

УДК 691:536.2

## ЭМПИРИЧЕСКИЙ И ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ ПОДХОДЫ К ПОСТРОЕНИЮ ЗАВИСИМОСТЕЙ ДЛЯ РАСЧЕТА КОЭФФИЦИЕНТА СОПРОТИВЛЕНИЯ ДИФфуЗИИ ПОРИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ

**В. И. Никитин<sup>1</sup>, С. К. Никитин<sup>2</sup>**

<sup>1</sup> Д. т. н., профессор, профессор кафедры теоретической и прикладной механики, УО «Брестский государственный технический университет», Брест, Беларусь, e-mail: nik\_ol40@mail.ru

<sup>2</sup> Инженер-программист кафедры интеллектуальных информационных технологий, УО «Брестский государственный технический университет», Брест, Беларусь, e-mail: sniki65@gmail.com

### Реферат

С помощью геометрической модели пористого материала показано, что коэффициент сопротивления диффузии  $\mu$  этой модели зависит только от объемной концентрации проводника диффундирующих частиц и его геометрии. Отмечаются причины, по которым существующие методы измерения коэффициента  $\mu$  могут давать систематическую ошибку. Были рассмотрены опытные данные четырех выборок малого объема  $n$  различных авторов в которых, коэффициент  $\mu$  измерялся методом электропроводности. На основе опытных данных одной из выборок, содержащей результаты измерений  $n = 11$  пар коэффициента  $\mu$  и открытой пористости  $P$  для песчаника были рассмотрены особенности эмпирического подхода к построению формул для расчета коэффициента  $\mu$ . При аппроксимации этих данных были использованы зависимости линейного, логарифмического и степенного видов. Коэффициенты  $b_0$  и  $b_1$  линейной зависимости определялись методом наименьших квадратов (МНК). Этим же методом находились коэффициенты логарифмической и степенной зависимостей после их приведения к линейному виду (линеаризации). Рассмотрены процедуры проверки допущений МНК. Оказалось, что полученные эмпирические формулы не удовлетворяют физической сущности неизвестной зависимости  $\mu=f(P)$  на границах диапазона  $P$ . Поэтому были построены полуэмпирические формулы, коэффициенты которых находились геометрическим путем с использованием граничных условий и средних значений, характеризующих центр выборки. Аналогичным образом были проанализированы остальные выборки. Однако полуэмпирические формулы (как и эмпирические) основанные на различных выборках дают существенно различные результаты при одинаковых значениях пористости. Недостатки эмпирического подхода к построению расчетных формул преодолевались путем использования теоретического подхода, реализованного с помощью методов теории обобщенной проводимости в сочетании с геометрическим моделированием структуры материала. При этом структура материала рассматривалась как изотропная бинарная система, состоящая из диэлектрика (твердого скелета) и проводника диффундирующих частиц. Благодаря теоретическому подходу дана оценка систематической ошибки измерения коэффициента  $\mu$  при использовании метода электропроводности.

**Ключевые слова:** капиллярно-пористый материал, коэффициент сопротивления диффузии, аппроксимация опытных данных, теория проводимости.

### EMPIRICAL AND THEORETICAL APPROACHES TO THE CONSTRUCTION OF DEPENDENCIES FOR CALCULATING THE DIFFUSION RESISTANCE COEFFICIENT OF POROUS MATERIALS

**V. I. Nikitin, S. K. Nikitin**

#### Abstract

Using a geometrical model of a porous material, it has been shown that the diffusion resistance coefficient  $\mu$  of this model depends only on the volume concentration of the conductor of the diffusing particles and its geometry. The reasons are noted for which the existing methods of measuring the coefficient  $\mu$  may yield a systematic error. Based on data from four samples in which the coefficient  $\mu$  was measured by the electrical conductivity method, the features of constructing empirical and semi-empirical formulas for calculating the coefficient  $\mu$  as a function of the measured porosity are considered. The advantages of semi-empirical formulas, which take into account the physical nature of the phenomenon, over empirical ones are shown. However, semi-empirical formulas (as well as empirical ones) based on different samples give significantly different results for the same porosity values. The shortcomings of the empirical approach to constructing computational formulas were overcome by using a theoretical approach implemented by means of the methods of the theory of generalized conductivity in combination with geometric modeling of the material structure. In this case, the structure of the material was considered as an isotropic binary system consisting of a dielectric (solid skeleton) and a conductor of diffusing particles. An estimate is given of the systematic error in measuring the coefficient  $\mu$  when using the electrical conductivity method.

**Keywords:** capillary-porous material, diffusion resistance coefficient, approximation of experimental data, conductivity theory.

#### Введение

Результаты многочисленных натуральных исследований [1–4 и др.] показывают, что влажосодержание капиллярно-пористых материалов ограждающих конструкций эксплуатируемых зданий может в разы превышать проектные значения. Это приводит к снижению теплозащитных свойств ограждающих конструкций и другим негативным последствиям. Поэтому при проектировании зданий следует прогнозировать влажностное состояние материалов наружных ограждений. Для получения необходимых данных целесообразен вычислительный эксперимент с использованием компьютерных программ, реализующих математические модели, описывающие сложные, обычно одномерные процессы взаимного переноса тепла и влаги. Один из примеров использования

такого подхода к расчету нестационарных температурно-влажностных полей в газосиликатной стеновой панели здания рассмотрен в [3].

Точность вычислительного эксперимента во многом зависит от принимаемых значений многочисленных физических и структурных показателей, характеризующих пористые материалы с точки зрения переноса вещества и энергии. Одним из таких показателей является так называемый коэффициент сопротивления диффузии  $\mu$ . Согласно О. Кришеру, (цитируется по [5, с. 55]) и Европейской норме [6], при диффузии водяного пара в пористом материале этот коэффициент показывает, во сколько раз диффузионное сопротивление слоя материала больше диффузионного сопротивления слоя неподвижного воздуха при одинаковой толщине и температуре этих слоев.

Определить коэффициент  $\mu$  можно с помощью многочисленных эмпирических и полуэмпирических формул построенных с использованием опытных данных, которые, как правило, получены двумя методами [7–9].

Один из этих методов основан на определении паропроницаемости материала  $\delta_p$  и воздуха  $\delta_o$  при стационарном процессе молекулярной диффузии водяного пара. Отношение  $\delta_o/\delta_p$  даст значение коэффициента сопротивления  $\mu$ , который сильно зависит от относительной влажности воздуха  $\varphi$ . По данным работы [5, с. 57] для образцов строительных материалов различной пористости (бетоны, строительные растворы, глиняные кирпичи) с уменьшением относительной влажности воздуха  $\varphi$  с 65 % до 40 % при одинаковой температуре 20 °С коэффициент сопротивления  $\mu$  возрастает в 1,34–2,66 раз. Это соотношение тем больше, тем меньше пористость. Основным недостатком этого метода считается очень большая длительность измерения  $\delta_p$  [8–10]. В зависимости от вида материала и размеров образца, время наступления стационарного режима диффузии пара в образце может изменяться от 50 до 100 суток [10, с. 199]. Отмечается очень большой размах измерений [5].

В другом методе с помощью специального оборудования [8, 9, 11] измеряется удельная электропроводность пористого материала  $\sigma_e$ , насыщенного жидким электролитом, и самого электролита  $\sigma_o$ . При этом твердый скелет материала рассматривается в качестве диэлектрика. В качестве электролитов используются водные растворы некоторых солей, кислот и щелочей с высокой степенью диссоциации близкой к единице. Отношение  $\sigma_o/\sigma_e$  даст значение коэффициента сопротивления  $\mu$  при ионной проводимости. Иногда его называют электрообразующим коэффициентом  $F$  (electrical formation factor) [12, 13]. Как и Карман (Carman) [7], первый способ измерения коэффициента сопротивления будем называть методом диффузии, а второй – методом электропроводности.

Бесспорно, значение коэффициента сопротивления диффузии зависит от относительного объема открытого порового пространства материала (пористости  $P$ ) и его геометрии. Обоснуем характер этой зависимости, используя модель пористого материала в виде элементарного кубического объема  $V = L^3$ , пронизанного извилистым поровым каналом постоянного поперечного сечения  $S$  и длиной  $l > L$ . Извилистость канала будем определять общепринятым отношением  $\tau = l/L$  [7, 14, 15]. Поскольку объем порового канала  $V_p = S \cdot l$ , то пористость принятой модели материала равна:  $P = V_p/V = S \cdot l/L^3$ . Согласно теории обобщенной проводимости [16, 17] по аналогии с термическим, электрическим и другими сопротивлениями диффузионное сопротивление рассматриваемого порового канала определяется по формуле  $R = l/(k \cdot S)$ , где  $k$  – коэффициент проводимости. Если поровый канал заполнен паровоздушной смесью, то  $k = \delta_o$ . При насыщении этого же канала электролитом  $k = \sigma_o$ . Если элементарный объем  $V = L^3$  заполнен только проводником, то имеем сопротивление самого проводника  $R_o = l/(k \cdot L^2)$ . Отношение  $R/R_o$  даст значение коэффициента сопротивления  $\mu$ . После несложных преобразований приходим к зависимости, связывающей три структурных параметра

$$\mu = \tau^2/P, \quad (1)$$

где  $\tau^2$ , как и в [7, 14], будем называть коэффициентом извилистости, который обычно определяется после измерения  $\mu$  и  $P$ .

Соотношение вида (1) приведено в многочисленных публикациях, например [7–9, 13, 14]. Из вывода формулы (1) следует, что в рамках принятых допущений коэффициент сопротивления  $\mu$  зависит только от объемной концентрации проводника ( $P$ ) и его геометрии ( $\tau^2$ ) и можно говорить о равенстве коэффициентов сопротивлений, найденных по первому и второму методам измерений. В работе [7] также предполагается такое равенство. Однако, согласно работам [6, 18, 19], следует учитывать, что с повышением сорбционного увлажнения пор материала наряду с молекулярной диффузией водяного пара имеет место перенос влаги в жидкой фазе. В результате, как свидетельствуют опытные данные работ [5, 14] и расчеты по теоретическим зависимостям работы [19], может оказаться, что в некоторых случаях найденный коэффициент паропроницаемости материала  $\delta_p$  превышает коэффициент паропроницаемости воздуха

$\delta_o$  и, следовательно, коэффициент сопротивления диффузии  $\mu$  не превышает единицу. Такой случай наступает тогда, когда сорбционное влажосодержание пор достигает граничного (критического) значения [18, 20], при котором происходит переход от изолированных включений жидкости к непрерывным и начинает действовать механизм капиллярного переноса. Следует отметить, что при измерении коэффициента сопротивления методом электропроводности не удается полностью заполнить открытое поровое пространство электролитом даже в вакууме (образуются замкнутые газовые включения) и вместо пористости  $P$  имеет место объемная концентрация проводника  $m < P$ . Тем не менее, соотношение  $\mu \leq 1$  с большой вероятностью не будет соблюдаться. В силу упомянутых обстоятельств, приводящих к систематическим ошибкам, говорить о равенстве результатов измерений коэффициента  $\mu$  по первому и второму методам измерений, чаще всего, не совсем корректно. Представляется, что при экспериментальном определении значения коэффициента сопротивления диффузии целесообразно использовать метод электропроводности.

Анализ опытных данных о взаимосвязанных соотношениях (1) геометрических параметров  $\mu$  или  $\tau^2$  представленных в работах [7–10, 12, 13] показывает, что значения коэффициента сопротивления диффузии могут существенно отличаться даже для одних и тех же материалов. В этих же работах приведены многочисленные эмпирические и полуэмпирические формулы, аппроксимирующие зависимость  $\mu$  или  $\tau^2$  от пористости рассмотренных материалов. Результаты расчетов коэффициента сопротивления диффузии по этим формулам при одинаковых значениях пористости могут отличаться в разы. В такой ситуации выбор обобщенной зависимости необходимой для расчета коэффициента  $\mu$  при проведении вычислительных экспериментов является проблематичным. Представляется, что построение такой зависимости возможно на основе теоретического подхода, позволяющего изучать явления, которые нельзя воспроизвести при эмпирическом подходе.

В данной работе рассмотрены взаимосвязанные эмпирический и теоретический подходы к построению аппроксимаций  $\mu = f(P)$  для неизвестной зависимости  $\mu = f(P)$ . Особенности эмпирического подхода были продемонстрированы с использованием данных четырех выборок малого объема [7, 9, 12], в которых значения коэффициента сопротивления  $\mu$  определялись методом электропроводности. По данным каждой выборки были получены эмпирические и полуэмпирические формулы для расчета коэффициента  $\mu$ . Для последующих расчетов рекомендовались полуэмпирические формулы, которые с точки зрения физической сущности зависимости  $\mu = f(P)$  и экстраполяционных возможностей значительно превосходили эмпирические формулы. Как и ожидалось расчеты по полуэмпирическим формулам показали, что значения коэффициента  $\mu$  найденные по разным формулам при одинаковой пористости существенно отличаются. Теоретический подход был реализован с помощью методов теории обобщенной проводимости в сочетании с геометрическим моделированием структуры материала. При выборе такого подхода к решению задач мы опирались на мнения ряда исследователей, в частности [16, 17, 20–23], о том, что теория обобщенной проводимости является достаточно надежным и универсальным инструментом для построения моделей переноса тепла и массы. В результате были получены формулы для расчета коэффициента  $\mu$  пористых сред, когда открытое поровое пространство заполнено жидким проводником (недостижимая в физическом опыте двухкомпонентная система), и когда оно заполнено проводником до критического уровня, при котором образуются замкнутые газовые включения, являющиеся диэлектриком (реальная трехкомпонентная система). Дана оценка систематической ошибки измерения  $\mu$  методом электропроводности, связанной с наличием замкнутых газовых включений. Поэтому при расчете коэффициента  $\mu$  рекомендуется использовать формулы, полученные для двухкомпонентной системы.

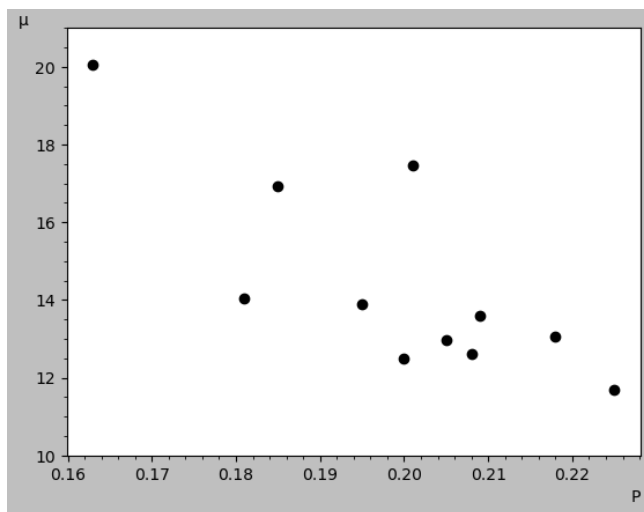
#### Особенности эмпирического подхода к построению формул для расчета коэффициента сопротивления диффузии

Очевидно, что на точность предсказания опытных данных с помощью аппроксимирующей зависимости, построенной по этим данным, влияет ее математическое выражение. Рассмотрим решение задачи

выбора математического выражения, которое с точки зрения интерполяции и экстраполяции удовлетворительно аппроксимирует неизвестную зависимость коэффициента сопротивления диффузии  $\mu$  от открытой пористости материала  $P$  на основе опытных данных (выборки) работы [7, с. 52–53]. При этом рассматривались образцы песчаника, имеющие однородную структуру пор. В таблице 1 приведены результаты измерений  $n = 11$  пар  $\mu$  и  $P$  для песчаника, а на рисунке 1 показана их графическая интерпретация (поле корреляций).

**Таблица 1** – Измеренные значения пористости  $P$  и коэффициента сопротивления  $\mu$  для песчаника

$P$	$\mu$
0,200	12,50
0,225	11,69
0,218	13,07
0,163	20,06
0,181	14,03
0,195	13,90
0,205	12,98
0,185	16,92
0,201	17,46
0,209	13,59
0,208	12,60



**Рисунок 1** – Поле корреляции, характеризующее связь между коэффициентом сопротивления  $\mu$  и пористостью  $P$  песчаника

Статистическими оценками этих данных являются: выборочные средние  $\bar{\mu} = 14,436$  и  $\bar{P} = 0,1991$ ; дисперсии относительно этих средних  $s_{\mu}^2 = 6,676$  и  $s_P^2 = 3,091 \cdot 10^{-3}$  со степенью свободы  $\nu = n - 1 = 10$  и выборочный коэффициент ковариации  $cov(\mu, P) = \frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (\mu_i - \bar{\mu})(P_i - \bar{P}) = -3,54785 \cdot 10^{-2}$ .

По виду поля корреляций, представленному на рисунке 1, можно качественно судить о наличии отрицательной корреляции между величинами  $\mu$  и  $P$ . Выборочный коэффициент корреляции, измеряющий степень тесноты линейной статистической связи между  $\mu$  и  $P$ , равен  $\hat{r} = cov(\mu, P) / \sqrt{s_{\mu}^2 \cdot s_P^2} = -0,781$ . Его абсолютное значение  $|\hat{r}|$  при обычно принимаемом в инженерных исследованиях уровне значимости  $\alpha = 0,05$  (доверительная вероятность  $0,95 = 1 - \alpha$ ) превышает критическое значение  $r_{\alpha, n-2} = r_{0,05,9} = 0,602$  [24,

25] и, следовательно, выборочный коэффициент корреляции статистически значим.

Несомненно, ошибки измерения пористости  $P$  пренебрежимо малы по сравнению с ошибками измерения показателя  $\mu$ . В таком случае рекомендуется анализировать регрессионную зависимость случайной величины  $\mu$  от неслучайной переменной  $P$  [24]. Регрессионный анализ начинается с выбора вида (типа, класса) функций, в рамках которого предполагается вести поиск подходящей аппроксимации для неизвестной функции регрессии. Так, если опираться только на результаты упомянутого корреляционного анализа, то в качестве допустимого решения можно использовать линейную функцию

$$\hat{\mu} = b_0 + b_1 P. \tag{2}$$

При выборе зависимости, претендующей на весь возможный диапазон пористости ( $0 < P < 1$ ) принципиально важно опираться на физическую (содержательную) сущность искомой зависимости. Исходя из формулы (1), которая отражает физику явления, представляется, что искомая зависимость будет иметь вертикальную асимптоту  $\lim_{P \rightarrow 0} \mu(P) = +\infty$  и проходить через точку ( $P = 1, \mu = 1$ ). Линейная зависимость (2) может проходить через указанную точку, но не имеет асимптоты. Зато при использовании зависимостей, например, логарифмического

$$\hat{\mu} = b_0 + b_1 \ln P \tag{3}$$

или степенного

$$\hat{\mu} = b_0 + P^{b_1} \tag{4}$$

видов можно удовлетворить указанным условиям.

Определение неизвестных значений коэффициентов (параметров)  $b_0$  и  $b_1$  линейной аппроксимации (2) обычно выполняется с помощью метода наименьших квадратов (МНК), при котором найденные значения коэффициентов минимизируют сумму квадратов остатков  $e_i = \mu_i - \hat{\mu}_i (i = 1, 2, \dots, n)$ , где  $\mu_i$  и  $\hat{\mu}_i$  – экспериментальное и вычисленное по формуле (2) значения показателя  $\mu$  в  $i$ -том опыте. При этом соблюдается условие симметрии остатков  $\sum_{i=1}^n e_i = 0$ . Кроме того, постулируется, что в статистически обследованном диапазоне пористости остатки имеют нормальное распределение с однородными дисперсиями. Чтобы использовать процедуру МНК для определения коэффициентов  $b_0$  и  $b_1$  зависимостей (3) и (4) они путем соответствующих преобразований приводились к линейному виду (линеаризовались).

Для зависимости (2) были найдены МНК-оценки коэффициентов парной линейной регрессии  $b_1 = cov(\mu, P) / s_P^2 = -114,78$  и  $b_0 = \bar{\mu} - b_1 \bar{P} = 37,277$ , которые по критерию Стьюдента при уровне значимости  $\alpha = 0,05$  и  $n - 2 = 9$  степенях свободы являются статистически значимыми. Из соотношения для  $b_0$  следует, что между коэффициентами  $b_0$  и  $b_1$  существует корреляционная зависимость.

Итак, по данным выборки построена эмпирическая линейная зависимость

$$\hat{\mu} = 37,277 - 114,78 P (0,163 \leq P \leq 0,225), \tag{5}$$

которая проходит через точку  $(\bar{P}, \bar{\mu})$  и является формальной аппроксимацией для неизвестной функции регрессии.

Для оценки эффективности линейной регрессии (5) была определена остаточная дисперсия  $s_e^2 = \frac{1}{n-2} \sum_{i=1}^n e_i^2 = 2,894$ , имеющая  $\nu_2 = n - 2 = 9$  степеней свободы и характеризующая рассеяние опытных данных относительно линии регрессии, и выборочный критерий Фишера  $F = s_{\mu}^2 / s_e^2 = 2,307$ , который показывает во сколько раз рассеяние  $s_{\mu}^2$  относительно среднего  $\bar{\mu}$  превышает рассеяние  $s_e^2$  относительно линии регрессии (5). Полученное значение  $F$  сравнивается с табличным  $F_{\alpha, \nu_1, \nu_2}$  для выбранного уровня значимости  $\alpha$  и чисел степеней свободы  $\nu_1$  и  $\nu_2$ . Имеем табличные значения  $F$ -критерия  $F_{0,05;10,9} = 3,14$  и  $F_{0,10;10,9} = 2,42$ . Видим, что выборочный  $F$ -критерий не превышает табличного даже при уровне значимости  $\alpha = 0,10$ , и с точки зрения интерполяции говорить об эффективности уравнения регрессии (5) не приходится. Кроме того, его нельзя использовать с целью экстраполяции, так как уже при пористости  $P \geq 0,316$  вычисленный показатель  $\hat{\mu} \leq 1$ .

Исходя из физической сущности линейная зависимость (2) должна проходить не только через условный центр выборки ( $\bar{P} = 0,1991; \bar{\mu} = 14,436$ ), но и точку ( $P = 1, \mu = 1$ ). Тогда из геометрических соображений находим коэффициент  $b_1 = -(\bar{\mu} - 1)/(1 - \bar{P}) = -16,77$  и коэффициент  $b_0 = \bar{\mu} - b_1\bar{P} = 17,77$ . В результате приходим к следующей полуэмпирической линейной зависимости

$$\hat{\mu} = 17,77 - 16,77P \quad (0 < P < 1), \quad (6)$$

которая делает возможной экстраполяцию. Однако в этом случае остаточная дисперсия  $s_e^2 = 6,193$  приблизилась к дисперсии относительно среднего  $s_{\mu}^2$  и качество интерполяции ухудшилось. Таким образом, как формальная (5), так и неформальная (6) аппроксимация не дали желаемых результатов.

Обратимся к зависимости логарифмического вида (3), которая с помощью преобразования  $P' = \ln P$  приводится к линейному виду  $\mu = b_0 + b_1P'$ . Для этой линеаризованной зависимости были найдены МНК-оценки коэффициентов:  $b_0 = -21,749$  и  $b_1 = -22,37$ , при которых не была нарушена симметрия остатков ( $\sum_{i=1}^n e_i = 0$ ). В результате имеем эмпирическую зависимость логарифмического вида

$$\hat{\mu} = -21,749 - 22,37 \ln P \quad (0,163 \leq P \leq 0,225). \quad (7)$$

Для этой зависимости была определена дисперсия  $s_e^2 = 2,795$  и критерий Фишера  $F = s_{\mu}^2/s_e^2 = 2,388$ , который при уровне значимости  $\alpha = 0,10$  не превышает табличного  $F_{0,10;10,9} = 2,42$ . Следовательно, эмпирическую формулу (7) нельзя признать эффективной даже для целей интерполяции. Не годится она и для решения экстраполяционных задач, так как при  $P \geq 0,362$  коэффициент  $\hat{\mu} \leq 1$  и условие ( $P = 1, \mu = 1$ ) не выполняется.

Возможность экстраполяции можно обеспечить, если линеаризованная зависимость будет иметь такие значения коэффициентов  $b_0$  и  $b_1$ , при которых она проходит через точки ( $\bar{P}', \bar{\mu}$ ) и (0,1). Тогда из геометрических соображений находим коэффициент  $b_1 = (\bar{\mu} - 1)/\bar{P}' = -8,307$ , а затем коэффициент  $b_0 = \mu - b_1\bar{P}' = 1$ . В результате имеем следующую полуэмпирическую зависимость

$$\hat{\mu} = 1 - 8,307 \ln P \quad (0 < P < 1), \quad (8)$$

для которой остаточная дисперсия  $s_e^2 = 4,622$  превышает остаточную дисперсию  $s_e^2 = 2,796$ , полученную при использовании эмпирической формулы (7), и качество интерполяции ухудшилось. В итоге, логарифмическое приближение, как эмпирическое (7), так и полуэмпирическое (8), не дали удовлетворительного результата.

И наконец, была рассмотрена зависимость степенного вида (4). Путем логарифмирования она была преобразована к линейному виду  $\mu' = b'_0 + b_1P'$ , где  $\mu' = \ln \mu, b'_0 = \ln b_0, P' = \ln P$ . Выборочные средние преобразованных переменных имели значения:  $\bar{\mu}' = 2,6565$  и  $\bar{P}' = -1,6175$ . Найденные МНК-оценки коэффициентов минимизирующих сумму квадратов остатков преобразованного показателя  $\mu'$  равнялись:  $b'_0 = 0,320424$  и  $b_1 = -1,4442$ . Для линеаризованного уравнения соблюдалось условие симметрии остатков  $\sum_{i=1}^n e_i = 0$ .

Далее определили коэффициент  $b_0 = e^{b'_0} = 1,3777$  степенной зависимости (4) ( $e$  – основание натурального логарифма, принятое равным 2,7183). При коэффициентах  $b_0 = 1,3777$  и  $b_1 = -1,4442$  зависимость (4) имела асимметрию остатков. Сумма положительных остатков превышала сумму отрицательных на +11,5 % (следствие процедуры линеаризации). Поэтому рекомендуется [24] производить уточнение оценок коэффициентов. Итеративным путем были подобраны коэффициенты  $b_0 = 1,378$  и  $b_1 = -1,447$ , при которых симметрия остатков соблюдалась. В результате искомая эмпирическая зависимость приобрела вид

$$\hat{\mu} = 1,378P^{-1,447} \quad (0,163 \leq P \leq 0,225). \quad (9)$$

Зависимость (9) характеризуется самой низкой остаточной дисперсией  $s_e^2 = 2,679$  и средним квадратичным (или стандартным) отклонением  $s_e = \sqrt{s_e^2} = 1,637$ , которое является основной оценкой точности аппроксимационного варианта регрессионной модели.

Выборочный критерий Фишера  $F = 2,492$  оказался больше табличного  $F_{0,10;10,9} = 2,42$ . При таком соотношении с доверительной вероятностью  $1 - \alpha = 1 - 0,10 = 0,90$  зависимость (9) можно считать эффективной с точки зрения интерполяции несмотря на довольно узкий диапазон изменения пористости.

Проверку допущений о характере распределения остатков выполнили по рекомендациям Дэниела [26] согласно которым были построены графики эмпирического кумулятивного распределения  $n = 11$  остатков ( $e_i = \mu_i - \hat{\mu}_i; i = 1, 2, \dots, n$ ) уравнения (9) на нормальной сетке и зависимости тех же остатков от предсказанных значений показателя  $\hat{\mu}$ , представленные на рисунках 2 и 3. Построение графика эмпирического кумулятивного распределения (рисунок 2) осуществляется с помощью табличных значений q-квантилей  $U_q$  стандартного нормального распределения [24, 25]. Например, для шестого остатка, лежащего на вертикальной оси симметрии,  $q = 0,5$  и квантиль  $U_{0,5} = 0$ . Все остатки имеют одинаковую вероятность  $q = 1/n = 0,091$ . Тогда для седьмого остатка  $q = 0,5 + 0,091 = 0,591$  и квантиль  $U_{0,591} = 0,23$ , для восьмого остатка  $q = 0,5 + 2 \cdot 0,091 = 0,682$  и  $U_{0,682} = 0,4733$  и т. д. При нахождении q-квантилей для значений  $q < 0,5$  используется соотношение  $U_q = -U_{1-q}$ . Например, для пятого остатка  $q = 0,5 - 0,091 = 0,409$  и  $U_{0,409} = -U_{1-0,409} = -U_{0,591} = -0,23$  и т. д. Пунктирные вертикальные линии имеют квантили:  $U_{0,84134} = 1$  и  $-U_{0,84134} = -1$ . Наклонная прямая пересекает пунктирные линии при  $\pm s_e = \pm 1,637$ .

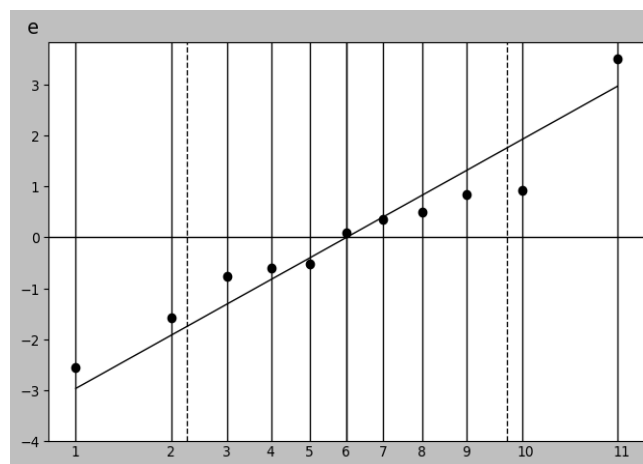


Рисунок 2 – Эмпирическое кумулятивное распределение 11 остатков уравнения (9) на нормальной сетке

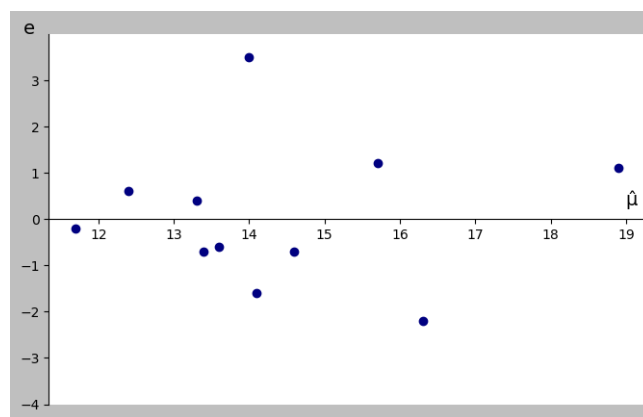


Рисунок 3 – Зависимость остатков  $e$  от предсказанного значения  $\hat{\mu}$

Из рисунка 2 видно, что остатки не имеют существенных (аномальных) отклонений от наклонной прямой и допущение о нормальности их распределения можно принять. На рисунке 3 графически

представлена зависимость остатков от предсказанных значений  $\hat{\mu}$  (диаграмма Энскомба-Тьюки [26]) и видно, что остатки не выявляют тенденции к изменению с изменением значений  $\hat{\mu}$  и поэтому допущение об однородности дисперсий также можно принять. Таким образом, соблюдены все условия необходимые для получения оптимальных оценок коэффициентов  $b_0$  и  $b_1$  степенной зависимости (9). Однако ее экстраполяционные возможности в какой-то мере сомнительны, так как не выполняется условие ( $P = 1, \mu = 1$ ). Зависимость (9) при  $P=1$  дает смещенное значение  $\hat{\mu} = 1,378$ .

Устраним это смещение геометрическим путем, используя координаты центра выборки преобразованных переменных ( $\bar{P}' = -1,6175$  и  $\bar{\mu}' = 2,6565$ ) и начало координат ( $\ln(P = 1) = 0$  и  $\ln(\mu = 1) = 0$ ). Тогда имеем коэффициенты линеаризованного уравнения  $b_1 = \bar{\mu}'/\bar{P}' = -1,642$  и  $b_0' = \bar{\mu}' - b_1\bar{P}' = 0$ . Следовательно, коэффициенты степенного уравнения (4) равны  $b_1 = -1,642$  и  $b_0 = e^{b_0'} = 1$ . При такой аппроксимации имеем асимметрию остатков (+7,3%), которая устраняется после уточнения значения коэффициента  $b_1 = -1,644$ . В итоге получим полуэмпирическое приближение, претендующее на весь возможный диапазон пористости,

$$\hat{\mu} = P^{-1,644} (0 < P < 1). \quad (10)$$

Для этой зависимости остаточная дисперсия  $s_e^2 = 2,719$ , стандартное отклонение  $s_e = \sqrt{s_e^2} = 1,649$  и выборочный критерий Фишера  $F = 2,455$ , превышающий табличное значение  $F_{0,10;10;9} = 2,42$ , остались практически такими же, как и для эмпирического уравнения (9). Анализ эмпирического кумулятивного распределения остатков уравнения (10) на нормальной сетке и диаграммы Энскомба-Тьюки привел к выводам, которые были сделаны в отношении эмпирического

уравнения регрессии (9). Таким образом, из построенных трех полуэмпирических зависимостей (6), (8) и (10) степенная зависимость (10), обоснованная физически и статистически, дала лучшие результаты.

Аналогичным образом были проанализированы еще три выборки. Первая из них содержала  $n = 9$  пар измерений пористости  $P$  и коэффициента сопротивления диффузии  $\mu$  для песчаника [12]. Во второй и третьей выборках одинакового объема  $n = 8$  рассматривались различные типы осадочных пород [9]. Во всех случаях измерение показателя  $\mu$  выполнялось методом электропроводимости.

На основе данных каждой из выборок были построены полуэмпирические зависимости, наиболее точно аппроксимирующие измеренные значения показателя  $\mu$ . При этом использовались процедуры и принципы, описанные при построении полуэмпирической степенной зависимости (10). В результате данные первой выборки были аппроксимированы полуэмпирической зависимостью степенного типа

$$\hat{\mu} = P^{-1,76} (0 < P < 1), \quad (11)$$

которая близка другой степенной зависимости (10).

Данные второй выборки аппроксимированы полуэмпирической зависимостью логарифмического типа

$$\hat{\mu} = 1 - 8,175 \ln P (0 < P < 1), \quad (12)$$

которая практически совпала с логарифмической зависимостью (8).

Полуэмпирическая логарифмическая зависимость оказалась лучшей и при аппроксимации данных третьей выборки

$$\hat{\mu} = 1 - 4,136 \ln P (0 < P < 1). \quad (13)$$

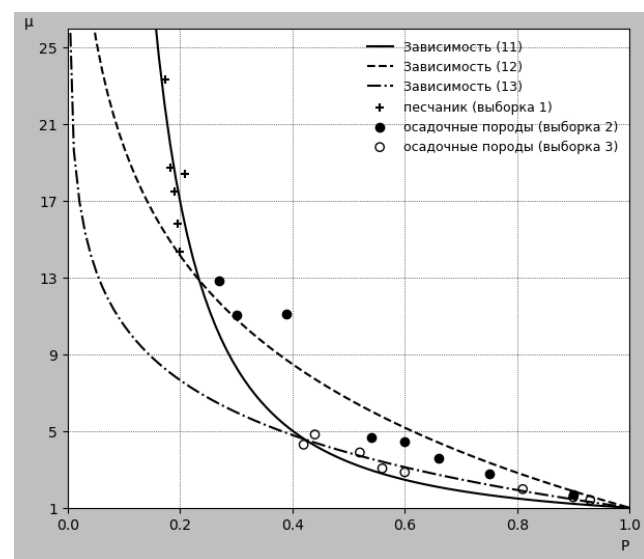
Основные статистические характеристики рассмотренных выборок объема  $n$  и соответствующих полуэмпирических зависимостей приведены в таблице 2.

**Таблица 2** – Статистические характеристики выборок и полуэмпирических зависимостей:  $n$  – объем выборки,  $[P_{min}, P_{max}]$  – интервал открытой пористости,  $\bar{P}$  и  $\bar{\mu}$  – средние значения пористости и коэффициента сопротивления,  $s_{\mu}^2$  – дисперсия относительно  $\bar{\mu}$  со степенью свободы  $v_1 = n - 1$ ,  $s_e^2$  – остаточная дисперсия со степенью свободы  $v_2 = n - 2$ ,  $F = s_{\mu}^2/s_e^2$  – выборочный критерий Фишера,  $F_{\alpha, v_1, v_2}$  – табличный критерий Фишера при уровне значимости  $\alpha = 0,05$  и степенях свободы числителя  $v_1$  и знаменателя  $v_2$

№ выборки	$n$	$[P_{min}, P_{max}]$	$\bar{P}$	$\bar{\mu}$	$s_{\mu}^2$	Зависимость	$s_e^2$	$F$	$F_{\alpha, v_1, v_2}$
1	9	[0,122; 0,209]	0,173	23,755	89,320	(11)	4,619	21,425	3,73
2	8	[0,27; 0,90]	0,551	6,511	19,383	(12)	1,758	11,026	4,21
3	8	[0,42; 0,93]	0,648	2,976	1,642	(13)	0,087	18,874	4,21

Из таблицы 2 следует, что при переходе от одной выборки к другой значения рассмотренных статистических характеристик (кроме  $F$ -критерия) отличаются в разы. Можно с уверенностью утверждать, что увеличение пористости  $P$  приводит к существенному уменьшению остаточной дисперсии  $s_e^2$ . Выборочные значения  $F$ -критерия в разы превышают табличные значения  $F_{\alpha, v_1, v_2}$ , что свидетельствует о высокой эффективности аппроксимации опытных данных приведенными зависимостями. Наиболее эффективной оказалась степенная зависимость (11).

Таким образом, построенные зависимости успешно решают задачу интерполяции. Такой вывод подтверждается рисунком 4, за пределами которого есть еще две опытные точки первой выборки, предсказываемые зависимостью (11) с высокой точностью. При пористости  $P = 0,122$  имеем остаток  $\mu - \hat{\mu} = 40,58 - 40,55 = -0,03$ , а при  $P = 0,129$  получим  $\mu - \hat{\mu} = 36,57 - 36,76 = -0,19$ . Однако задачу экстраполяции построенные модели решают по-разному. Из рисунка 4 видно, что зависимость (11) довольно точно аппроксимирует опытные данные не только первой выборки (низкая пористость), которые использовались при ее построении, но и опытные данные третьей выборки (высокая пористость). Однако все опытные точки второй выборки ( $0,27 \leq P \leq 0,90$ ), аппроксимированные зависимостью (12), находятся значительно выше кривой зависимости (11). Например, опытному значению  $\mu = 11,08$  при  $P = 0,39$  из второй выборки соответствует рассчитанное по формуле (11) значение  $\hat{\mu} = 5,24$ , а при  $P = 0,6$  имеем  $\mu = 4,44$  и  $\hat{\mu} = 2,45$ .



**Рисунок 4** – Зависимость коэффициента сопротивления  $\mu$  от пористости  $P$

Наихудшую экстраполяционную способность демонстрирует зависимость (13). Так, опытные значения  $\mu$  первой и второй выборок,

находящиеся в интервале пористости [0,122; 0,39], в разы превышают расчетные значения  $\mu$ . На левой границе этого интервала  $P = 0,122$  имеем  $\mu = 40,58$ , что в 4,18 раз превышает значение  $\mu = 9,70$ , найденное по формуле (13). На правой границе  $P = 0,39$  отношение  $(\mu = 11,08)/(\mu = 4,89)$  равно 2,27. Подобная ситуация складывается при рассмотрении опытных данных, приведенных в таблице 1 или на рисунке 1 и аппроксимированных степенной зависимостью (10).

Таким образом, при эмпирическом подходе трудно рекомендовать какую-либо из построенных эмпирических и полуэмпирических зависимостей для расчета коэффициента сопротивления  $\mu$ , которая бы удовлетворительно предсказывала опытные значения  $\mu$  во всем возможном диапазоне пористости ( $0 < P < 1,0$ ). Кроме того, опытные данные имеют неизвестную систематическую ошибку, связанную с наличием замкнутых газовых включений. Попытаемся решить эту задачу с помощью теоретического подхода.

### Теоретический подход к построению формул для определения коэффициента сопротивления диффузии

При построении зависимостей для определения коэффициента сопротивления диффузии  $\mu$  будем использовать методы теории обобщенной проводимости в сочетании с геометрическим моделированием структуры материала [16, 17], которую можно рассматривать как изотропную бинарную систему из взаимопроникающих компонент (твердый скелет и открытое поровое пространство, заполненное проводником). При этом считаем, что только вторая компонента участвует в переносе вещества. Реальная структура материала заменяется адекватной ей моделью с упорядоченной структурой, состоящей из одинаковых элементарных ячеек кубической формы. Симметрия элементарной ячейки позволяет проводить описание исследуемого процесса в 1/8 ее части, изображенной на рисунке 5.

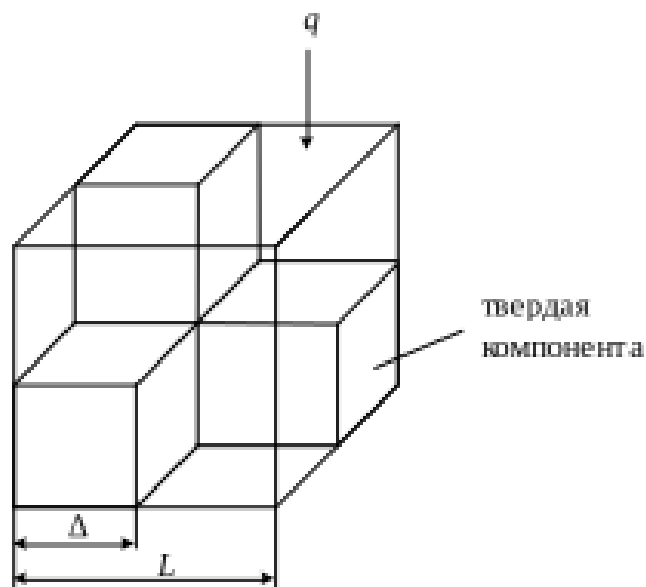


Рисунок 5 – Восьмая часть кубической элементарной ячейки и направление потока диффундирующих частиц q

Поскольку твердая компонента ячейки имеет стержни постоянного поперечного сечения  $\Delta^2$ , то ее объем равен

$$V_1 = 3\Delta^2(L - \Delta) + \Delta^3, \quad (14)$$

а объемная концентрация

$$m_1 = V_1/L^3 = 3c^2(1 - c) + c^3 = c^2(3 - 2c), \quad (15)$$

где  $c = \Delta/L$  – относительный размер твердого стержня равный положительному корню кубического уравнения (15)

$$c = 0,5 + \sin \left[ \frac{\arcsin(2m_1 - 1)}{3} \right]. \quad (16)$$

По определению объемная концентрация открытых пор (пористость) равна

$$m_2 = 1 - m_1 = 1 - c^2(3 - 2c). \quad (17)$$

Рассмотрим поток диффундирующих частиц сквозь элементарную ячейку поделенную адиабатическими (непроницаемыми) плоскостями параллельно потоку. Из рисунка 5 следует, что этот поток возможен только по прямолинейному каналу, имеющему длину L и постоянную площадь поперечного сечения  $S = (L - \Delta)^2$ . В таком случае, согласно [16,17], сопротивление потоку диффундирующих частиц определяется по формуле

$$R = \frac{L}{k \cdot S} = \frac{1}{kL(1-c)^2}, \quad (18)$$

где k – коэффициент проводимости, который может быть равен коэффициенту паропроницаемости воздуха  $\delta_0$ , либо удельной электропроводности электролита  $\sigma_0$ .

При отсутствии твердого скелета сопротивление потоку q ячейки объема  $L^3$  равно

$$R_0 = \frac{L}{kL^2} = \frac{1}{kL}. \quad (19)$$

Отношение  $R/R_0$  дает верхнюю оценку коэффициента сопротивления диффузии элементарной ячейки при ее адиабатическом делении

$$\mu_a = \frac{1}{(1-c)^2}. \quad (20)$$

Далее покажем вывод зависимости для определения коэффициента сопротивления диффузии той же элементарной ячейки при ее делении изопотенциальными плоскостями перпендикулярными потоку q. В таком случае элементарная ячейка, приведенная на рисунке 5, будет поделена на два слоя различной толщины. Сопротивление потоку q верхнего слоя толщиной  $L - \Delta$  с поперечным сечением  $S_1 = L^2 - \Delta^2$  равно

$$R_1 = \frac{L - \Delta}{k(L^2 - \Delta^2)} = \frac{1 - c}{kL(1 - c^2)} \quad (21)$$

и нижнего слоя толщиной  $\Delta$  с поперечным сечением  $S_2 = (L - \Delta)^2$

$$R_2 = \frac{\Delta}{k(L - \Delta)^2} = \frac{c}{kL(1 - c)^2}. \quad (22)$$

С учетом формул (19), (21) и (22) находим нижнюю оценку коэффициента сопротивления диффузии элементарной ячейки при ее изопотенциальном делении

$$\mu_u = (R_1 + R_2)/R_0 = \frac{1-c}{1-c^2} + \frac{c}{(1-c)^2}. \quad (23)$$

Опираясь на данные работы [17, с. 29], в качестве окончательной оценки коэффициента сопротивления диффузии для элементарной ячейки (материала) принимаем среднеарифметическое значение

$$\mu = 0,5(\mu_a + \mu_u). \quad (24)$$

При сравнении рассчитанных по этим формулам значений коэффициента  $\mu$  с опытными  $\mu$  следует учитывать, что измеренная существующими методами открытая пористость P несколько меньше фактической пористости  $P_a$ . Как правило, объем образца материала и его открытая пористость, согласно закону Архимеда, определяются путем взвешивания водонасыщенных в вакууме образцов на воздухе и в воде. Этот метод описан, например, в работе [27, с. 36]. Из данного описания следует, что в качестве открытой пористости P принимается влагосодержание образцов  $\psi_{vac} = (V_{w,vac}/V)$ , полученное в результате их водонасыщения в вакууме. Здесь V и  $V_{w,vac}$  – объем образца и объем воды, впитанной образцом в условиях вакуума, соответственно. В этой же работе [27, с. 46] установлено, что при длительном насыщении образцов песчаника водой их влагосодержание достигает значений  $\psi_{vac}$ . Представляется, что при замене воды на электролит (водный раствор некоторых солей) измеренные значения объема и пористости образцов материала будут в обоих случаях одинаковыми.

Как известно [16, 22], при водонасыщении пористого материала влагосодержание его пор  $\psi_p$  может достигнуть критического значения  $\psi_p''$ , при котором образуются замкнутые паровоздушные включения. Критическое значение влагосодержания пор  $\psi_p''$  зависит от угла смачивания  $\theta$  жидкостью твердого скелета. На основе

приведенных в [16, с. 134] геометрических моделей элементарной ячейки заполненной жидкостью до критического влагосодержания пор  $\psi_p''$  были получены формулы для расчета объемной концентрации замкнутых газовых включений  $m_{cr}$  при углах смачивания  $\theta = 0^\circ, 45^\circ$  и  $90^\circ$ .

При угле смачивания  $\theta = 0^\circ$  имеем

$$m_{cr} = \frac{\pi(1-c)^3}{6}, \quad (25)$$

при  $\theta = 45^\circ$

$$m_{cr} = \frac{(1-c)^3}{6} \quad (26)$$

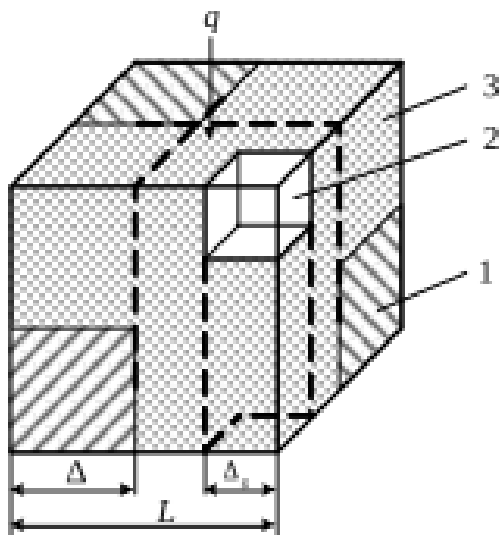
и, наконец, при  $\theta = 90^\circ$

$$m_{cr} = \frac{(4-\pi)}{20} (1-c)^3. \quad (27)$$

После вычисления  $m_{cr}$  можно в какой-то мере уточнить фактическое значение открытой пористости  $P_a = P + m_{cr}$ .

Таким образом, пористый материал насыщенный в вакууме жидкостью (электролитом) является трехкомпонентной системой состоящей из твердого скелета, жидкости (взаимопроникающие компоненты) и замкнутых газовых включений со своими объемными концентрациями:  $m_1, m_2 = P, m_3 = m_{cr}$ . Замкнутые газовые включения следует рассматривать в качестве диэлектрика. В результате объемная концентрация диэлектрика возрастает, а проводника уменьшается и усложняется его геометрия. Это, согласно формуле (1), приведет к завышенной оценке коэффициента сопротивления как в опыте  $\mu$ , так и при расчете  $\hat{\mu}$ .

Представляло интерес оценить систематическую ошибку измерения коэффициента  $\mu$  методом электропроводности. Для этого необходимо было описать процесс переноса диффундирующих частиц в упомянутой трехкомпонентной системе. Как и ранее реальную структуру материала заменим моделью, состоящей из одинаковых элементарных ячеек кубической формы. Восьмая часть этой ячейки представлена на рисунке 6. Далее такую модель будем использовать при выводе зависимостей для определения коэффициента сопротивления  $\hat{\mu}$ .



1, 2, 3 – твердая, газовая и жидкая компоненты, соответственно  
**Рисунок 6** – Восьмая часть кубической элементарной ячейки и направление потока диффундирующих частиц  $q$

Из рисунка 6 видно, что при делении элементарной ячейки адиабатическими плоскостями поток диффундирующих ионов возможен только по прямолинейному каналу поперечного сечения  $S = (L - \Delta)^2 - \Delta_g^2$ . Повторив преобразования, выполненные при выводе формулы (20), пришли к зависимости, дающей верхнюю оценку коэффициента сопротивления  $\mu$  элементарной ячейки (см. рисунок 6) при ее делении адиабатическими плоскостями

$$\mu_a = \frac{1}{(1-c)^2 - c_g^2}, \quad (28)$$

где  $c_g = \Delta_g/L = \sqrt[3]{m_{cr}}$ .

При делении той же элементарной ячейки изопотенциальными плоскостями перпендикулярными потоку  $q$  получим три слоя разной толщины равной длине соответствующего прямолинейного канала. Сопротивление потоку  $q$  верхнего канала длиной  $\Delta_g$  с поперечным сечением  $S_1 = L^2 - \Delta^2 - \Delta_g^2$  равно

$$R_1 = \frac{\Delta_g}{\sigma_o(L^2 - \Delta^2 - \Delta_g^2)} = \frac{c_g}{\sigma_o L(1-c^2 - c_g^2)}, \quad (29)$$

где  $\sigma_o$  – электропроводность электролита.

Сопротивление потоку  $q$  среднего канала длиной  $L - \Delta - \Delta_g$  с поперечным сечением  $S_2 = L^2 - \Delta^2$  равно

$$R_2 = \frac{L - \Delta - \Delta_g}{\sigma_o(L^2 - \Delta^2)} = \frac{1-c-c_g}{\sigma_o L(1-c^2)}. \quad (30)$$

И, наконец, определим сопротивление потоку  $q$  нижнего канала длиной  $\Delta$  с поперечным сечением  $S_3 = (L - \Delta)^2$ :

$$R_3 = \frac{\Delta}{\sigma_o(L-\Delta)^2} = \frac{c}{\sigma_o L(1-c)^2}. \quad (31)$$

В результате получили нижнюю оценку коэффициента сопротивления диффузии элементарной ячейки (см. рисунок 6) при ее изопотенциальном делении

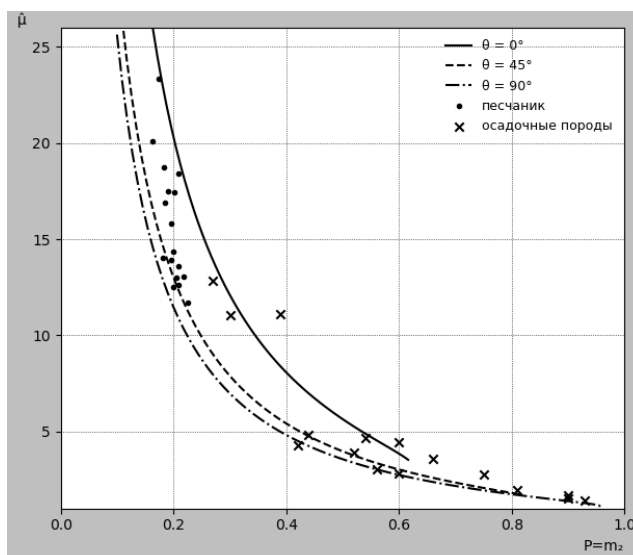
$$\mu_u = (R_1 + R_2 + R_3)/R_o = \frac{c_g}{1-c^2-c_g^2} + \frac{1-c-c_g}{1-c^2} + \frac{c}{(1-c)^2}, \quad (32)$$

где  $R_o$  находится в соответствии с формулой (19).

Окончательная оценка коэффициента сопротивления диффузии принимается равной

$$\hat{\mu} = 0,5(\mu_a + \mu_u), \quad (33)$$

Зависимость расчетного коэффициента сопротивления  $\hat{\mu}$  трехкомпонентной системы от измеренной пористости  $P = m_2$  при различных углах смачивания  $\theta$  представлена на рисунке 7, из которого видно, что построенные формулы способны достаточно точно предсказывать опытные данные, полученные с помощью метода электропроводности различными авторами [7–9, 12]. Это лишний раз свидетельствует об эффективности использования подхода, рассмотренного в работах [16, 17], для описания процессов переноса вещества и энергии.



**Рисунок 7** – Зависимость коэффициента сопротивления диффузии  $\hat{\mu}$  от измеренной пористости  $P = m_2$  и принятого угла смачивания  $\theta$  для трехкомпонентной системы

Путем расчетов по формулам, полученным для двухкомпонентной и трехкомпонентной систем, можно оценить систематическую ошибку измерения коэффициента  $\mu$  методом электропроводности,

которая связана с наличием замкнутых газовых включений. Например, при фактической открытой пористости  $P_a = 0,5$  формулы для двухкомпонентной системы дали значение коэффициента  $\mu = 3,3333$ . При пористости  $P = m_2 = P_a - m_{cr}$  по формулам для трехкомпонентной системы при угле смачивания  $\theta = 90^\circ$  получим значение  $\mu = 3,6171$ ; при  $\theta = 45^\circ$ ,  $\mu = 4,40$ ; при  $\theta = 0^\circ$ ,  $\mu = 7,117$ . Разделив три значения  $\mu$  при разных углах смачивания  $\theta$  на  $\mu = 3,3333$ , получим три относительные разницы 1,085; 1,320 и 2,135, которые характеризуют систематическую погрешность измерения коэффициента  $\mu$ . При других значениях пористости  $P_a$  получаются практически такие же относительные разницы, свидетельствующие о существенной систематической ошибке измерения коэффициента  $\mu$  методом электропроводности.

С учетом сказанного будем считать, что фактическая пористость материала полностью заполнена проводником (паровоздушной смесью или электролитом) и при расчете коэффициента сопротивления  $\mu$  использовать формулы (20), (23) и (24), полученные на основе геометрической модели двухкомпонентной системы. При этом в первом приближении можно принять, что фактическая пористость  $P_a$  равна измеренной  $P$ . Затем, задав угол смачивания  $\theta$ , с помощью формул (25)–(27) определить  $m_{cr}$  и уточнить значение  $P_a = P + m_{cr}$ . Далее уточненное значение  $P_a$  использовать для окончательного расчета коэффициента  $\mu$ .

### Заключение

С помощью геометрической модели пористого материала показано, что значение коэффициента сопротивления диффузии  $\mu$  зависит только от объемной концентрации проводника диффундирующих частиц и его геометрии. Рассмотрены опытные данные четырех выборок малого объема, которые были получены различными авторами и характеризовали неизвестную зависимость коэффициента  $\mu$  капиллярно-пористых материалов от их измеренной открытой пористости  $P$ . Измерение коэффициента  $\mu$  выполнялось методом электропроводности, дающим неизвестную систематическую ошибку связанную с наличием замкнутых газовых включений. По данным каждой выборки строились эмпирические и полуэмпирические формулы линейного, логарифмического и степенного видов. Коэффициенты эмпирических формул определялись путем формальной аппроксимации опытных данных с проверкой соблюдения условий необходимых для получения оптимальных оценок этих коэффициентов. Однако эмпирические формулы решали лишь задачу интерполяции. Коэффициенты полуэмпирических формул находились с учетом физической сущности искомой зависимости и опытных данных. Это давало возможность экстраполяции. Из полученных двенадцати полуэмпирических формул были выбраны четыре, которые эффективнее остальных решали задачу как интерполяции, так и экстраполяции. Оказалось, что результаты расчетов по этим формулам при одинаковой пористости  $P$  могут отличаться в разы, как и при использовании многочисленных формул других исследователей.

Упомянутый недостаток полуэмпирических формул преодолелся с помощью теоретических формул, построенных на основе теории обобщенной проводимости. При этом реальная структура материала была заменена адекватной ей моделью, состоящей из элементарных ячеек кубической формы. Рассмотрев поток диффундирующих частиц через эту ячейку, поровое пространство которой полностью заполнено проводником, были получены формулы для определения коэффициента  $\mu$  двухкомпонентной системы. Для оценки систематической ошибки измерения коэффициента  $\mu$  методом электропроводности была рассмотрена трехкомпонентная система в виде элементарной ячейки, в поровом пространстве которой наряду с жидким проводником содержалось замкнутое газовое включение, и получены формулы для расчета коэффициента  $\mu$ . После сравнения результатов расчета коэффициента  $\mu$  по формулам для двух- и трехкомпонентных систем выявлена существенная систематическая ошибка измерения этого коэффициента методом электропроводности. Поэтому расчет коэффициента  $\mu$  рекомендуется выполнять по формулам, полученным для двухкомпонентной системы.

### Список цитированных источников

1. Blocken, B. J. A review of wind-driven rain research in building science / B. J. Blocken, J. E. Carmeliet // *Journal of Wind Engineering and Industrial Aerodynamics*. – 2004. – № 92 (13). – P. 1079–1130.
2. Blocken, B. J. On the validity of the cosine projection in wind-driven rain calculations on buildings / B. J. Blocken, J. E. Carmeliet // *Building and Environment*. — 2006. — № 41 (9). — P. 1182–1189.
3. Evaluation of the influence of wind-driven rain on moisture in cellular concrete wall boards / A. Alsabry, V. Nikitsin, V. A. Kofanov, B. Backiel-Brzozowska // *Int. J. Appl. Mech. Eng.* – 2017. – Vol. 22, No. 3. – P. 509–519.
4. Künzel, H. M. Simultaneous heat and moisture transport in building components. One- and two-dimensional calculation using simple parameter / H. M. Künzel. – Stuttgart : IRB Verlag, 1995. – 66 p.
5. Płoński, W. Problem wilgoci w przegrodach budowlanych / W. Płoński. – Warszawa : Arkady, 1968. – 156 s.
6. Hygrothermal performance of buildings and materials. Physical quantities for mass transfer : ISO 9346: 2007. – Vocabulary.
7. Carman, P. C. Flow of Gases Through Porous Media / P. C. Carman // Butterworth's London. – 1956. – 179 p.
8. Boudreau, B. P. The diffusive tortuosity of fine-grained un lithified sediments / B. P. Boudreau // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. – 1996. – Vol. 60, No. 16. – P. 3139–3142.
9. Shen, L. Critical review of the impact of tortuosity on diffusion / L. Shen, Z. Chen // *Chemical Eng. Science*. – 2007. – No. 62. – P. 3748–3755.
10. Гурьев, В. В. Тепловая изоляция в промышленности. Теория и расчет / В. В. Гурьев, В. С. Жолудов, В. Г. Петров-Денисов. – М. : Стройиздат, 2003. – 416 с.
11. Abdulsada, S. A. Badania opornosci elektrycznej zbrojonego betonu klasy XD3 a azotatnem wapnia i superplastyfikatorami pod kątem korozji zbrojenia powodowanej przez chlorki / S. A. Abdulsada, T. I. Török // *Cement, Wapno, Beton*. – 2020. – No. 25. – S. 330–343.
12. Pore-Size Distributions and Tortuosity in Heterogeneous Porous Media / L. L. Latour, R. L. Kleinberg, P. P. Mitra, C. H. Sotak // *Journal of Magnetic Resonance*. – 1995. – Series A112. – P. 83–91.
13. Sevostianova, E. Quantative characterization of the microstructure of a porous material in the context of tortuosity / E. Sevostianova, B. Leinauer, I. Sevostianov // *Int. Journal of Engineering Science*. – 2010. – No. 48. – P. 1693–1701.
14. Epstein, N. On tortuosity and tortuosity factor in flow and diffusion through porous media / N. Epstein // *Chemical Eng. Science*. – 1989. – No. 44 (3). – P. 777–779.
15. Nikitsin, V. I. Determination of capillary tortuosity coefficient in calculations moisture transfer in building materials / V. I. Nikitsin, B. Backiel-Brzozowska // *Int. J. Heat Mass Transfer*. – 2013. – No. 56. – P. 30–34.
16. Дульнев, Г. Н. Процессы переноса в неоднородных средах / Г. Н. Дульнев, В. В. Новиков. – Л. : Энергоатомиздат, 1991. – 248 с.
17. Дульнев, Г. Н. Теплопроводность смесей и композиционных материалов / Г. Н. Дульнев, Ю. П. Заричняк. – Л. : Энергия, 1974. – 264 с.
18. Budownictwo ogólne: praca zbiorowa. Fizyka budowli / pod. kier. P. Klemma. – Warszawa : Arkady, 2005. – Vol. 2. – 1152 s.
19. Афонин, А. В. Вычисление паропроницаемости капиллярно-пористых материалов с учетом течения сорбционных пленок и конденсата / А. В. Афонин, В. И. Никитин // *Вестник Брестского государственного технического университета. Строительство и архитектура*. – 2003. – № 1. – С. 34–40.
20. A Model of Moist Polymer Foam and a Scheme for the Calculation of its Thermal Conductivity / V. I. Nikitsin, V. A. Kofanov, A. Alsabry, B. Backiel-Brzozowska // *Energies*. – 2020. – Vol. 13. – P. 520. – DOI: 10.3390/en13030520.
21. An analysis of relations for determining the thermal conductivity of rigid polymer foams / A. Alsabry, V. I. Nikitsin, V. A. Kofanov, B. Backiel-Brzozowska // *Int. J. of Applied Mechanics and Engineering*. – 2018. – Vol. 23, No. 4. – P. 1015–1023.

22. Alsabry, A. Dependencies for Determining the Thermal Conductivity of Moist Capillary-Porous Materials / A. Alsabry, B. Backiel-Brzozowska, V. I. Nikitsin // *Energies*. – 2020. – Vol. 13. – P. 3211. – DOI: 10.3390/en13123211.
23. Васильев, Л. Л. Теплофизические свойства пористых материалов / Л. Л. Васильев, С. А. Танаева. – Минск : Наука и техника, 1971. – 266 с.
24. Айвазян, С. А. Прикладная статистика: Исследование зависимостей / С. А. Айвазян, И. С. Енюков, Л. Д. Мешалкин. – М. : Финансы и статистика, 1985. – 487 с.
25. Джонсон, Н. Статистика и планирование эксперимента в технике и науке: Методы обработки данных ; пер. с англ. / Н. Джонсон, Ф. Лион. – М. : Мир, 1980. – 510 с.
26. Дэниел, К. Применение статистики в промышленном эксперименте ; пер. с англ. / К. Дэниел. – М. : Мир, 1979. – 300 с.
27. Janz, M. Methods of measuring the moisture diffusivity of high moisture levels. Report TVBM-3076, Lund Institute of Technology, Division of Building Materials / M. Janz. – Lund, Sweden, 1997. – 73 p.
28. Equations for Calculating the Thermal Conductivity of Capillary-Porous Materials with over Sorption Moisture Content / A. Alsabry, V. I. Nikitsin, S. K. Nikitsin, B. Backiel-Brzozowska // *Sustainability*. – 2022. – Vol. 14. – P. 5796. – DOI: 10.3390/su14105796.
13. Sevostianova, E. Quantative characterization of the microstructure of a porous material in the context of tortuosity / E. Sevostianova, B. Leinauer, I. Sevostianov // *Int. Journal of Engineering Science*. – 2010. – No. 48. – P. 1693–1701.
14. Epstein, N. On tortuosity and tortuosity factor in flow and diffusion through porous media / N. Epstein // *Chemical Eng. Science*. – 1989. – No. 44 (3). – P. 777–779.
15. Nikitsin, V. I. Determination of capillary tortuosity coefficient in calculations moisture transfer in building materials / V. I. Nikitsin, B. Backiel-Brzozowska // *Int. J. Heat Mass Transfer*. – 2013. – No. 56. – P. 30–34.
16. Dul'nev, G. N. Processy perenosa v neodnorodnyh sredah / G. N. Dul'nev, V. V. Novikov. – L. : Energoatomizdat, 1991. – 248 s.
17. Dul'nev, G. N. Teploprovodnost' smesey i kompozicionnyh materialov / G. N. Dul'nev, YU. P. Zarichnyak. – L. : Energiya, 1974. – 264 s.
18. Budownictwo ogólne: praca zbiorowa. Fizyka budowli / pod. kier. P. Klemma. – Warszawa : Arkady, 2005. – Vol. 2. – 1152 s.
19. Afonin, A. V. Vychislenie paropronicaemosti kapillyarno-poristykh materialov s uchetom techeniya sorbcionnykh plenok i kondensata / A. V. Afonin, V. I. Nikitin // *Vestnik Brestskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta. Stroitel'stvo i arhitektura*. – 2003. – № 1. – S. 34–40.
20. A Model of Moist Polymer Foam and a Scheme for the Calculation of its Thermal Conductivity / V. I. Nikitsin, V. A. Kofanov, A. Alsabry, B. Backiel-Brzozowska // *Energies*. – 2020. – Vol. 13. – P. 520. – DOI: 10.3390/en13030520.
21. An analysis of relations for determining the thermal conductivity of rigid polymer foams / A. Alsabry, V. I. Nikitsin, V. A. Kofanov, B. Backiel-Brzozowska // *Int. J. of Applied Mechanics and Engineering*. – 2018. – Vol. 23, No. 4. – P. 1015–1023.
22. Alsabry, A. Dependencies for Determining the Thermal Conductivity of Moist Capillary-Porous Materials / A. Alsabry, B. Backiel-Brzozowska, V. I. Nikitsin // *Energies*. – 2020. – Vol. 13. – P. 3211. – DOI: 10.3390/en13123211.
23. Vasil'ev, L. L. Teplofizicheskie svoystva poristykh materialov / L. L. Vasil'ev, S. A. Tanaeva. – Minsk : Nauka i tekhnika, 1971. – 266 s.
24. Ajvazyan, S. A. Prikladnaya statistika: Issledovanie zavisimostey / S. A. Ajvazyan, I. S. Enyukov, L. D. Meshalkin. – M. : Finansy i statistika, 1985. – 487 s.
25. Dzhonson, N. Statistika i planirovanie eksperimenta v tekhnike i nauke: Metody obrabotki dannyh ; per. c angl. / N. Dzhonson, F. Lion. – M. : Mir, 1980. – 510 s.
26. Deniel, K. Primenenie statistiki v promyshlennom eksperimente ; per. s angl. / K. Deniel. – M. : Mir, 1979. – 300 s.
27. Janz, M. Methods of measuring the moisture diffusivity of high moisture levels. Report TVBM-3076, Lund Institute of Technology, Division of Building Materials / M. Janz. – Lund, Sweden, 1997. – 73 p.
28. Equations for Calculating the Thermal Conductivity of Capillary-Porous Materials with over Sorption Moisture Content / A. Alsabry, V. I. Nikitsin, S. K. Nikitsin, B. Backiel-Brzozowska // *Sustainability*. – 2022. – Vol. 14. – P. 5796. – DOI: 10.3390/su14105796.

Материал поступил 11.11.2025, одобрен 17.12.2025, принят к публикации 26.01.2026