить різномірні елементи структури матеріалу (це дещо відрізняє поняття ансамблю від спорідненого поняття кластеру). Ансамблева організація утворюється за механізмами структурної детермінанти, яка формується за рахунок дії структуроутворюючих частинок на матеріал у процесі його диференціації. Важливим частковим варіантом є зростання мікрокристалічних новоутворень від центральної частинки до периферії структурного ансамблю.

У багатьох пористих матеріалах реалізується ансамблева порова структура, що є концептуальним поєднанням теорії квазідискретної структури матеріалу (кластери або ансамблі частинок та міжкластерні межі розділу) з класичною теорією порової

структури. Для високопористих матеріалів запропоновані структурно-геометричні моделі порових ансамблів. Побудовані моделі відповідають ієрархічній будові композиційних матеріалів. Розроблені експериментальні методи аналізу порової структури за її зображеннями як сукупності безпосередньо пір, їх поверхонь та трансформованих шарів композиційного матеріалу навколо пір. З опорою на точкову апроксимацію визначено статистичні характеристики просторової порової структури, що дали можливість побудувати регресійні моделі властивостей матеріалу. Так, нормована залежність регресійних коефіцієнтів моделей більшості характеристик від міжпорових відстаней має максимуми в областях 40-70 мкм (крім адгезії), 140-180 мкм та мінімуми в області 80-120 мкм, що приблизно відповідає координаційним сферам пір.

Регресійні моделі функціонального ансамблю знаходять концептуальне пояснення. Зокрема, при аналізі міцності виділений структурний ансамбль має центральну активну частину (ядро), яка поєднує пори як активні структуроутворюючі об'єкти. З ядра на ближню периферію можуть розповсюджуватися зародки тріщин, багато з яких не поширюються далі віддаленої периферійної області. Відповідні закономірності розглядаються як досить універсальні, дійсні для схожих за структурою матеріалів.

Література до глави 5

1. Гергега А. Н., Выровой В.Н. Кластеры как структурообразующий фактор. . *Вісник ОДАБА*. 2006. №. 23. С. 27-33.
2. Рыбьев И.А. Строительные материалы на основе вяжущих веществ (искусственные строительные конгломераты) Учеб. пособие для вузов. М., Высш. школа, 1978. 312 с.
3. Колесников А.В., Керш В.Я., Карпенко В.О., Керш Д.В. Завершенность структурных ансамблей как фактор влияния на основные свойства теплоизоляционного материала. *Вісник ОДАБА*. 2014. № 56. С. 110-115.
4. Трофимченко В.Н., Мордовская О.С., Ханин С.И., Исследование агрегатов частиц грубомолотого мергеля и процесса их дезагрегации в сепараторе с устройством в виде многозаходных лент. *Вестник БГТУ им. В.Г. Шухова*. 2016. №12. С.114-119.
5. Гиббс Дж. В. Термодинамика. Статистическая механика. М.: Наука, 1982. 584 с.
6. Соломатов В.И., Бобрышев А.Н., Прошин А.П. Кластеры в структуре и технологии композиционных строительных материалов. *Изв. вузов: Строительство и арх.* 1983. № 4. С.56-61.
7. Довгань И.В., Колесников А.В., Семенова С.В. Методы описания процессов коагуляции и структурообразования в строительных вяжущих материалах, *Вісник ОДАБА*. 2010. №38. С. 224-230.
8. Левицкий Д.П., Дуков І.М., Семенова С.В., Колесников А.В. Феноменологічні моделі структуроутворення композиційних матеріалів. *Фізичні основи сучасних технологій в будівельній індустрії: тези доп V Всеукр. наук.-практ. конф. здобув. вищ. осв. та молод. вчених*. Одеса ОДАБА. 2023. С.9-14.
9. Waddington C.H. Canalization of development and the inheritance of acquired characters. *Nature*. 1942. Vol.150. P.563–565.
10. Колесников А.В., Семенова С.В., Маковецька О.О. Моделирование процесів структуроутворення композитів методами теорії катастроф. *Modern construction end architecture*. 2023. № 6. P. 90-98.
11. Томпсон Дж.М.Т. Неустойчивости и катастрофы в науке и технике: Пер. с англ. 1985. 256 с.
12. Колесников А.В., Керш В.Я. Структура энергосберегающих строительных композиционных материалов и ее отображение на графах когезии – адгезии. *Енергоефективні технології в міському будівництві та господарстві*. 2018. Одеса, ОДАБА. С. 57-61

13. Колмогоров А. Н. К статистической теории кристаллизации металлов. *Известия АН СССР. Серия «Математика»*. 1937. №3. С. 355–359.
14. Kersh V., Kolesnikov A., Hlytsov N., Foshch A. Determination of Transition Stages of Structure Formation by Experimental Data. *Key Engineering Materials*. 2020. № 864. P. 53-58.
15. Беленький В.З. Геометрико-вероятностные модели кристаллизации. Феноменологический подход. Москва: Наука, 1980. 88 с.
16. Ратинов В.Б., Забежинский Л.Я., Розенберг Т.И. К вопросу о теории твердения минеральных вяжущих веществ. *Сб. трудов НИИЖБ*. Москва: Промстройиздат. 1957. Вып.1. С. 3-34.
17. Колесников, А.В., Семенова, С.В., Казмирчук Н.В., Кириленко Г.А. Исследование отвердевания гипсовых композитов на основе уравнений Колмогорова. *Вісник ОДАБА*. 2020. №78. С.97-107.
18. Пащенко А.А. Теория цемента. Киев: Издательство «Будівельник».1991. 166 с.
19. Довгань И.В., Колесников А.В., Семенова С.В., Дмитренко М.П. Применение динамической теории информации для исследования структурообразования в строительных композитах. *Вісник ОДАБА*. 2017. №66. С.59-65.
20. Rodieck R. W. The density recovery profile: a method for the analysis of points in the plane applicable to retinal studies. *Vis Neurosci*. 1991. Vol. 6. P. 95–111.
21. Колесников А.В., Дмитренко М.П., Кириленко Г.А., Исследование некоторых системных механизмов формирования структурных ансамблей в строительных композитных материалах. *Вісник ОДАБА*. 2017. №67. С. 84-88.
22. Керш В.Я., Колесников А.В., Керш Д.В. Разработка рациональных утепляющих гипсоперлитовых составов. *Будівельні матеріали, вироби та санітарна техніка : науково – технічний збірник Державного підприємства «Український науково-дослідний інститут будівельних матеріалів та виробів (НДІБВМ)»*. 2014. Вип. № 52. С. 86–92.
23. Керш В.Я., Колесников А.В. Физико-химические основы рационального выбора компонентов теплоизоляционного материала. *Вісник ОДАБА*. 2013. № 50 (1). С. 125-130.
24. Kersh V., Kolesnikov A., Gedulyan S., Tverdokhleb S. Statistical characteristics of energy-saving composites' structure. *Meridian Ingineresc*. 2017. Vol. 4. P. 32-36.
25. Скрышевский А. Ф. Структурный анализ жидкостей и аморфных тел. М.: Высшая школа, 1980. 328 с.

26. Медведев Н.Н. Метод Вороного-Делоне в исследовании структуры некристаллических систем. Новосибирск: СО РАН, 2000. 214с.
27. Семенова С.В., Колесников А.В. Геометричні характеристики та фізична природа структур руйнування композиційних матеріалів. *Структуроутворення та руйнуванні композиційних будівельних матеріалів та конструкцій*: збірник тез. Одеса, 2024. С. 125-128.
28. Довгань И.В., Колесников А.В., Семенова С.В. Дмитренко М.П. Моделирование локальной анизотропии поровой структуры композитного материала. *Моделирование и оптимизация строительных композитов* : Материалы международного научно-технического семинара. Одесса, 2017. С.30-33
29. Довгань И.В., Колесников А. В., Семенова С. В., Дмитренко М. П., Кириленко Г. А. Статистическое исследование пространственной организации материалов методом квадратных сеток. *Вісник ОДАБА*. 2015. № 57. С. 152-158.
30. Дворкин Л.И., Дворкин О.Л. Строительные минеральные вяжущие материалы. М.: Инфра-Инженерия, 2011. 544 с.
31. Лыков А. В. Теория сушки. М.: Энергия, 1968. 471 с.
32. Плаченков Т. Г., Колосенцев С. Д. Порометрия. Л.: Химия, 1988. 175 с.
33. Дубинин М. М., Жук Г. С., Заверина Е. Д. Исследование пористой структуры твердых тел сорбционными методами. *Журнал физической химии*. 1957. Т. 3, № 7. С. 32-35.
34. Колесников А.В. Высоконаполненные гипсовые теплоизолирующие композиции : Специальность 05.23.05 - Строительные материалы и изделия. Диссертация на соискание научной степени к.т.н. Одесса : ОГАСА, 175с.

Наукове видання

**Колесников Андрій Валерійович,
Семенова Світлана Володимирівна,
Вировой Валерій Миколайович,
Керш Володимир Якович**

**МЕТОДИ ОБРОБКИ ЗОБРАЖЕНЬ
В ЗАДАЧАХ БУДІВЕЛЬНОГО МАТЕРІАЛОЗНАВСТВА**

Монографія

Підписано до друку 30.12.2024 р.
Формат 60×84/16 Папір офісний Гарнітура Times
Цифровий друк. Ум.-друк. арк. 11,625.
Наклад 50 прим. Зам. №25-11К

Видавець і виготовлювач:
Одеська державна академія будівництва та архітектури
Свідоцтво ДК № 4515 від 01.04.2013 р.
Україна, 65029, м. Одеса, вул. Дідріхсона, 4.
тел.: (048) 729-85-34, e-mail: rio@odaba.edu.ua

Надруковано в авторській редакції з готового оригінал-макету
в редакційно-видавничому відділі ОДАБА