

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ОБРАЗОВАНИЯ РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН

Западно-Казахстанский аграрно-технический университет
имени Жангир хана

Кафедра «Строительство и строительные материалы»

К.С. Шинтемиров, С.А. Монтаев, Ш.К. Жакипбеков,
Н.Б. Адилова, Б.Т. Шакешев

ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ СТРОИТЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ

учебное пособие для студентов, магистрантов и докторантов PhD
строительных специальностей.

Уральск 2013

ВВЕДЕНИЕ

При строительстве любых зданий и сооружений независимо от их назначения должны быть учтены четыре обязательных условия: их целесообразность, долговечность, эстетическая выразительность, экономичность. Соблюдение этих условий возможно только в том случае, если специалист, принимающий участие в проектировании, строительстве и эксплуатации зданий и сооружений, будет глубоко знать основы строительного дела. Применительно к возведению зданий и сооружений необходимо изучить строительные материалы и изделия.

Начало нашего века совпало с разворачиванием цепи событий, приведших к явлению, которое мы сейчас называем научно-технической революцией (НТР).

Сейчас каждое государство в структуру своей стратегической доктрины — основных принципов развития общества — включает вопросы научно-технического прогресса (НТП).

В настоящее время не только сам процесс открытий и не только процесс доведения этих открытий до приемлемой практически реализуемой формы, но и процесс передачи и освоения результатов НТП требует участия науки. И многие другие проблемы жизни общества, которые ранее решались на базе интуиции или здравого смысла, на опыте поколений, сейчас требуют активного и целенаправленного вмешательства, участия науки. Ни один серьезный вопрос в современных условиях нельзя эффективно решить, не опираясь на науку.

Интенсификация научно-технического труда и сокращение затрат по всему циклу "исследование — проектирование — подготовка производства" является жизненно важным условием ускорения темпов и повышения эффективности НТП, сюда входит также автоматизация обработки данных и планирование экспериментальных исследований, автоматизированное проектирование новых технических средств, включая конструирование и технологическую подготовку производства.

Развитие НТП сказывается на совершенствовании высшего образования. Он предъявляет новые возросшие требования к знаниям студентов и магистрантов, их творческому развитию, умению находить наиболее рациональные конструктивные, технологические, организационные и экономические решения; хорошо ориентироваться в отборе научной информации; ставить и решать различные принципиально новые вопросы.

Качество конструкции, например из монолитного и сборного железобетона, наиболее распространенного строительного материала, во многом зависит от составляющих компонентов, технологических особенностей бетонной смеси и арматуры. Поэтому, в учебном пособии освещены теоретические основы и методики определения свойств

различных строительных материалов, некоторых видов сырья, наиболее широко применяющихся для производства современных строительных материалов, а также представлен набор лабораторных работ исследовательского характера, в результате выполнения которых студенты могли бы научиться решать задачи научно-исследовательского плана и изучать влияние технологических факторов на свойства готовых изделий и технико-экономическую сторону их производства. Такой подход к постановке лабораторных работ способствует внедрению в учебный процесс исследовательской работы студентов.

Рассмотрены основные материалы, используемые в строительстве, сырье для их производства, основные строительные-технические свойства материалов, методы испытаний, область их применения.

Подготовка к лабораторным работам, кроме использования пособия, предусматривает самостоятельное изучение отдельных теоретических вопросов по литературным источникам, конспекту лекций, справочной и нормативной литературе, монографий и журналов.

За период обучения студент должен выполнить те или иные научные исследования в различных формах учебного процесса под руководством одного руководителя.

В результате изучения теоретического курса и выполнения исследований свойств строительных материалов магистрант (студент) должен освоить методологию и методику научных исследований, а также уметь отбирать и анализировать необходимую информацию, формулировать цель и задачи, разрабатывать теоретические предпосылки, планировать и проводить эксперимент, обрабатывать результаты измерений и оценивать погрешности и наблюдения, сопоставлять результаты эксперимента с теоретическими предпосылками и формулировать выводы научного исследования; составлять отчет, доклад или статью по результатам научного исследования.

Выполнение поставленных задач возможно в случае вооружения молодых специалистов новейшими знаниями в области научных исследований.

Это обязывает высшую школу широко привлекать студентов и магистрантов к проведению научных исследований. Таким образом, научная подготовка магистрантов и студентов в вузах — одна из главных программ обучения.

Глава 1 ОСНОВЫ НАУЧНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ

1.1 НАУКА

Наука — это непрерывно развивающаяся система знаний объективных законов природы, общества и мышления, получаемых и превращаемых в непосредственную производительную силу общества в результате специальной деятельности людей.

Науку можно рассматривать в различных измерениях:

- 1) как специфическую форму общественного сознания, основу которой составляет система знаний;
- 2) как процесс познания закономерностей объективного мира;
- 3) как определенный вид общественного разделения труда;
- 4) как один из важных факторов общественного развития и как процесс производства знаний и их использование.

Не всякое знание можно рассматривать как научное. Нельзя признать научными те знания, которые получает человек лишь на основе простого наблюдения. Эти знания играют в жизни людей важную роль, но они не раскрывают сущности явлений, взаимосвязи между ними, которая позволила бы объяснить, почему данное явление протекает так или иначе, и предсказать дальнейшее его развитие.

Правильность научного знания определяется не только логикой, но прежде всего обязательной проверкой его на практике. Научные знания принципиально отличаются от слепой веры, от беспрекословного признания истинным того или иного положения, без какого-либо логического его обоснования и практической проверки. Раскрывая закономерные связи действительности, наука выражает их в абстрактных понятиях и схемах, строго соответствующих этой действительности.

Основным признаком и главной функцией науки является познание объективного мира. Наука создана для непосредственного выявления существенных сторон всех явлений природы, общества и мышления.

Цель науки — познание законов развития природы и общества и воздействие на природу на основе использования знаний для получения полезных обществу результатов. Пока соответствующие законы не открыты, человек может лишь описывать явления, собирать, систематизировать факты, но он ничего не может объяснить и предсказать.

Развитие науки идет от сбора факторов, их изучения и систематизации, обобщения и раскрытия отдельных закономерностей к связанной, логически стройной системе научных знаний, которая позволяет объяснить уже известные факты и предсказать новые.

Путь познания определяется от живого созерцания к абстрактному мышлению и от последнего к практике.

Процесс познания включает накопление фактов. Без систематизации и обобщения, без логического осмысления фактов не может существовать ни одна наука. Но хотя факты — это воздух ученого, сами по себе они еще не наука. Факты становятся составной частью научных знаний, когда они выступают в систематизированном, обобщенном виде.

Факты систематизируют и обобщают с помощью простейших абстракций — понятий (определений), являющихся важными структурными элементами науки. Наиболее широкие понятия называют категориями. Это самые общие абстракции. К категориям относятся философские понятия о форме и содержании явлений, в теоретической экономике — это товар, стоимость и т. д.

Важная форма знаний — принципы (постулаты), аксиомы. Под принципом понимают исходные положения какой-либо отрасли науки. Они являются начальной формой систематизации знаний (аксиомы евклидовой геометрии, постулат Бора в квантовой механике и т. д.).

Важнейшим составным звеном в системе научных знаний являются научные законы, отражающие наиболее существенные, устойчивые, повторяющиеся объективные внутренние связи в природе, обществе и мышлении. Обычно законы выступают в форме определенного соотношения понятий, категорий.

Наиболее высокой формой обобщения и систематизации знаний является теория.

Под теорией понимают учение об обобщенном опыте (практике), формулирующее научные принципы и методы, которые позволяют обобщить и познать существующие процессы и явления, проанализировать действие на них разных факторов и предложить рекомендации по использованию их в практической деятельности людей.

Наука включает в себя также методы исследования. Под методом понимают способ теоретического исследования или практического осуществления какого-либо явления или процесса.

Метод — это инструмент для решения главной задачи науки — открытия объективных законов действительности. Метод определяет необходимость и место применения индукции и дедукции, анализа и синтеза, сравнения теоретических и экспериментальных исследований.

Любая научная теория, объясняя характер тех или иных процессов действительности, всегда связана с определенным частным методом исследования. Опираясь на общие и частные методы исследования, ученый получает ответ на то, с чего надо начинать исследования, как относиться к фактам, как обобщать, каким путем идти к выводам.

В настоящее время все большее значение приобретает в качестве общего математический метод исследования, т.е. метод количественного изучения явлений и процессов. Это обусловлено бурным развитием кибернетики, вычислительной математики и ЭВМ.

Когда ученые не располагают достаточным фактическим материалом, то в качестве средства достижения научных результатов они используют гипотезы — научно обоснованные предположения, выдвигаемые для объяснения какого-либо процесса, которые после проверки могут оказаться истинными или ложными.

Гипотеза часто выступает как первоначальная формулировка, черновой вариант открываемых законов.

Характерной особенностью современной науки является то, что она превращается в сложный и непрерывно растущий социальный организм, в наиболее динамичную, подвижную, производительную силу общества.

Существует три группы основных возможностей повысить эффективность науки и научно-технического прогресса.

Возможности одной группы находятся в сфере непосредственной творческой деятельности исследователей и состоят в повышении методологического уровня научной работы, в выдвижении новых, более глубоких идей, в освоении перспективных методов исследований.

Возможности второй — в сфере управления научным процессом и состоят в создании наиболее благоприятных условий для плодотворного труда всех категорий работников науки и по всему спектру современного научного процесса.

Возможности третьей заключаются в совершенствовании социального, прежде всего экономического, механизма, способствующего быстрейшему освоению научных результатов производством.

1.2 НАУЧНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ

Формой осуществления и развития науки является научное исследование, т. е. изучение с помощью научных методов явлений и процессов, анализ влияния на них различных факторов, а также изучение взаимодействия между явлениями с целью получить убедительно доказанные и полезные для науки и практики решения с максимальным эффектом.

Цель научного исследования — определение конкретного объекта и всестороннее, достоверное изучение его структуры, характеристик, связей на основе разработанных в науке принципов и методов познания, а также получение полезных для деятельности человека результатов, внедрение в производство с дальнейшим эффектом.

Основой разработки каждого научного исследования является методология, т. е. совокупность методов, способов, приемов и их определенная последовательность, принятая при разработке научного исследования. В конечном счете, методология — это схема, план решения поставленной научно-исследовательской задачи.

Важную роль в научном исследовании играют возникающие при решении научных проблем познавательные задачи, наибольший интерес из которых представляют эмпирические и теоретические.

Эмпирические задачи направлены на выявление, точное описание и тщательное изучение различных факторов рассматриваемых явлений и процессов. В научных исследованиях они решаются с помощью различных методов познания – наблюдением и экспериментом.

Наблюдение — это метод познания, при котором объект изучают без вмешательства в него; фиксируют, измеряют лишь свойства объекта, характер его изменения.

Эксперимент — это наиболее общий эмпирический метод познания, в котором производят не только наблюдения и измерения, но и осуществляют перестановку, изменения объекта исследования и т. д. В этом методе можно выявить влияние одного фактора на другой. Эмпирические методы познания играют большую роль в научном исследовании. Они не только являются основой для подкрепления теоретических предпосылок, но часто составляют предмет нового открытия, научного исследования. Теоретические задачи направлены на изучение и выявление причин, связей, зависимостей, позволяющих установить поведение объекта, определить и изучить его структуру, характеристику на основе разработанных в науке принципов и методов познания. В результате полученных знаний формулируют законы, разрабатывают теорию, проверяют факты и др. Теоретические познавательные задачи формулируют таким образом, чтобы их можно было проверить эмпирически.

В решении эмпирических и сугубо теоретических задач научного исследования важная роль принадлежит логическому методу познания, позволяющему на основе умозаключительных трактовок объяснять явления и процессы, выдвигать различные предложения и идеи, устанавливать пути их решения. Этот метод базируется на результатах эмпирических исследований.

Результаты научных исследований оценивают тем выше, чем выше научность сделанных выводов и обобщений, чем достовернее они и эффективнее. Они должны создавать основу для новых научных разработок.

Одним из важнейших требований, предъявляемых к научному исследованию, является научное обобщение, которое позволит установить зависимость и связь между изучаемыми явлениями и процессами и сделать научные выводы. Чем глубже выводы, тем выше научный уровень исследования.

По целевому назначению научные исследования бывают теоретические и прикладные.

Теоретические исследования направлены на создание новых принципов. Это обычно фундаментальные исследования. Цель их — расширить знания общества и помочь более глубоко понять законы природы. Такие разработки используют в основном для дальнейшего развития новых теоретических исследований, которые могут быть долгосрочными, бюджетными и др.

Прикладные исследования направлены на создание новых методов, на основе которых разрабатывают новое оборудование, новые машины и материалы, способы производства и организации работ и др. Они должны удовлетворять потребность общества в развитии конкретной отрасли производства. Прикладные разработки могут быть долгосрочными и краткосрочными, бюджетными или хоздоговорными.

Цель разработки — преобразовать прикладные (или теоретические) исследования в технические приложения. Они не требуют проведения новых научных исследований.

Конечная цель разработок, которые проводятся в опытно-конструкторских бюро (ОКБ), проектных, опытных производствах, — подготовить материал для внедрения.

Исследовательскую работу выполняют в определенной последовательности. Процесс выполнения включает в себя шесть этапов:

- 1) формулирование темы;
- 2) формулирование цели и задач исследования;
- 3) теоретические исследования;
- 4) экспериментальные исследования;
- 5) анализ и оформление научных исследований;
- 6) внедрение и эффективность научных исследований.

Каждое научное исследование имеет тему. Темой могут быть различные вопросы науки и техники.

Обоснование темы — это важный этап в разработке научного исследования.

Научные исследования классифицируют по различным признакам:

а) по видам связи с общественным производством — научные исследования, направленные на создание новых процессов, машин, конструкций и т. д., полностью используемых для повышения эффективности производства;

научные исследования, направленные на улучшение производственных отношений, повышение уровня организации производства без создания новых средств труда;

теоретические работы в области общественных, гуманитарных и других наук, которые используются для совершенствования общественных отношений, повышения уровня духовной жизни людей и др.;

б) по степени важности для народного хозяйства — работы, выполняемые по заданию министерств и ведомств;

исследования, выполняемые по плану (по инициативе) научно-исследовательских организаций;

в) в зависимости от источников финансирования

— госбюджетные, финансируемые из средств государственного бюджета;

— хоздоговорные, финансируемые в соответствии с заключаемыми договорами между организациями-заказчиками, которые используют научные исследования в данной отрасли, и организациями, которые выполняют исследования;

г) по длительности разработки: долгосрочные, разрабатываемые в течение нескольких лет;

— краткосрочные, выполняемые обычно за один год.

1.3 НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ

Научно-техническая информация

Характерной чертой развития современной науки является бурный поток новых научных данных, получаемых в результате исследований. Ежегодно в мире издается более 500 тысяч книг по различным вопросам. Еще больше издается журналов. Но, несмотря на это, огромное количество научно-технической информации остается неопубликованной.

Информация имеет свойство "стареть". Это объясняется появлением новой печатной и неопубликованной информации или снижением потребности в данной информации. По зарубежным данным интенсивность падения ценности информации ("старения") ориентировочно составляет 10% в день для газет, 10% в месяц для журналов и 10% в год для книг.

Таким образом, отыскать новое, передовое, научное в решении данной темы — сложная задача не только для одного научного работника, но и для большого коллектива.

Недостаточное использование мировой информации приводит к дублированию исследований. Количество повторно получаемых данных достигает в различных областях научно-технического творчества 60 и даже 80%. А это потери, которые в США, например, оцениваются многими миллиардами долларов ежегодно.

Каждый шаг на пути прогресса науки достигается все большим трудом, все более дорогой ценой. За последние четыре десятилетия увеличение в два-три раза количества новых научных данных сопровождалось в мире восьми-, десятикратным ростом объема печатной и рукописной информации, пятнадцати-, двадцатикратным увеличением численности людей науки и более чем стократным ростом ассигнований на науку и на освоение ее результатов.

Для ускорения отбора необходимой документации из общего объема и повышения эффективности труда работников создана общегосударственная служба научно-технической информации (НТИ).

Общегосударственная служба включает в себя отраслевые информационные центры — Республиканский институт НТИ, информационные центры, отделы НТИ (ОНТИ) в НИИ, конструкторских бюро, на предприятиях.

Носителями информации могут быть различные документы:

книги (учебники, учебные пособия, монографии);
периодические издания (журналы, бюллетени, труды институтов, научные сборники);

нормативные документы (стандарты, СНИПы, ТУ, инструкции, временные указания, нормативные таблицы и др.);

каталоги и прейскуранты;

патентная документация (патенты, изобретения);

отчеты о научно-исследовательских и опытно-конструкторских работах;

информационные издания (сборники НТИ, аналитические обзоры, информационные листки, экспресс-информация, выставочные проспекты и др.);

переводы иностранной научно-технической литературы;

материалы научно-технических и производственных совещаний;

диссертации, авторефераты;

производственно-техническая документация организаций (отчеты, акты приемки работ и др.);

вторичные документы (реферативные обзоры, библиографические каталоги, реферативные журналы и др.).

Эти документы создают огромные информационные потоки, темпы которых ежегодно возрастают.

Различают восходящий и нисходящий потоки информации.

Восходящий — это поток информации от пользователей в регистрирующие органы. Вся научно-техническая информация регистрируется в Республиканском институте НТИ.

Исполнитель научно-технической работы (НИИ, вузы и др.) после утверждения плана работ обязан в месячный срок представить информационную карту в Республиканский институт НТИ. К восходящему потоку относят также статьи, направленные в различные журналы.

Нисходящий — это поток информации в виде библиографических обзорных реферативных и других данных, который направляется в низовые организации по их запросам.

Сбор, хранение и выдачу информации осуществляют справочно-информационные фонды (СИФ). В стране имеются отраслевые, республиканские и местные (в НИИ, вузах, ОКБ и т. д.) СИФ.

В СИФ установлен определенный порядок хранения информации. Имеется основной и справочный фонды.

Основной фонд (книги, журналы, переводы, отчеты и пр.) размещается на полках в алфавитном порядке по видам информации. Диссертации, отчеты, проектные материалы и другие громоздкие документы микрофильмируются с уменьшением в 200 и более раз. Отчет или диссертация объемом до 150 страниц помещается в контейнере диаметром 35 мм. Удобны также микрокарты (105x148 мм). На одной карте размещается более 80 страниц текста.

Справочный фонд — это вторичные информационные документы основного фонда. Он представлен в основном библиографическими и реферативными карточками (125x75 мм), хранимыми в каталожных выдвижных ящиках.

Справочный фонд состоит из главной картотеки (содержащей все опубликованные и неопубликованные документы, хранимые в данном СИФ), каталогов и карточек.

По алфавитному каталогу можно отыскать любую информацию в данном СИФ по фамилии автора, редактора или по названию первоисточника.

По систематическому каталогу можно подбирать информацию для различных отраслей знаний. Для ускорения отыскания нужной информации к каталогу прилагается ключ — алфавитный предметный указатель.

В регистрационной картотеке периодических изданий содержатся сведения о журналах, сборниках, бюллетенях, хранимых в данном СИФ (по годам и номерам).

Патенты и авторские свидетельства можно отыскать в картотеке описаний изобретений.

Картотека стандартов содержит различные нормативные документы — стандарты, нормы, ТУ, временные указания и пр.

Поиск нужной информации с каждым годом усложняется. Поэтому все научные работники должны знать основные положения, связанные с информационным поиском.

Информационный поиск — это совокупность операций, направленных на отыскание документов, которые необходимы для разработки темы. Поиск может быть ручной (осуществляется по обычным библиографическим карточкам, картотекам, печатным указателям), механический (носителем информации являются перфокарты), механизированный (основан на применении счетно-перфорационных машин) и автоматизированный (применение ЭВМ).

Информационный поиск осуществляется с помощью информационно-поискового языка (ИПЯ) — семантической (смысловой) системы символов и правил их сочетания. В информационно-поисковой системе применяют

различные варианты ИПЯ. В настоящее время наибольшее распространение получила универсальная десятичная классификация документов информации (УДК).

УДК разделяет все области знаний на десять отделов, каждый из которых делится на десять подразделов, а подраздел — на десять частей. Каждая часть детализируется до требуемой степени.

Структура УДК состоит из групп основных индексов и определителей. Группы делятся на подгруппы общих и специальных определителей.

УДК просто усваивается работниками издательств и библиотек, удобно шифруется, обладает относительно быстрым поиском информации для узкоспециализированных тем.

В последние годы все чаще применяются механизированная и автоматизированная системы поиска, которые устраняют громоздкость системы УДК.

1.4 МЕТОДОЛОГИЯ ТЕОРЕТИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ

Теоретические исследования должны быть творческими.

Творчество — это создание по замыслу новых ценностей, новые открытия, изобретения, установление неизвестных науке фактов, создание новой, ценной для человечества информации.

Опровергнуть существующие или создать новые научные гипотезы, дать глубокое объяснение процессов или явлений, которые раньше были непонятными или слабоизученными, связать воедино различные явления, то есть найти стержень изучаемого процесса, научно обобщить большое количество опытных данных — все это невозможно без теоретического творческого мышления.

Творческий процесс требует совершенствования известного решения. Совершенствование является процессом переконструирования объекта мышления в оптимальном направлении. Когда переработка достигает границ, определенных поставленной ранее целью, процесс оптимизации приостанавливается, создается продукт умственного труда. В теоретическом аспекте — это гипотеза исследования, т. е. научное предвидение.

Творческий процесс теоретического исследования имеет несколько стадий: знакомство с известными решениями; отказ от известных путей решения аналогичных задач; перебор различных вариантов решения; решение.

Творческое решение часто не укладывается в заранее намеченное планом. Иногда оригинальные решения появляются "внезапно", после казалось бы, длительных и бесплодных попыток.

Чем больше известных (типичных, шаблонных) решений, тем труднее добиться оригинального решения. Часто удачные решения возникают у специалистов смежных областей, на которых не давит груз известных решений. Творческий процесс представляет по существу разрыв привычных представлений и взгляд на явления с другой точки зрения.

Собственные творческие мысли, оригинальные решения возникают тем чаще, чем больше сил, труда, времени затрачивается на постоянное обдумывание объекта исследования, чем глубже научный работник увлечен исследовательской работой.

Успешное выполнение теоретических исследований зависит не только от кругозора, настойчивости и целеустремленности научного работника, но и от того, в какой мере он владеет методами дедукции и индукции.

Дедуктивный — это такой способ исследования, при котором частные положения выводятся из общих положений.

Индуктивный — это такой способ исследования, при котором по частным фактам и явлениям устанавливаются общие принципы и законы.

Данный способ широко применяют в теоретических исследованиях. Так, Д. И. Менделеев, используя частные факты о химических элементах, сформулировал закон, известный под названием "периодический".

При теоретических исследованиях используют как индукцию, так и дедукцию.

Обосновывая гипотезу научного исследования, устанавливают ее соответствие общим законам диалектики и естествознания (дедукция). В то же время гипотезу формулируют на основе частных фактов (индукция).

Особую роль в теоретических исследованиях играют способы анализа и синтеза.

Анализ — это способ научного исследования, при котором явление расчленяется на составные части.

Синтез — противоположный анализу способ, заключающийся в исследовании явления в целом, на основе объединения связанных друг с другом элементов в единое целое. Синтез позволяет обобщать понятия, законы, теории.

Методы анализа и синтеза взаимоувязаны, их одинаково используют в научных исследованиях.

При анализе явлений и процессов возникает потребность рассмотреть большое количество фактов (признаков). Здесь важно уметь выделить главное. В этом случае может быть применен способ ранжирования, с помощью которого исключают все второстепенное, не влияющее существенно на рассматриваемое явление.

В научных исследованиях широко применяется способ абстрагирования, то есть отвлечение от второстепенных фактов с целью сосредоточиться на важнейших особенностях изучаемого явления. Например, при исследовании работы какого-либо механизма анализируют

расчетную схему, которая отображает основные, существенные свойства механизма.

В ряде случаев используют способ формализации. Сущность его состоит в том, что основные положения процессов и явлений представляют в виде формул и специальной символики.

Применение символов и других знакомых систем позволяет установить закономерности между изучаемыми фактами.

В теоретических исследованиях возможны два метода: логический и исторический. Логический метод включает в себя гипотетический и аксиоматический.

Гипотетический метод основан на разработке гипотезы, научного предположения, содержащего элементы новизны и оригинальности.

Гипотеза должна полнее и лучше объяснить явления и процессы, подтверждаться экспериментально и соответствовать общим законам диалектики и естествознания. Этот метод исследования является основным и наиболее распространенным в прикладных науках.

Гипотеза составляет суть, методологическую основу, теоретическое предвидение, стержень теоретических исследований.

Являясь руководящей идеей всего исследования, она определяет направление и объем теоретических разработок.

Сформулировать наиболее четко и полно рабочую гипотезу, как правило, трудно. От того, как сформулирована гипотеза, зависит степень ее приближения к окончательному теоретическому решению темы, т. е. трудоемкость и продолжительность теоретических разработок. Успех зависит от полноты собранной информации, глубины ее творческого анализа, стройности и целенаправленности методических выводов по результатам анализа, четко сформулированных целей и задач исследования, опыта и эрудиции научного работника.

На стадии формулирования гипотезы теоретическую часть необходимо расчленить на отдельные вопросы, что позволит упростить их проработку.

Основой для проработки каждого вопроса являются теоретические исследования, выполненные различными авторами и организациями.

Научный работник на основе их глубокой проработки, критического анализа и формулирования (в случае необходимости) своих предложений развивает существующие теоретические представления или предлагает новое, более рациональное теоретическое решение темы.

Аксиоматический метод основан на очевидных положениях (аксиомах), принимаемых без доказательства. По этому методу теория разрабатывается на основе дедуктивного принципа. Более широкое распространение он получил в теоретических науках (математике, математической логике и др.).

Исторический метод позволяет исследовать возникновение, формирование и развитие процессов и событий в хронологической последовательности с целью выявить внутренние и внешние связи, закономерности и противоречия. Данный метод исследования используется преимущественно в общественных и, главным образом, в исторических науках. В прикладных же науках он применяется, например, при изучении развития и формирования тех или иных отраслей науки и техники.

Между логическим и историческим методами существует единство, основанное на том, что любое логическое познание должно рассматриваться в историческом аспекте.

В прикладных науках основным методом теоретических исследований является гипотетический. Его методология включает в себя следующее: изучение физической, химической, экономической и т. п. сущности исследуемого явления с помощью описанных выше способов познания; формулирование гипотезы и составление расчетной схемы (модели) исследования; выбор математического метода исследования модели и ее изучение; анализ теоретических исследований и разработка теоретических положений.

Описание физической или экономической сущности исследуемого явления (или процесса) составляет основу теоретических разработок. Такое описание должно всесторонне освещать суть процесса и базироваться на законах физики, химии, механики, физической химии, политэкономии и др. Для этого исследователь должен знать классические законы естественных и общественных наук и уметь их использовать применительно к рабочей гипотезе научного исследования.

В последнее время все большее значение приобретают исследования по вопросам прогнозирования и экономического обоснования, а также организации производства, отражающих в комплексе сложные системы. Оптимизация структур предприятий, информационные и другие управленческие процессы занимают ведущее место в исследованиях, что обусловлено внедрением ЭВМ.

Учитывая изложенное, можно более эффективно и экономно сформулировать гипотезу научного исследования и наметить план его выполнения.

Первичным в познании физической и экономической сущности процессов выступают наблюдения. Любой процесс зависит от многих действующих на него факторов. Каждое наблюдение или измерение может зафиксировать лишь некоторые факторы. Для того чтобы наиболее полно понять процесс, необходимо иметь большое количество наблюдений и измерений. Выделить главное и затем глубоко исследовать процессы или явления с помощью обширной, но не систематизированной информации

затруднительно. Поэтому такую информацию стремятся "сгустить" в некоторое абстрактное понятие — "модель".

Под моделью понимают искусственную систему, отображающую основные свойства изучаемого объекта — оригинала. Модель — это изображение в удобной форме многочисленной информации об изучаемом объекте. Она находится в определенном соответствии с последним, может заменить его при исследовании и позволяет получить информацию о нем.

Метод моделирования — изучение явлений с помощью моделей — один из основных в современных исследованиях.

Различают физическое и математическое моделирование. При физическом моделировании физика явлений в объекте и модели и их математические зависимости одинаковы. При математическом моделировании физика явлений может быть различной, а математические зависимости одинаковыми. Математическое моделирование приобретает особую ценность, когда возникает необходимость изучить очень сложные процессы.

При построении модели свойства и сам объект обычно упрощают, обобщают. Чем ближе модель к оригиналу, тем удачнее она описывает объект, тем эффективнее теоретическое исследование и тем ближе полученные результаты к принятой гипотезе исследования.

Модели могут быть физические, математические, натурные.

Физические модели позволяют наглядно представлять протекающие в природе процессы. С помощью физических моделей можно изучать влияние отдельных параметров на течение физических процессов.

Математические модели позволяют количественно исследовать явления, трудно поддающиеся изучению на физических моделях.

Натурные модели представляют собой масштабно изменяемые объекты, позволяющие наиболее полно исследовать процессы, протекающие в натуральных условиях.

Стандартных рекомендаций по выбору и построению моделей не существует. Модель должна отображать существенные явления процесса. Мелкие факторы, излишняя детализация, второстепенные явления и т. п. лишь усложняют модель, затрудняют теоретические исследования, делают их громоздкими, нецеленаправленными. Поэтому модель должна быть оптимальной по своей сложности, желательно наглядной, но главное — достаточно адекватной, т. е. описывать закономерности изучаемого явления с требуемой точностью.

Для построения наилучшей модели необходимо иметь глубокие и всесторонние знания не только по теме и смежным наукам, но и хорошо знать практические аспекты исследуемой задачи.

В отдельных случаях модель исследуемого явления может быть ограничена лишь описанием сущности.

Иногда построение физических моделей и математическое описание явления невозможно. Однако и при этом необходимо сформулировать рабочую гипотезу, проиллюстрировать ее графиками, таблицами, предположить и оценить результаты, которые должны быть получены на основе этой гипотезы, спланировать и провести научно-исследовательскую работу.

Многообразные физические и экономические модели изучаемых процессов исследуют математическими методами, которые могут быть разделены на такие основные группы.

Аналитические методы исследования (элементарная математика, дифференциальные и интегральные уравнения, вариационное исчисление и другие разделы высшей математики), используемые для изучения непрерывных детерминированных процессов.

С помощью аналитических методов исследования устанавливают математическую зависимость между параметрами модели. Эти методы позволяют глубоко и всесторонне изучить исследуемые процессы, установить точные количественные связи между аргументами и функциями, глубоко проанализировать исследуемые явления.

Методы математического анализа с использованием эксперимента (метод анализа, теория подобия, метод размерностей) и др.

Аналитические зависимости позволяют на основе функционального анализа уравнений изучать процессы в общем виде и являются математической моделью класса процессов. Математическая модель может быть представлена в виде функции, уравнения, в виде системы уравнений, дифференциальных или интегральных уравнений.

Такие модели обычно содержат большое количество информации.

Характерной особенностью математических моделей является то, что они могут быть преобразованы с помощью математического аппарата. Так, например, функции можно исследовать на экстремум; дифференциальные или интегральные уравнения можно решить. При этом исследователь получает новую информацию о функциональных связях и свойствах моделей.

Использование математических моделей является одним из основных методов современного научного исследования. Но он имеет существенные недостатки. Для того чтобы из всего класса найти частное решение, присущее лишь данному процессу, необходимо задать условия однозначности. Установление краевых условий требует проведения достоверного опыта и тщательного анализа экспериментальных данных. Неправильное принятие краевых условий приводит к тому, что подвергается теоретическому анализу не тот процесс, который планируется, а видоизмененный.

Кроме указанного недостатка аналитических методов, во многих случаях отыскать аналитические выражения с учетом условий

однозначности, наиболее реально отображающих физическую сущность изучаемого процесса, или вообще невозможно или чрезвычайно трудно. Иногда, исследуя сложный физический процесс при хорошо обоснованных краевых условиях, упрощают исходные дифференциальные уравнения из-за невозможности или чрезмерной громоздкости их решения, что искажает его физическую сущность. Таким образом, очень часто реализовать аналитические зависимости сложно.

Экспериментальные методы позволяют глубоко изучить процессы в пределах точности техники эксперимента и сконцентрировать внимание на тех параметрах процесса, которые представляют наибольший интерес.

Однако результаты конкретного эксперимента не могут быть распространены на другой процесс, даже близкий по физической сущности, потому что результаты любого эксперимента отображают индивидуальные особенности лишь исследуемого процесса.

Из опыта еще невозможно окончательно установить, какие из параметров оказывают решающее влияние на ход процесса, и как будет протекать процесс, если изменять различные параметры одновременно. При экспериментальном методе каждый конкретный процесс должен быть исследован самостоятельно.

В конечном счете, экспериментальные методы позволяют установить частные зависимости между отдельными переменными в строго определенных интервалах изменения. Анализ переменных характеристик за пределами этих интервалов может привести к искажению зависимости, грубым ошибкам.

Таким образом, и аналитические, и экспериментальные методы имеют свои преимущества и недостатки, которые часто затрудняют эффективное решение практических задач. Поэтому чрезвычайно плодотворным является сочетание положительных сторон аналитических и экспериментальных методов исследования.

Явления, процессы изучаются не изолированно друг от друга, а комплексно. Различные объекты с их специфическими переменными величинами объединяются в комплексы, характеризующиеся едиными законами. Это позволяет распространить анализ одного явления на другие или целый класс аналогичных явлений. При таком принципе исследований уменьшается число переменных величин, они заменяются обобщенными критериями. В результате упрощается искомое математическое выражение. На этом принципе основаны методы сочетания аналитических способов исследования с экспериментальными методами аналогии, подобия, размерностей, являющихся разновидностью методов моделирования.

Вероятностно-статистические методы исследования (статистика и теория вероятностей, дисперсионный и коррекционный анализы, теория

надежности, метод Монте-Карло и др.) для изучения случайных процессов — дискретных и непрерывных.

Для исследования сложных процессов вероятностного характера с 1950 г. стали применять метод Монте-Карло. С его помощью в настоящее время решают широкий круг задач, в которых ставят цель отыскать наилучшее решение из множества рассматриваемых вариантов: отыскать наилучший вариант размещения баз, складов, предприятий; определить оптимальное количество автомобилей, обслуживающих объект; уточнить пропускную способность АЗС и др.

Метод Монте-Карло, называемый методом статистического моделирования или статистических испытаний, представляет собой численный метод решения сложных задач. Он основан на использовании случайных чисел, моделирующих вероятностные процессы. Результаты решения метода позволяют установить эмпирические зависимости исследуемых процессов. Решение задач методом Монте-Карло эффективно лишь с использованием быстродействующих ЭВМ.

Методы системного анализа (исследование операций, теория массового обслуживания, теория управления, теория множеств и др.) получили широкое распространение в последнее время, что в значительной степени обусловлено развитием ЭВМ, обеспечивающим быстрое решение и анализ сложных математических задач.

Под системным анализом понимают совокупность приемов и методов для изучения сложных объектов — систем, представляющих собой сложную совокупность взаимодействующих между собой элементов. Взаимодействие элементов системы характеризуется прямыми и обратными связями. Сущность системного анализа состоит в том, чтобы выявить эти связи и установить их влияние на поведение всей системы в целом.

Системный анализ используют для исследования таких сложных систем, как экономика автомобильного транспорта, автотранспортное предприятие и др.

Наиболее часто рассматривают развитие этих систем во времени. Эффективно методы системного анализа могут быть использованы при планировании и организации технологии производственных процессов предприятий.

Системный анализ в большинстве случаев производят в целях оптимизации процессов и управления системами, заключающихся в выборе такого варианта управления, при котором достигается минимальное или максимальное значение заданной (выбранной) величины — критерия оптимизации. Сложность выбора надлежащего критерия состоит в том, что на практике в задачах оптимизации и управления имеют дело со многими критериями, которые часто бывают взаимно противоречивыми. Математически правильная постановка задачи

оптимизации предполагает наличие лишь одного критерия. Наиболее часто выбирают какой-либо один критерий, а для других устанавливают пороговые (предельно допустимые) значения. Иногда применяют смешанные критерии, представляющие собой функцию от первичных параметров. Во многих случаях критерии оптимизации называют целевыми функциями.

Подробно обо всех изложенных математических методах исследования студенты ознакамливаются в специальных дисциплинах, читаемых по специальностям экономических факультетов.

Этап теоретических разработок научного исследования включает в себя следующие основные разделы: 1) изучение физической или экономической сущности процесса, явлений; 2) формулирование гипотезы исследования, выбор, обоснование и разработка физической или экономической модели; 3) математизация модели; 4) анализ теоретических решений, формулирование выводов.

Может быть принята и другая структура теоретической части исследования, например, если не удастся выполнить математические исследования, то формулируют рабочую гипотезу в словесной форме, привлекая графики, таблицы и пр. Однако необходимо стремиться к применению математизации выдвинутых гипотез и других научных выводов.

Наиболее важной составной частью научных исследований являются эксперименты. Это один из основных способов получить новые научные знания.

Более 2/3 всех трудовых ресурсов науки затрачивается на эксперименты. В основе экспериментального исследования лежит эксперимент, представляющий собой научно поставленный опыт или наблюдение явления в точно учитываемых условиях, позволяющих следить за его ходом, управлять им, воссоздавать его каждый раз при повторении этих условий.

От обычного, обыденного, пассивного наблюдения эксперимент отличается активным воздействием исследователя на изучаемое явление.

Основной целью эксперимента является проверка теоретических положений (подтверждение рабочей гипотезы), а также более широкое и глубокое изучение темы научного исследования.

Эксперимент должен быть проведен по возможности в кратчайший срок с минимальными затратами при самом высоком качестве полученных результатов.

Различают эксперименты естественные и искусственные.

Естественные эксперименты характерны при изучении социальных явлений (социальный эксперимент) в обстановке, например, производства, быта и т. п.

Искусственные эксперименты широко применяются во многих естественнонаучных исследованиях. В этом случае изучают явления, изолированные до требуемой степени, чтобы оценить их в количественном и качественном отношении.

Иногда возникает необходимость провести поисковые экспериментальные исследования. Они необходимы в том случае, если затруднительно классифицировать все факторы, влияющие на изучаемое явление вследствие отсутствия достаточных предварительных данных. На основе предварительного эксперимента строится программа исследований в полном объеме.

Экспериментальные исследования бывают лабораторные и производственные.

Лабораторные опыты проводят с применением типовых приборов, специальных моделирующих установок, стендов, оборудования и т. д.

Эти исследования позволяют наиболее полно и доброкачественно, с требуемой повторяемостью изучить влияние одних характеристик при варьировании других.

Лабораторные опыты в случае достаточно полного научного обоснования эксперимента (математическое планирование) позволяют получить хорошую научную информацию с минимальными затратами. Однако такие эксперименты не всегда полностью моделируют реальный ход изучаемого процесса, поэтому возникает потребность в проведении производственного эксперимента.

Производственные экспериментальные исследования имеют целью изучить процесс в реальных условиях с учетом воздействия различных случайных факторов производственной среды.

Одной из разновидностей производственных экспериментов является соби́рание материалов в организациях, которые накапливают по стандартным формам те или иные данные. Ценность этих материалов заключается в том, что они систематизированы за многие годы по единой методике. Такие данные хорошо поддаются обработке методами статистики и теории вероятностей.

В зависимости от темы научного исследования объем экспериментов может быть разным. В лучшем случае для подтверждения рабочей гипотезы, достаточно лабораторного эксперимента, но иногда приходится проводить серию экспериментальных исследований: предварительных (поисковых), лабораторных, полигонных на эксплуатируемом объекте.

В ряде случаев на эксперимент затрачивается большое количество средств. Научный работник производит огромное количество наблюдений и измерений, получает множество диаграмм, графиков, выполняет неоправданно большое количество испытаний.

На обработку и анализ такого эксперимента затрачивается много времени. Иногда оказывается, что выполнено много лишнего, ненужного.

Все это возможно, когда экспериментатор четко не обосновал цель и задачи эксперимента. В других случаях результаты длительного, обширного эксперимента не полностью подтверждают рабочую гипотезу научного исследования.

Как правило, это также свойственно для эксперимента, четко не обоснованного целью и задачами. Поэтому прежде чем приступить к экспериментальным исследованиям, необходимо разработать методологию эксперимента.

Методология эксперимента — это общая структура (проект) эксперимента, т. е. постановка и последовательность выполнения экспериментальных исследований. Методология эксперимента включает в себя следующие основные этапы:

- 1) разработку плана-программы эксперимента;
- 2) оценку измерений и выбор средств для проведения эксперимента;
- 3) проведение эксперимента;
- 4) обработку и анализ экспериментальных данных.

Приведенное количество этапов справедливо для традиционного эксперимента. В последнее время широко применяют математическую теорию эксперимента, позволяющую резко повысить точность и уменьшить объем экспериментальных исследований.

В этом случае методология эксперимента включает такие этапы: разработку плана-программы эксперимента; оценку измерения и выбор средств для проведения эксперимента; математическое планирование эксперимента с одновременным проведением экспериментального исследования, обработкой и анализом полученных данных.

Теперь остановимся несколько подробнее на этапах экспериментального исследования.

План-программа включает наименование темы исследования, рабочую гипотезу, методику эксперимента, перечень необходимых материалов, приборов, установок, список исполнителей эксперимента, календарный план работ и смету на выполнение эксперимента.

В ряде случаев включают работы по конструированию и изготовлению приборов, аппаратов, приспособлений, методическое их обследование, а также программы опытных работ на предприятиях.

Основа плана-программы — методика эксперимента. Один из наиболее важных этапов составления плана-программы — определение цели и задач эксперимента. Четко обоснованные задачи — это весомый вклад в их решение. Количество задач должно быть небольшим. Для конкретного (не комплексного) эксперимента оптимальным количеством является 3—4 задачи. В большом, комплексном эксперименте их может быть 8—10.

Необходимо правильно выбрать варьирующие факторы, т. е. установить основные и второстепенные характеристики, влияющие на

исследуемый процесс. Вначале анализируют расчетные (теоретические) схемы процесса.

На основе этого классифицируют все факторы и составляют из них убывающий по важности для данного эксперимента ряд. Правильный выбор основных и второстепенных факторов играет важную роль в эффективности эксперимента, поскольку эксперимент и сводится к нахождению зависимостей между этими факторами.

В тех случаях, когда трудно сразу выявить роль основных и второстепенных факторов, выполняют небольшой по объему поисковый эксперимент.

Основным принципом установления степени важности характеристики является ее роль в исследуемом процессе. Для этого изучают процесс в зависимости от какой-то одной переменной при остальных постоянных. Такой принцип проведения эксперимента оправдывает себя лишь в тех случаях, когда переменных характеристик мало — 1—3. Если же переменных величин много, целесообразно применить принцип многофакторного анализа.

Обоснование средств измерений — это выбор необходимых для наблюдений и измерений приборов, оборудования, машин, аппаратов и пр. Средства измерения могут быть выбраны стандартные или в случае отсутствия таковых — изготовлены самостоятельно.

Очень ответственной частью является установление точности измерений и погрешностей. Методы измерений должны базироваться на законах специальной науки — метрологии.

В методике подробно проектируют процесс проведения эксперимента. В начале, составляют последовательность (очередность) проведения операций измерений и наблюдений. Затем тщательно описывают каждую операцию в отдельности с учетом выбранных средств для проведения эксперимента. Особое внимание уделяют методам контроля качества операций, обеспечивающих при минимальном (ранее установленном) количестве измерений высокую надежность и заданную точность. Разрабатывают формы журналов для записи результатов наблюдений и измерений.

Важным разделом методики является выбор методов обработки и анализа экспериментальных данных. Обработка данных сводится к систематизации всех цифр, классификации, анализу. Результаты экспериментов должны быть сведены в удобочитаемые формы записи — таблицы, графики, формулы, номограммы, позволяющие быстро и доброкачественно сопоставлять полученные результаты.

Особое внимание в методике должно быть уделено математическим методам обработки и анализу опытных данных — установлению эмпирических зависимостей, аппроксимации связей между варьирующими

характеристиками, установлению критериев и доверительных интервалов и др.

После установления методики находят объем и трудоемкость экспериментальных исследований, которые зависят от глубины теоретических разработок, степени точности принятых средств измерений. Чем четче сформулирована теоретическая часть исследования, тем меньше объем эксперимента.

После установления объема экспериментальных работ составляют перечень необходимых средств измерений, объем материалов, список исполнителей, календарный план и смету расходов. План-программу рассматривает научный руководитель, обсуждают в научном коллективе и утверждают в установленном порядке.

Проведение эксперимента является важнейшим и наиболее трудоемким этапом. Экспериментальные исследования необходимо проводить в соответствии с утвержденным планом-программой и особенно методикой эксперимента. Приступая к эксперименту, окончательно уточняют методику его проведения, последовательность испытаний.

При сложном эксперименте часто возникают случаи, когда ожидаемый результат получают позже, чем предусматривается планом. Поэтому научный работник должен проявить терпение, выдержку, настойчивость и довести эксперимент до получения результатов.

Особое значение имеет добросовестность при проведении экспериментальных работ; недопустима небрежность, что приводит к большим искажениям, ошибкам. Нарушения этих требований приводит к повторным экспериментам, что продлевает исследования.

Обязательным требованием проведения эксперимента является ведение журнала. Форма журнала может быть произвольной, но должна наилучшим образом соответствовать исследуемому процессу с максимальной фиксацией всех факторов. В журнале отмечают тему НИР и тему эксперимента, фамилию исполнителя, время и место проведения эксперимента, характеристику окружающей среды, данные об объекте эксперимента и средствах измерения, результаты наблюдений, а также другие данные для оценки получаемых результатов.

Журнал нужно заполнять аккуратно, без каких-либо исправлений.

При получении в одном статистическом ряду результатов, резко отличающихся от соседних измерений, исполнитель должен записать все данные без искажений и указать обстоятельства, сопутствующие указанному измерению. Это позволит установить причины искажений и квалифицировать измерения как соответствующие реальному ходу процесса или как грубый промах.

Одновременно с измерениями исполнитель должен проводить предварительную обработку результатов и их анализ. Здесь особо должны проявляться его творческие способности. Такой анализ позволяет

контролировать исследуемый процесс, корректировать эксперимент, улучшать методику и повышать эффективность эксперимента.

Важны при этом консультации с коллегами по работе и, особенно с научным руководителем. В процессе эксперимента необходимо соблюдать требования инструкций по промсанитарии, технике безопасности, пожарной профилактике. Исполнитель должен уметь организовать рабочее место, руководствуясь принципами HОT.

Вначале результаты измерений сводят в таблицы по варьирующим характеристикам для различных изучаемых вопросов. Очень тщательно уточняют сомнительные цифры. Устанавливают точность обработки опытных данных.

Особое место отведено анализу эксперимента — завершающей части, на основе которой делают вывод о подтверждении гипотезы научного исследования. Анализ эксперимента — это творческая часть исследования. Иногда за цифрами трудно четко представить физическую сущность процесса. Поэтому требуется особо тщательное сопоставление фактов, причин, обуславливающих ход того или иного процесса и установление адекватности гипотезы и эксперимента.

При обработке результатов измерений и наблюдений широко используют методы графического изображения.

Графическое изображение дает наиболее наглядное представление о результатах экспериментов, позволяет лучше понять физическую сущность исследуемого процесса, выявить общий характер функциональной зависимости изучаемых переменных величин, установить наличие максимума или минимума функции.

Для графического изображения результатов измерений (наблюдений), как правило, применяют систему прямоугольных координат. Прежде чем строить график, необходимо знать ход (течение) исследуемого явления. Качественные закономерности и форма графика экспериментатору ориентировочно известны из теоретических исследований.

Точки на графике необходимо соединять плавной линией так, чтобы они по возможности ближе проходили ко всем экспериментальным точкам. Если соединить точки прямыми отрезками, то получим ломаную кривую. Она характеризует изменение функции по данным эксперимента. Обычно функции имеют плавный характер. Поэтому при графическом изображении результатов измерений следует проводить между точками плавные кривые.

Резкое искривление графика объясняется погрешностями измерений.

Большое значение имеет выбор масштаба графика, что связано с размерами чертежа и соответственно с точностью снимаемых, с него значений величин. Известно, что чем крупнее масштаб, тем выше точность снимаемых значений. Однако, как правило, графики не превышают размеров 20x15 см, что является удобным при составлении отчетов.

Масштаб по координатным осям обычно применяют разный. От его выбора зависит форма графика — он может быть плоским (узким) или вытянутым (широким) вдоль оси.

Расчетные графики, имеющие максимум (минимум) функции или какой-либо сложный вид, особо тщательно необходимо вычерчивать в зонах изгиба.

На таких участках количество точек для вычерчивания графика должно быть значительно больше, чем на главных участках.

В некоторых случаях строят номограммы, существенно облегчающие применение для систематических расчетов сложных теоретических или эмпирических формул в определенных пределах измерения величин. Номограммированы могут быть любые алгебраические выражения. В результате сложные математические выражения можно решать сравнительно просто графическими методами. Построение номограмм — трудоемкая операция. Однако, будучи раз построенной, номограмма может быть использована для нахождения любой из переменных, входящих в номограммированные уравнения. Применение ЭВМ существенно снижает трудоемкость номограммирования.

Кривые, построенные по экспериментальным точкам, выравнивают известными в статистике методами. Например, методом выравнивания, который заключается в том, что кривую, построенную по экспериментальным точкам, представляют линейной функцией. Для нахождения параметров заданных уравнений часто применяют метод средних и метод наименьших квадратов.

Для исследования закономерностей между явлениями (процессами), которые зависят от многих, иногда неизвестных факторов, применяют корреляционный анализ.

В процессе проведения эксперимента возникает потребность проверить соответствие экспериментальных данных теоретическим предпосылкам, т. е. проверить гипотезу исследования. Проверка экспериментальных данных на адекватность необходима также во всех случаях на стадии анализа теоретико-экспериментальных исследований. Методы оценки адекватности основаны на использовании доверительных интервалов, позволяющих с заданной доверительной вероятностью определять искомые значения оцениваемого параметра. Суть такой проверки состоит в сопоставлении полученной или предполагаемой теоретической функции $y = f(x)$ с результатами измерений.

В практике адекватности применяют различные критерии согласия: Фишера, Пирсона, Романовского.

1.5 АНАЛИЗ ТЕОРЕТИКО-ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ И ФОРМУЛИРОВАНИЕ ВЫВОДОВ И ПРЕДЛОЖЕНИЙ

Основой совместного анализа теоретических и экспериментальных исследований является сопоставление выдвинутой рабочей гипотезы с опытными данными наблюдений.

Теоретические и экспериментальные данные сравнивают методом сопоставления соответствующих графиков.

Критериями сопоставления могут быть минимальные, средние и максимальные отклонения экспериментальных результатов от данных, установленных расчетом на основе теоретических зависимостей. Возможно также вычисление среднеквадратического отклонения и дисперсии. Однако наиболее достоверными, следует считать критерии адекватности (соответствия) теоретических зависимостей экспериментальным.

В результате теоретико-экспериментального анализа могут возникнуть три случая:

1) установлено полное или достаточно хорошее совпадение рабочей гипотезы, теоретических предпосылок с результатами опыта.

При этом дополнительно группируют полученный материал исследований таким образом, чтобы из него вытекали основные положения разработанной ранее рабочей гипотезы, в результате чего последняя превращается в доказанное теоретическое положение, в теорию;

2) экспериментальные данные лишь частично подтверждают положение рабочей гипотезы и в той или иной ее части противоречат ей. В этом случае рабочую гипотезу изменяют и перерабатывают так, чтобы она наиболее полно соответствовала результатам эксперимента. Чаще всего производят дополнительные корректировочные эксперименты с целью подтвердить изменения рабочей гипотезы, после чего она также превращается в теорию;

3) рабочая гипотеза не подтверждается экспериментом. Тогда ее критически анализируют и полностью пересматривают. Затем проводят новые экспериментальные исследования с учетом новой рабочей гипотезы. Отрицательные результаты научной работы, как правило, не являются бросовыми, они во многих случаях помогают выработать правильные представления об объектах, явлениях и процессах.

После выполненного анализа принимают окончательное решение, которое формулируют как заключение, выводы или предложения. Эта часть работы требует высокой квалификации, поскольку необходимо кратко, четко, научно выделить то новое и существенное, что является результатом исследования, дать ему исчерпывающую оценку и определить пути дальнейших исследований. Обычно по одной теме не рекомендуется

составлять много выводов (не более 5–10). Если же помимо основных выводов, отвечающих поставленной цели исследования, можно сделать еще и другие, то их формулируют отдельно, чтобы не затемнить конкретного ответа на основную задачу темы.

Все выводы целесообразно разделить на две группы: научные и производственные. При выполнении НИР заботятся о защите государственного приоритета на изобретения и открытия.

Далее приведена примерная схема анализа теоретико-экспериментальных исследований.

Общий анализ теоретических и экспериментальных исследований. Сопоставление экспериментов с теорией. Анализ расхождений. Уточнение теоретических моделей, исследований и выводов. Дополнительные эксперименты (в случае необходимости). Превращение гипотезы в теорию. Формулирование выводов, составление научно-технического отчета. Рецензирование. Составление доклада. Исправление рукописи.

Внедрение и эффективность научных исследований

Внедрение законченных научных исследований в производство — заключительный этап НИР.

Внедрение — это передача производству научной продукции (отчеты, инструкции, временные указания, технические условия, технический проект и т. д.) в удобной для реализации форме, обеспечивающей технико-экономический эффект.

НИР превращается в продукт лишь с момента ее потребления производством.

Заказчиками на выполнение НИР могут быть технические управления министерств, тресты, управления, предприятия, НИИ и т. д.

Подрядчик — научно-исследовательская организация, выполняющая НИР в соответствии с подрядным двусторонним договором, обязан сформулировать предложение для внедрения. Последнее в зависимости от условий договора должно содержать технические условия, техническое задание, проектную документацию, временную инструкцию, указание и т. д.

Процесс внедрения состоит из двух этапов: опытно-производственного внедрения и серийного внедрения (внедрение достижений науки, новой техники, новой технологии).

Как бы тщательно ни проводились НИР в научно-исследовательских организациях, все же они не могут всесторонне учесть различные, часто случайные факторы, действующие в условиях производства. Поэтому научная разработка на первом этапе внедрения требует опытной проверки в производственных условиях.

После опытно-производственного испытания новые материалы, конструкции, технологии, рекомендации, методики внедряют в серийное производство как элементы новой техники. На этом, втором, этапе научно-исследовательские организации не принимают участия во внедрении. Они могут по просьбе внедряющих организаций давать консультации или оказывать незначительную научно-техническую помощь.

Внедрение достижений науки и техники финансируют организации, которые его осуществляют.

Эффективность научных исследований

Под экономической эффективностью научных исследований в целом понимают снижение затрат общественного и живого труда на производство продукции в той отрасли, где внедряют законченные научно-исследовательские работы и опытно-конструкторские разработки (НИР и ОКР). Основные виды эффективности научных исследований:

1) экономическая эффективность — рост национального дохода, повышение производительности труда, качества продукции, снижение затрат на научные исследования;

2) укрепление обороноспособности страны;

3) социально-экономическая эффективность — ликвидация тяжелого труда, улучшение санитарно-гигиенических условий труда, очистка окружающей среды и т. д.;

4) престиж отечественной науки.

Наука является наиболее эффективной сферой капиталовложений. В мировой практике принято считать, что прибыль от капиталовложений в нее составляет 100—200% и намного выше прибыли любых отраслей. По данным зарубежных экономистов, на один доллар затрат на науку прибыль в год составляет 4—7 долларов и больше. В нашей стране эффективность науки также высокая. На 1 тг., затраченную на НИР и ОКР, прибыль составляет 3—8 тг.

С каждым годом наука обходится обществу все дороже. На нее расходуют огромные суммы. Поэтому в экономике науки возникает и вторая проблема — систематическое снижение народнохозяйственных затрат на исследования при возрастающем эффекте от их внедрения. В связи с этим под эффективностью научных исследований понимают также по возможности более экономное проведение НИР.

Хорошо известно, какое большое значение ныне придается вопросам ускоренного развития науки и НТП.

Делается это по глубоким стратегическим причинам, которые сводятся к тому объективному факту, что наука и система ее приложений стала реальной производительной силой, наиболее мощным фактором эффективного развития общественного производства.

Есть два кардинально различных пути ведения дел в экономике: экстенсивный путь развития и интенсивный. Путь экстенсивного развития — это расширение заводских площадей, увеличение числа станков и т. д. Интенсивный путь предполагает, чтобы каждый завод с каждого работающего станка, сельскохозяйственное предприятие с каждого гектара посевных площадей получали все больше и больше продукции. Это обеспечивается использованием новых научно-технических возможностей: новых средств труда, новых технологий, новых знаний. К интенсивным факторам относится и рост квалификации людей, и вся совокупность организационных и научно-технических решений, которыми вооружается современное производство.

Сегодня, примерно, каждая тенге, вложенная в науку, в НТП и освоение нововведений (новой техники, новых технологий) в производстве, дает в четыре раза больший эффект, чем та же тенге, вложенная в экстенсивные факторы.

Это очень существенное обстоятельство. Из него вытекает, что и впредь наша хозяйственная политика будет направлена на то, чтобы во всех сферах общественного производства решать проблемы дальнейшего развития преимущественно за счет интенсивных факторов. При этом особая роль отводится науке, а на саму науку распространяется то же самое требование. Сошлемся на характерные цифры. За последние 40—50 лет количество новых знаний увеличилось примерно в два-три раза, в то же время объем информации (публикаций, различной документации) увеличился в восемь-десять раз, а объем средств, отпускаемых на науку, — более чем в 100 раз. Эти цифры заставляют задуматься. Ведь рост ресурсов, затрачиваемых на науку, не самоцель. Следовательно, научную политику надо менять, необходимо решительно повысить эффективность работы научных учреждений.

Есть еще одно важное обстоятельство. В данном случае нас интересует не сам по себе прирост новых знаний, а прирост эффекта в производстве. Мы должны проанализировать: все ли нормально с пропорциями между получением знаний и их применением на производстве. Нужно опережающе высокими темпами увеличивать вложения в мероприятия по освоению результатов НТП, в производство.

Если суммарные затраты на фундаментальные и прикладные исследования, а также на опытно-конструкторские разработки принять за единицу, то отношение между вложениями в производство новых знаний и вложениями в освоение этих знаний народным хозяйством составит 1:12. А в действительности такое соотношение 1:7. Это свидетельствует о том, что в народном хозяйстве зачастую нет свободных мощностей, не хватает возможностей для маневра (в США такое соотношение 1:11).

В современной науке каждый четвертый — руководитель. Это действительный факт. Например, на Украине на 150 тыс. научных

работников 40 тыс. руководителей (директоров, заместителей, руководителей отделов, лабораторий, кафедр, групп и пр.). Вот и получается, что каждый четвертый, занятый в науке, — руководитель. Руководителей в науке больше, чем физиков, химиков, математиков и пр., отдельно взятых. Но математиков, физиков, химиков и прочих готовят вузы (и профессиональный уровень их знаний, как правило, очень высок).

Руководству же научной деятельностью их не обучали. Этому они учатся сами и самым непродуктивным способом — на своих ошибках. Решение этого вопроса тоже сможет поднять эффективность научных исследований.

Известно, что время между вложением в науку и отдачей от науки в экономику измеряется в нашей стране девятью годами. Это довольно большой срок. Каждый год сокращения этого срока означает выигрыш в 5 млрд. тг. Только на год быстрее — и получаем 5 млрд. тг. без каких-либо дополнительных затрат. В дальнейшем этот выигрыш будет еще значительнее.

Одним из путей повышения эффективности научных исследований является использование так называемых попутных или промежуточных результатов, которые зачастую совсем не используются или используются поздно и недостаточно полно.

Например, космические программы. Чем они оправдываются экономически? Конечно, в результате их разработки была улучшена радиосвязь, появилась возможность дальних передач телевизионных программ, повышена точность предсказания погоды, получены большие научные фундаментальные результаты в познании мира и т. д. Все это имеет или будет иметь экономическое значение.

На эффективность исследовательского труда прямо влияет оперативность научных изданий, прежде всего периодических. Анализ сроков нахождения статей в редакциях отечественных журналов показал, что они задерживаются вдвое дольше, чем в аналогичных зарубежных изданиях. Для сокращения этих сроков, по-видимому, целесообразно в нескольких журналах экспериментально проверить новый порядок публикаций: печатать только рефераты статей объемом до 4—5 страниц, а полные тексты издавать методом безнаборной печати в виде оттисков и высылать по запросам заинтересованных лиц и организаций.

Известно, что темпы роста инструментальной вооруженности современной науки должны примерно в 2,5—3 раза превышать темпы роста численности работающих в этой сфере. В целом по стране этот показатель еще недостаточно высок, а в некоторых научных организациях он заметно меньше единицы, что приводит к фактическому снижению КПД интеллектуальных ресурсов науки.

Современные научные приборы морально изнашиваются столь быстро, что за 4 — 5 лет, как правило, безнадежно устаревают. При

нынешних темпах НТП абсурдной выглядит так называемая бережная (по несколько часов в неделю) эксплуатация прибора.

Рационально приобретать приборов меньше, но самых совершенных, и загружать их максимально, не боясь износа, а через 2—3 года интенсивной эксплуатации заменять новыми, более современными.

Министерство промышленности, обновляя свою продукцию примерно каждые пять и более лет, лишь 10—13% ее выпускает на уровне мировых показателей. Среди причин этого явления важное место занимает распыленность и слабость научного потенциала соответствующих предприятий, делающие их не подготовленными к восприятию существенно нового, а тем более к разработке его силами своих ученых и инженеров.

Вместе с тем следует признать, что в целом индустриальный сектор науки еще очень слабо обеспечен высококвалифицированными кадрами исследователей. На каждую сотню центральных заводских лабораторий приходится лишь один кандидат наук. Большинство заводских научных подразделений, по масштабам работ сравнимых с обычными НИИ, имеют в несколько раз меньшее число докторов и кандидатов наук.

Особого внимания заслуживает проблема целевой подготовки кадров для индустриального сектора науки.

Для оценки эффективности исследований применяют разные критерии, характеризующие степень их результативности.

Фундаментальные исследования начинают отдавать капиталовложения лишь спустя значительный период после начала разработки. Результаты их обычно широко применяют в различных отраслях, иногда в тех, где их совсем не ожидали. Поэтому, подчас, нелегко планировать результаты таких исследований.

Фундаментальные теоретические исследования трудно оценить количественными критериями эффективности. Обычно можно установить только качественные критерии: возможность широкого применения результатов исследований в различных отраслях народного хозяйства страны; новизна явлений, дающая большой толчок для принципиального развития наиболее актуальных исследований; существенный вклад в обороноспособность страны; приоритет отечественной науки; отрасль, где могут быть начаты прикладные исследования; широкое международное признание работ; фундаментальные монографии по теме и цитируемость их учеными различных стран.

Эффективность прикладных исследований оценить значительно проще. В этом случае применяют различные количественные критерии.

Об эффективности любых исследований можно судить лишь после их завершения и внедрения, т. е. тогда, когда они начинают давать отдачу для народного хозяйства. Большое значение приобретает фактор времени. Поэтому продолжительность разработки прикладных тем по возможности

должна быть короче. Лучшим является такой вариант, когда продолжительность их разработки до трех лет. Для большинства прикладных исследований вероятность получения эффекта в народном хозяйстве в настоящее время превышает 80%.

Как оценить эффективность исследования коллектива (отдела, кафедры, лаборатории и т. д.) и одного научного работника?

Эффективность работы научного работника оценивают различными критериями: публикационным, экономическим, новизной разработок, цитируемостью работ и др.

Публикационным критерием характеризуют общую деятельность — суммарное количество печатных работ, общий объем их в печатных листах, количество монографий, учебников, учебных пособий.

Этот критерий не всегда объективно характеризует эффективность научного работника. Могут быть случаи, когда при меньшем количестве печатных работ отдача значительно больше, чем от большего количества мелких печатных работ.

Экономическую оценку работы отдельного научного работника применяют редко. Чаще в качестве экономического критерия используют показатель производительности труда научного работника (выработку в тыс. тг. сметной стоимости НИР).

Критерий новизны НИР — это количество авторских свидетельств и патентов. Критерий цитируемости работ ученого представляет собой число ссылок на его печатные работы. Это второстепенный критерий.

Эффект от внедрения рассчитывают за весь период, начиная от времени разработки темы до получения отдачи. Обычно продолжительность такого периода прикладных исследований составляет несколько лет.

Однако в конце его можно получить полный народнохозяйственный эффект.

Уровень новизны прикладных исследований и разработок коллектива характеризуют критерием K т. е. числом завершенных работ, по которым получены авторские свидетельства и патенты. Критерий K характеризует абсолютное количество свидетельств и патентов.

Более объективными являются относительные показатели, например количество свидетельств и патентов, отнесенных к определенному количеству работников P данного коллектива ($P = 100, 1000$) или к числу тем, разрабатываемых коллективом, которые подлежат оформлению свидетельствами и патентами.

Экономический эффект от внедрения научных исследований определяют по известной методике из курса, например, "Экономика транспорта". Различают три вида экономического эффекта: предварительный, ожидаемый и фактический.

Предварительный экономический эффект устанавливается при обосновании темы научного исследования и включении ее в план работ. Рассчитывают его по ориентировочным, укрупненным показателям с учетом прогнозируемого объема внедрения результатов исследований в группу предприятий данной отрасли.

Ожидаемый экономический эффект вычисляют в процессе выполнения НИР. Его условно относят (прогнозируют) к определенному периоду (году) внедрения продукции в производство.

Глава 2 ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МАТЕРИАЛОВ

2.1 СОСТАВ, СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА СТРОИТЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Свойства строительных материалов являются основными характеристиками, определяющими область рационального применения их в строительстве, позволяющими сравнивать материалы между собой и оценивать их качество.

В процессе строительства и эксплуатации сооружения подвергаются не только силовым воздействиям (от нагрузок, ветра и других силовых факторов), но и воздействию колебаний температуры и влажности окружающей среды, при этом в конструкциях возникают, часто довольно большие напряжения, вызванные температурными деформациями. Важное значение при выборе материала для многих конструкций имеет его огнестойкость и стойкость воздействию агрессивной среды.

Рассматривая свойства строительных материалов, обычно различают физические, механические, химические и технологические свойства.

К физическим свойствам относят: истинную и среднюю плотность, пористость, водопоглощение, теплопроводность и т. д.

К механическим: прочность, твердость, упругость, пластичность.

Сведения о материалах и изделиях и условиях их применения изложены в Строительных нормах и правилах (СНиП).

Свойства материалов обуславливаются, прежде всего, составом и структурой. Взаимосвязь этих параметров играет важную роль при решении практических задач по применению строительного материала. Так, пористая структура способствует снижению средней плотности, прочности, водостойкости, но при этом понижается теплопроводность, улучшаются теплоизоляционные свойства. Плотные материалы обладают повышенной прочностью, водостойкостью, морозостойкостью; это обуславливает их повышенную долговечность.

Для глубокого понимания свойств строительного материала необходимо знание его строения (структуры).

Под структурой материала подразумевают взаимное расположение, форму и размеры частиц материала, наличие пор, их размер и характер. Различают три уровня структуры материала:

- **Макроструктура** – строение, видимое невооруженным глазом или через лупу. Бывает следующих видов: мелкопористая, ячеистая, волокнистая, слоистая, порошкообразная, конгломератная.
- **Микроструктура** – строение, видимое в оптический микроскоп. По микроструктуре материалы бывают кристаллические и аморфные. Кристаллические вещества характеризуются

расположением атомов в правильном геометрическом порядке. Кристаллическая форма более устойчива, чем аморфная. Поэтому для повышения активности в некоторых технологиях материал подвергают помолу.

- **Строение на молекулярно-ионном уровне**, которое изучают с помощью электронного микроскопа (МЭ). Электронная микроскопия позволяет изучить фазовый состав материала, дислокацию аморфных и кристаллических зон, изменение формы и размеров кристаллов, новообразования на поверхности или в микрообъемах.

Для качественной оценки структурных характеристик применяют методы рентгеноструктурного анализа, термический и спектральный анализы (см главу 5).

Важными характеристиками материала являются химический, минеральный и фазовый составы.

Химический состав определяет способность материала к химическим превращениям под влиянием других веществ, а также физических и биологических воздействий. В зависимости от химического состава строительные материалы подразделяют на следующие виды:

- органические (древесина, битум, пластмассы);
- минеральные (природный камень, цемент, бетон, керамика);
- металлические (сталь, чугун, цветные металлы и сплавы)

Если в минеральном материале преобладает двуоксид кремния (SiO_2), то он сравнительно стоек к слабым кислотам, но взаимодействует с основными оксидами (CaO , MgO). Если в материале преобладают основные оксиды, он разрушается кислотами, но более стоек к действию слабых щелочей. Минеральные материалы хорошо противостоят действию огня, они биостойки. Материалы из органического сырья при обычной температуре стойки к действию слабых кислот и щелочей (до 5%-ой концентрации), имеют ограниченную биостойкость, склонны к возгоранию. Металлы обладают хорошей электро- теплопроводностью, легко подвергаются химической, электрохимической и другим видам коррозии.

Минеральный состав характеризуется содержанием в материале природных и искусственных минералов. Так, портландцемент состоит из нескольких искусственных минералов: силикатов (алит, белит), алюминатов (целит), ферритов кальция, синтезированных при обжиге природной сырьевой смеси в печах. Горная порода гранит состоит из природных минералов: зернисто-кристаллического кварца 20-40%, полевых шпатов (ортоклаза) 40-70%, слюд (биотит, мусковит) 5-20%.

Фазовый состав. Существуют однофазные, двухфазные и многофазные системы. Фаза – это равновесное состояние вещества, отличающееся по своим физическим свойствам от других фаз (газовые,

жидкие, кристаллические фазы). Так, при затвердевании расплавленного металла образуется двухфазная система: жидкий металл + твердая кристаллическая фаза. При твердении искусственных, безобжиговых каменных материалов образуется как аморфная, так и кристаллическая фазы. Керамические материалы после обжига включают в себя при остывании стекловидную фазу застывшего расплава, кристаллические зерна, кристаллизующиеся в дисперсную фазу, представленную нерасплавившимися частицами.

Взаимосвязь основных свойств строительных материалов можно проследить по таблице 2.1.

Таблица 2.1 - Показатели физических свойств некоторых строительных материалов.

Наименование материала	Истинная плотность, кг/м ³	Средняя плотность, кг/м ³	Пористость, %	Теплопроводность, Вт/(м ⁰ С)
Бетон:				
тяжелый	2500-2700	2300-2500	8-12	1,0-1,16
легкий	2500-2700	800-1200	50-70	0,3-0,4
ячеистый	2500-2700	500-700	70-80	0,2-0,3
Кирпич				
обыкновенный	2600-2800	1600-1800	30-35	0,7-0,8
пустотный	2600-2800	1100-1500	40-50	0,4-0,55
Природные камни:				
гранит	2700-2800	2600-2800	3,0-4,0	–
известняк	2400-2600	2200-2400	7-8	2,1-3,0
туф вулкан.	2600-2800	900-2100	25-65	–
Стекло:				
оконное	2600-2700	2600-2700	0	0,58-0,60
пеностекло	2600-2700	300-350	88-90	0,10-0,4
Полимерные материалы:				
стеклопластик	1900-2100	1900-2100	0	0,5-0,55
пенопласты	1300-1400	20-50	96-98	0,3-0,04
Наименование материала	Истинная плотность, кг/м ³	Средняя плотность, кг/м ³	Пористость, %	Теплопроводность, Вт/(м ⁰ С)
Древесные материалы:				
сосна	1550-1600	500-600	62-67	0,16-0,18
ДВП	1500-1600	200-300	81-86	0,05-0,06
Сталь строительная	7800-7850	7800-7850	0	-

Цель работы: Изучить и освоить методы проведения испытаний для определения основных физико-механических свойств строительных материалов.

2.2 ОПРЕДЕЛЕНИЕ СРЕДНЕЙ ПЛОТНОСТИ

Средней плотностью называют отношение массы материала в естественном состоянии, т.е. вместе с порами и пустотами, к его объему. Среднюю плотность ρ_o , кг/м³, вычисляют по формуле:

$$\rho_o = m / V_1, (\text{кг/м}^3)$$

где m — масса материала, кг;

V_1 — объем материала в естественном состоянии, м³.

Большинство строительных материалов имеет поры. Чем их больше в единице объема материала, тем меньше его средняя плотность. Для жидкостей и материалов, получаемых из расплавленных масс (стекло, металл) средняя плотность по значению практически равна истинной плотности.

От средней плотности материала в значительной мере зависят его физико-механические свойства, например прочность и теплопроводность. Значение средней плотности материала используют при определении его пористости, массы и размера строительных конструкций, при расчетах транспорта и подъемно-транспортного оборудования.

Проведение испытаний. При определении средней плотности материала можно использовать образцы как правильной, так и неправильной геометрической формы. От формы образца зависит метод определения средней плотности материала.

2.2.1 Определение средней плотности образца правильной геометрической формы.

Для определения средней плотности образцы материала могут быть изготовлены в форме куба, параллелепипеда или цилиндра.

Образцы правильной геометрической формы (три для испытуемого материала) высушивают в сушильном шкафу при $110 \pm 5^\circ\text{C}$, охлаждают в эксикаторе и хранят в нем до момента испытания.

При помощи штангенциркуля измеряют размер образцов и вычисляют его объем, после чего образец взвешивают на технических весах. Каждую грань образца кубической или близкой к ней формы измеряют в трех местах ($a_1, a_2, a_3, b_1, b_2, b_3, h_1, h_2, h_3$) по ширине и высоте, как показано на рисунок 1, а, и за окончательный результат принимают среднее арифметическое трех измерений каждой грани. На каждой из параллельных плоскостей образца цилиндрической формы проводят два

взаимно перпендикулярных диаметра (d_1, d_2, d_3, d_4), затем измеряют их; кроме этого, измеряют диаметры средней части цилиндра (d_5, d_6) в середине его высоты (рисунок 1).

За окончательный результат принимают среднее арифметическое шести измерений диаметра. Высоту цилиндра определяют в четырех местах (h_1, h_2, h_3, h_4) и за окончательный результат принимают среднее арифметическое четырех измерений.

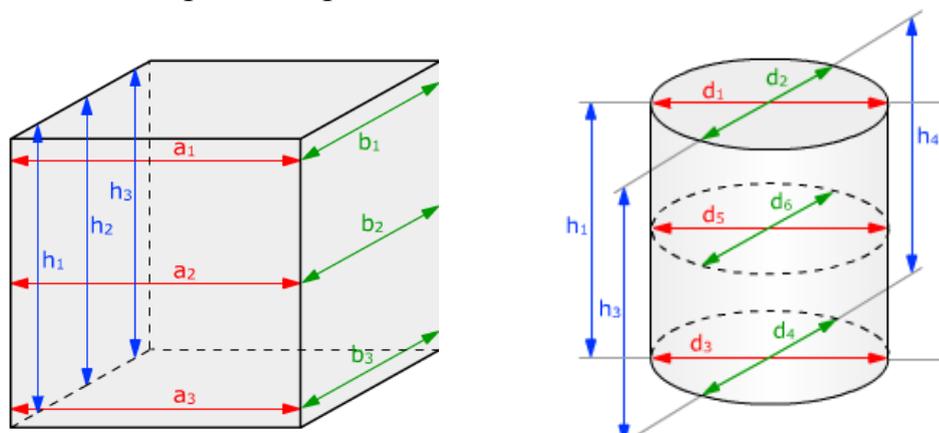


Рисунок 2.1 - Схема измерения объема образцов
а - кубической формы; б — цилиндрической формы.

Обработка результатов.

Объем образца $V, \text{ м}^3$, имеющего вид куба или параллелепипеда, вычисляют по формуле:

$$V = a_{cp} b_{cp} h_{cp};$$

где $a_{cp} b_{cp} h_{cp}$ — средние значения размеров граней образца, м.

Объем образца $V, \text{ м}^3$, цилиндрической формы вычисляют по формуле:

$$V = (\pi d_{cp}^2 h_{cp}) / 4;$$

где $\pi = 3,14$; d_{cp} — средний диаметр цилиндра, м; h_{cp} — средняя высота цилиндра, м.

Зная объем и массу образца, по приведенной ранее формуле определяют его среднюю плотность. Среднюю плотность материала вычисляют как среднее арифметическое трех значений различных образцов.

Результаты испытания записывают в журнал для лабораторных работ и сравнивают с данными, приведенными в таблице 1; в журнале следует зарисовывать образцы правильной геометрической формы с указанием их размеров.

2.2.2. Определение средней плотности материала в образце неправильной геометрической формы.

Объем образца неправильной формы определяют любым из известных способов. Наиболее простой из них метод погружения образца в мерный цилиндр. По объему вытесненной жидкости судят о его объеме.

 Если образец пористый его следует покрыть расплавленным парафином или предварительно выдержать в воде 24 часа до полного насыщения.

Второй способ основан на законе Архимеда. Объем образца неправильной формы определяют методом гидростатического взвешивания. На любое погружение в жидкость, в данном случае воду, тело действует выталкивающая сила, равная его объему. Определив массу сухого образца и массу образца, погруженного в воду, определяется потеря массы в граммах. Величина потери массы и служит мерой объема в кубических сантиметрах.

Но, учитывая, что кирпич (или другой пористый материал) – пористый материал, после определения его сухой массы (m_1), образец следует покрыть слоем расплавленного парафина. Образец взвешивают на воздухе (m_2) и вычисляют объем парафина на образце.

Обработка результатов.

Объем парафина $V_{\text{п}}$, м^3 , затраченного на покрытие образца по формуле:

$$V_{\text{п}} = (m_1 - m) / \rho_{\text{п}}; \text{м}^3$$

где m — масса сухого образца, кг;

m_1 — масса образца, покрытого парафином, кг;

$\rho_{\text{п}}$ — средняя плотность парафина, равная 930 кг/м^3 .

Парафинированный образец взвешивают в воде на специальных гидростатических весах (m_3). Результаты испытаний заносят в лабораторный журнал.

Объем образца с парафином вычисляется по формуле:

$$V_1 = m_2 - m_3 / \rho_{\text{в}}, \text{м}^3$$

После этого вычисляют среднюю плотность образца ρ_0 , кг/м^3 по формуле:

$$\rho_0 = m / (V_1 - V_{\text{п}})$$

m — масса сухого образца, кг; V_1 — объем образца с парафином (численно равный массе воды, вытесненной образцом), м; $V_{\text{п}}$ — объем парафина, м^3 .

2.3 ОПРЕДЕЛЕНИЕ ИСТИННОЙ ПЛОТНОСТИ МАТЕРИАЛОВ.

Истинной плотностью называют физическую величину, равную отношению массы материала к его объему в абсолютно плотном состоянии.

Истинную плотность материала ρ , кг/м³, определяют по формуле:

$$\rho = m/V; \text{ кг/м}^3$$

где m - масса материала; кг;

V – объем материала, м³.

Строительные каменные материалы в большинстве своем являются пористыми, т.е. имеют внутри поры, наполненные воздухом. И для того, чтобы определить объем этих материалов в "абсолютно" плотном состоянии, их измельчают в тонкий порошок. Измельченный материал просеивают через сито с сеткой №02 (размер ячейки в свету 0,2x0,2 мм), и высушивают в сушильном шкафу при $t = 100^\circ$, а затем охлаждают до комнатной температуры в эксикаторе, где порошок хранят до проведения испытания.

2.3.1 Определение истинной плотности с помощью мерного цилиндра

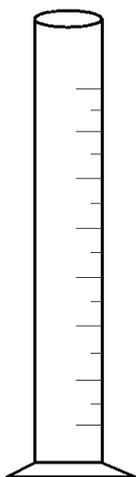


Рисунок 2.2 - Мерный цилиндр

Проведение испытаний. Цилиндр (рис. 2), примерно, до половины высоты шкалы, заполняют инертной жидкостью и определяют ее объем. Отвешивают 100 г порошка, засыпают его в цилиндр, определяют объем жидкости с порошком.

Обработка результатов. Истинную плотность материала вычисляют по формуле:

$$\rho = \frac{m}{V_2 - V_1}, \text{ г/см}^3$$

m - масса порошка, г;

V_1 - объем жидкости, см³

V_2 - объем жидкости и порошка, см³.

Результаты определения заносят в таблице 2.2.

Таблица 2.2 - Результаты определения истинной плотности

Номер опыта	Масса порошка, m , г	Объем жидкости, V_1 , см ³	Объем жидкости и порошка, V_2 , см ³	Истинная плотность, ρ , г/см ³		
				полученное значение	среднее значение	по справочным данным

2.3.2. Определение истинной плотности с помощью прибора Ле-Шателье

Истинную плотность твердого материала определяют при помощи объемомера Ле Шателье, который представляет собой стеклянную колбу объемом 120-150 см³ с узкой шейкой, несколько расширяющейся в средней части. На шейке колбы выше и ниже шаровидного уширения нанесены две черты, объем между которыми равен 20 см³. Шейка градуирована, цена деления 0,1 см³.

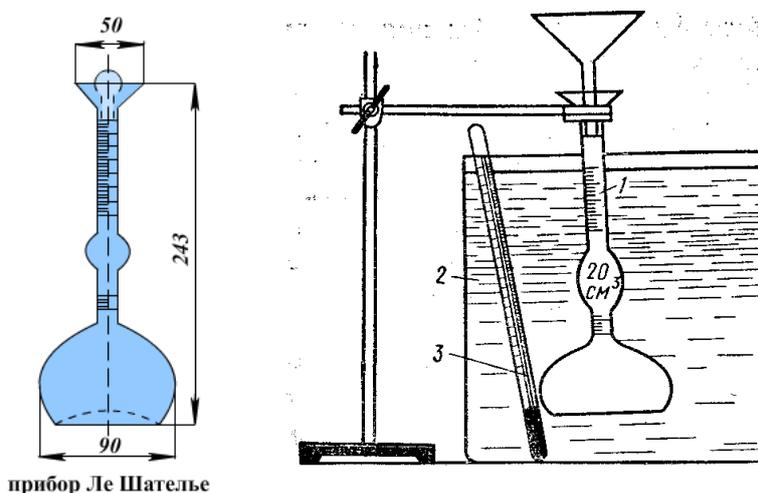


Рисунок 2.3 - Объемомер Ле Шателье

Проведение испытаний. Объемомер (рис.2.3) наполняют до нижней, нулевой черты жидкостью, инертной по отношению к порошку материала: водой, безводным керосином или спиртом. После этого свободную от жидкости часть (выше нулевой черты) тщательно протирают тампоном из фильтровальной бумаги. Затем объемомер помещают в стеклянный сосуд с водой (2), имеющей температуру 20°C. В воде объемомер остается все время, пока идет испытание. Чтобы объемомер в этом положении не всплывал, его закрепляют на штативе, так чтобы вся градуированная часть шейки находилась в воде.

От подготовленной пробы 80 г материала и высыпают его ложечкой через воронку в прибор небольшими порциями до тех пор, пока уровень жидкости в нем не поднимется до черты с делением 20 см³. Разность между конечным и начальным уровнями жидкости в объемомере показывает объем порошка, всыпанного в прибор. Остаток порошка взвешивают. Масса порошка, всыпанного в объемомер, будет равна разности между результатами первого и второго взвешивания.

Обработка результатов.

Истинную плотность ρ , кг/м³, материала вычисляют по формуле:

$$\rho = (m - m_1) / V; \text{ (кг/м}^3\text{)}$$

где m —навеска материала до опыта, кг; m_1 - остаток от навески, кг; V — объем жидкости, вытесненной навеской материала (объем порошка в объемомере), m^3 .

2.3.3 Определение истинной плотности с помощью пикнометра



Рисунок 2.4 - Пикнометр

Проведение испытаний. Навеску порошка материала массой 10...15 г высыпают в предварительно взвешенный пикнометр (рис. 2.4). Пикнометр взвешивают вместе с навеской, заполняют инертной жидкостью до метки и вновь взвешивают. Затем пикнометр освобождают от содержимого, промывают, заполняют до метки жидкостью и взвешивают.

Обработка результатов. Истинную плотность материала вычисляют по формуле:

$$\rho = \frac{(m_2 - m_1) \cdot \rho_{\text{жид}}}{(m_4 - m_1) - (m_3 - m_2)}, \quad \text{г/см}^3$$

где m_1 - масса пикнометра, г;

m_2 - масса пикнометра с навеской, г;

m_3 - масса пикнометра с навеской и жидкостью, г;

m_4 - масса пикнометра с жидкостью, г;

$\rho_{\text{жид}}$ - плотность инертной жидкости, г/см^3 .

Результаты определений заносят в табл. 2.3.

Таблица 2.3 - Результаты определения истинной плотности.

Номер опыта	Масса пикнометра, m_1 , г	Масса пикнометра с навеской, m_2 , г	Масса пикнометра с навеской и жидкостью, m_3 , г	Масса пикнометра с жидкостью, m_4 , г	Истинная плотность, ρ , г/см^3		
					полученное значение	среднее значение	по справочным данным

Результаты определения истинной плотности материала записывают в журнал для лабораторных работ и сравнивают с данными, приведенными в таблице 2.4.

Таблица 2.4 - Истинная и средняя плотности строительных материалов.

Материал	Истинная плотность, кг/м^3	Средняя плотность, кг/м^3
Гранит	2800-2900	2600-2700
Известняк плотный	2400-2600	2100-2400
Туф вулканический	2600-2800	900-2100
Кирпич керамический	2600-2800	1600-1800

Продолжение таблицы 2.4

Материал	Истинная плотность, кг/м ³	Средняя плотность, кг/м ³
Древесина сосны	1550-1600	500-600
Песок	2600-2700	1400-1600
Пенопласты	1300-1400	20-50
Стекло	2400-2600	2400-2600
Сталь строительная	7800-7850	7800-7850

2.4 ОПРЕДЕЛЕНИЕ НАСЫПНОЙ ПЛОТНОСТИ.

Для сыпучих материалов (цемент, песок, щебень, гравий и др.) определяют насыпную плотность. В объеме таких материалов не только поры в самом материале, но и пустоты между зернами или кусками материала. Это определение выполняют с помощью прибора (рис. 2.5), который представляет собой стандартную воронку в виде усеченного конуса. Внизу конус переходит в трубку диаметром 20 мм с задвижкой. Под трубкой устанавливают заранее взвешенный мерный цилиндр объемом 1 л (1000 см³). Расстояние между верхним обрезом цилиндра и задвижкой должно быть 50 мм.

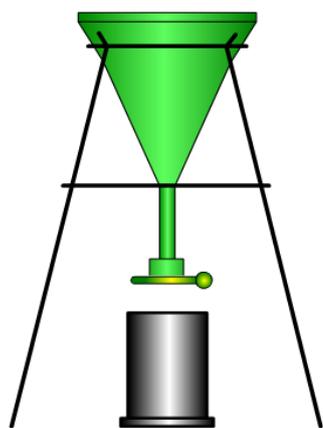


Рисунок 2.5 - Стандартная воронка

Проведение испытаний. В воронку насыпают сухой исследуемый материал, затем открывают задвижку и заполняют цилиндр с избытком, закрывают задвижку и металлической или деревянной линейкой срезают от середины в обе стороны излишек материала вровень с краями цилиндра. При этом линейку держат наклонно, плотно прижимая к краям цилиндра. Необходимо, чтобы цилиндр был неподвижным, так как при толчках сыпучий материал может уплотниться, что увеличит его среднюю плотность. Затем цилиндр с материалом взвешивают с точностью до 1 г.

Обработка результатов.

Испытание повторяют пять раз и среднюю плотность материала в рыхлонасыпном состоянии ρ_n , кг/м³, вычисляют как среднее арифметическое пяти определений, пользуясь формулой:

$$\rho_n = (m_1 - m_2) / V;$$

где m_1 — масса цилиндра с материалом, кг; m_2 — масса цилиндра без материала, кг; V — объем цилиндра, м³.

Результаты испытаний заносят в журнал для лабораторных работ в таблицу 2.5, там же зарисовывают схему примененного прибора.

Таблица 2.5 - Результаты определения насыпной плотности

Номер опыта	Масса сосуда, m_1 , Г	Масса сосуда с материалом, m_2 , Г	Объем сосуда, V , см ³	Средняя плотность, ρ , г/см ³		
				полученное значение	среднее значение	по справочным данным

При транспортировании и хранении сыпучие материалы уплотняются, при этом значение их насыпной плотности оказывается на 15—30 % выше, чем в рыхлонасыпном состоянии. Определяют насыпную плотность материала в уплотненном состоянии по приведенной выше методике, однако после заполнения цилиндра материалом его уплотняют путем вибрации в течение 30-60 с на виброплощадке или путем легкого постукивания цилиндра с материалом о стол 30 раз. В процесс уплотнения материал досыпают, поддерживая некоторый избыток его в цилиндре. Затем избыток срезают и определяют массу материала в цилиндре, после чего вычисляют насыпную плотность в уплотненном состоянии.

2.5 ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОРИСТОСТИ И ПУСТОТНОСТИ

2.5.1 Определение пористости материала

Пористость П (%) есть степень заполнения объема материала порами.

Различают *полную, открытую и закрытую пористости*. Полная пористость (Π) включает в себя открытую (Π_o) и закрытую пористости (Π_z). Открытыми считаются поры, которые при помещении материала в воду заполняются ею, закрытыми – которые не заполняются водой.

Экспериментально-расчетный метод определения пористости использует найденные по выше приведенным методикам значения средней (ρ_0) и истинной (ρ) плотности:

$$\Pi = \left(1 - \frac{\rho_0}{\rho} \right) \cdot 100\%$$

где ρ - истинная плотность материала, г/см³;

ρ_m – средняя плотность материала, г/см³ .

Открытую пористость можно приближенно определить по величине водопоглощения по объему:

$$P_o \approx V_v$$

Закрытую (замкнутую) пористость в процентах определяют по формуле:

$$P_z = P - P_o$$

Для сыпучих материалов по приведенной выше формуле определяют пустотность.

Значения пористости для различных строительных материалов приведены в табл. 1.

Пористость строительных материалов колеблется в широких пределах: у стекла и металла она составляет 0 %, гранита и мрамора – 0,2...0,8 %, керамического кирпича – 18...35 %, тяжелого бетона – 5...10 %, газобетона – 55...85 %, ячеистых пластмасс – 90...95%. От величины пористости, размера и формы пор, равномерности распределения их в материале зависят важнейшие его свойства: прочность, плотность, водопоглощение, теплопроводность, морозостойкость и др.

2.5.2 Определение межзерновой пустотности

Межзерновая пустотность (V_n) для зернистых и порошкообразных материалов рассчитывается по формуле:

$$V_n = \left(1 - \frac{\rho_n}{\rho_m} \right) \cdot 100\%$$

где ρ_n - насыпная плотность материала, г/см³;
 ρ_m - средняя плотность материала, г/см³ .

2.6 ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВОДОПОГЛОЩЕНИЯ

Водопоглощение – это способность материала впитывать и удерживать в порах воду. Вода заполняет открытые поры, поэтому по водопоглощению можно судить об открытой пористости материала.

Проведение испытаний. Чтобы определить водопоглощение материала, его образцы высушивают до постоянной массы в сушильном шкафу при температуре 105 °С, охлаждают на воздухе, взвешивают, укладывают в один ряд на подставках в сосуд с водой так, чтобы слой воды над образцом был не меньше 2 см и оставляют на 48 часов.

После этого образцы вынимают из воды, обтирают и взвешивают. Затем снова погружают в воду на 24 часа и вновь взвешивают. Разница

между результатами взвешивания не должна превышать 1%. Опыт повторяют до приобретения образцом постоянной массы.

Обработка результатов. Водопоглощение, %, определяют по формулам:

$$B_m = (m_{\text{нас}} - m_{\text{сух}}) / m_{\text{сух}} \cdot 100,$$

$$B_v = (m_{\text{нас}} - m_{\text{сух}}) / V_{\text{сух}} \cdot 100,$$

где B_m - водопоглощение по массе, %;

B_v – водопоглощение по объему, %;

$m_{\text{нас}}$ – масса насыщенного образца, г;

$m_{\text{сух}}$ – масса сухого образца, г.

Соотношение между водопоглощением по объему и массе равно средней плотности:

$$\frac{B_v}{B_m} = \frac{m_1 - m}{V} / \frac{m_1 - m}{m} = \frac{m}{V} = \rho_0,$$

$$B_v = B_m \cdot \rho_0,$$

По водопоглощению можно определить открытую пористость:

$$P_0 = \frac{m_{\text{нас}} - m_{\text{сух}}}{V} \cdot \frac{1}{\rho_{\text{H}_2\text{O}}},$$

Полученные значения записывают в табл. 2.6.

Таблица 2.6 - Определение водопоглощения

Показатель	Номер образцов		
	1	2	3
Масса образца, высушенного до постоянной массы m , г			
Масса образца, насыщенного водой m_1 , г			
Водопоглощение отдельного образца по массе $W_{i\bar{n}}$, %			
Среднее значение водопоглощения $W_{i\bar{n}}$, %			

2.7 ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВЛАЖНОСТИ МАТЕРИАЛОВ

Влажность – это степень увлажнения материала.

Влажность материала оказывает значительное влияние на долговечность, теплоизоляционные, электрические и др. свойства материалов.

Проведение испытаний. Влажность определяют не менее чем на 3-х образцах материала. Образцы взвешивают, затем высушивают в сушильном шкафу при температуре 105 °С до постоянной массы. После охлаждения взвешивают.

Обработка результатов. Абсолютную влажность вычисляют по формуле:

$$W = \frac{m_{\text{вл}} - m_{\text{сух}}}{m_{\text{сух}}} \cdot 100\%$$

где $m_{\text{вл}}$ – масса материала, в естественном состоянии г;

$m_{\text{сух}}$ – масса сухого материала, г

Результаты определения водопоглощения заносятся в табл. 2.7.

Таблица 2.7 - Результаты определения абсолютной влажности материала

Номер опыта	Масса высушенного образца, г	Масса образца в естественном состоянии, г	Влажность отдельного образца, %	Среднее арифметическое значение влажности, %

Абсолютная влажность, в зависимости от окружающих условий, может меняться в пределах от 0 до полного насыщения водой (B_m).

Приборы, инструменты, материалы: весы технические по ГОСТ 16474, сушильный шкаф по ГОСТ 13474, электроплитка с закрытым нагревательным элементом по ГОСТ 13474, весы торговые по ГОСТ 16474, мерный цилиндр вместимостью 100 или 250 мл, объемомер Ле-Шателье-Кандло, пикнометр вместимостью 50 или 100 мл по ГОСТ 6427, стандартная воронка для определения насыпной плотности материалов, мерный сосуд вместимостью 1 л, металлическая линейка по ГОСТ 421, штангенциркуль по ГОСТ 166, образцы строительных материалов.

Контрольные вопросы

1. Что называется истинной, средней и насыпной плотностью материала?
2. Как определяется истинная плотность материала?
3. Как определяется средняя плотность материала?
4. Опишите методику определения насыпной плотности материала.
5. Как рассчитывается пористость материала?
6. Какие свойства материала зависят от пористости?
7. Как рассчитывается межзерновая пустотность материала?
8. Опишите методику определения водопоглощения?
9. Как определяется влажность материала?
10. Какие свойства строительного материала зависят от его влажности?

Литература [1, 2, 6, 8, 12]

ГЛАВА 3 МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СТРОИТЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Механические свойства характеризуют способность материалов противостоять силовым, тепловым и другим напряжениям, возникающим в них без нарушения структуры. Механические свойства подразделяются на прочностные и деформативные. Деформативность характеризует способность материала изменять свою форму и размеры без изменения массы.

Прочностью называется способность материала сопротивляться внутренним напряжениям, возникающим в результате действия внешних сил.

Материалы в сооружениях могут испытывать под действием нагрузок различные внутренние напряжения: сжатие, изгиб, растяжение, срез, удар, и др.

Прочность строительных материалов оценивается пределом прочности, т.е. напряжением в материале, соответствующим нагрузке, при которой происходит разрушение образца. На практике в сооружениях допускаются напряжения, которые в несколько раз меньше предела прочности. Этим создается запас прочности, установленный государственными нормами. Обычно запас прочности равен 2, 3 и более.

Значение разрушающей силы определяют на прессах или разрывных машинах. По величине предела прочности устанавливается марка строительных материалов по прочности.

Цель работы: Изучение методики и порядка определения показателей механических свойств строительных материалов.

3.1 ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПРЕДЕЛА ПРОЧНОСТИ ПРИ СЖАТИИ

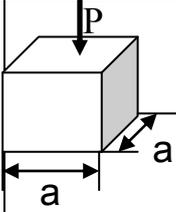
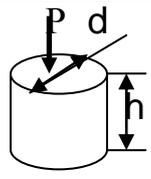
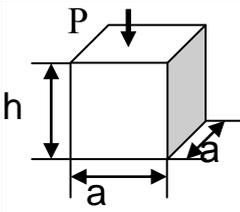
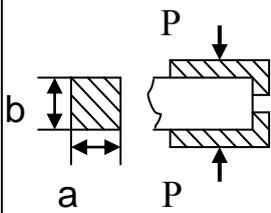
Сущность испытания заключается в разрушении образца материала сжимающей нагрузкой (P), действующей на единицу площади (F).

Предел прочности при сжатии определяют путем испытания серии образцов (не менее 3-х) на гидравлических и механических прессах. Форма и размеры образцов представлены в табл. 3.1.

Таблица 3.1 - Схемы испытания и исходные данные для определения предела прочности при сжатии

№	Показатели	Основные характеристики образцов			
		Куб	Цилиндр	Призма квадратного сечения	Балочка (половинка)
1	Форма образцов	Куб	Цилиндр	Призма квадратного сечения	Балочка (половинка)

Продолжение таблицы 3.1

№	Показатели	Основные характеристики образцов			
2	Схема испытания				
3	Геометрические размеры образцов, см	a = 7, 10, 15, 20, 30	a = 7, 10, 15, 20, 30 h=d или 2d	a = 10, 15, 20 h = 4a	a = 4, A = 6,25 F= a•b=25 см ²

Проведение испытаний. Перед испытанием образцы осматривают, выбирают опорные грани. Они должны быть ровными, гладкими, параллельными. Определяют их линейные размеры штангенциркулем или металлической линейкой. По результатам измерений рассчитывают рабочую площадь опорных граней в см². Затем поочередно каждый образец устанавливают в центр нижней плиты пресса, опускают верхнюю плиту, после чего включают пресс и материал подвергается действию сжимающих сил, приводящих к его разрушению. С силоизмерителя пресса снимают значение разрушающей нагрузки в кгс.

Обработка результатов. Предел прочности при сжатии вычисляют по формуле:

$$R_{сж} = \frac{P}{F}, \text{ МПа или кгс/см}^2$$

где P - разрушающая сила, Н (кгс);

F - площадь поперечного сечения образца, м², см².

$$1 \text{ МПа} = 9,81 \text{ кгс/см}^2.$$

Результаты определения предела прочности при сжатии заносят в табл. 3.2.

Таблица 3.2 - Результаты определения предела прочности при сжатии

Наименование материала	Номер образц а	Опорная площадь , м ² , см ²	Разрушаю щая сила, Н (кгс)	Предел прочности при сжатии, МПа, (кгс/см ²)		
				полученно е значение	среднее значение	по справочным данным

Предел прочности при сжатии материала является определяющим показателем для: колонн, опор, фундаментов, стен и др.

3.1.1 Определение коэффициента размягчения

Физическое состояние материала оказывает большое влияние на значение прочности образцов. Прочность каменных материалов в сухом состоянии почти всегда выше прочности в насыщенном состоянии. Способность материала сохранять свою прочность в насыщенном водой состоянии учитывается коэффициентом размягчения, который характеризует водостойкость материала.

Коэффициент размягчения устанавливают в результате испытания образцов в сухом и насыщенном водой состоянии. Рассчитывают по формуле:

$$K_{\text{разм}} = R_{\text{нас}} / R_{\text{сух}}$$

где $R_{\text{нас}}$ – предел прочности при сжатии образца в насыщенном водой состоянии, МПа.

$R_{\text{сух}}$ - предел прочности при сжатии образца в сухом состоянии, МПа.

Этот коэффициент изменяется от нуля (материал разрушается полностью) до величины, близкой к единице (очень плотные материалы).

Если $K_{\text{разм}} > 0,8$ – материал считается водостойким.

Если $K_{\text{разм}} < 0,8$ – материал неводостойкий.

Материалы с коэффициентом размягчения $K_{\text{разм}} < 0,8$ нельзя применять в конструкциях, находящихся в воде и влажных условиях.

3.2 ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПРЕДЕЛА ПРОЧНОСТИ ПРИ ИЗГИБЕ

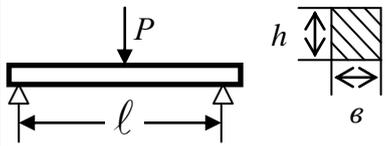
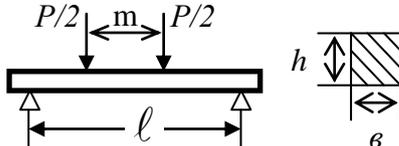
Испытание заключается в разрушении образца сосредоточенной нагрузкой (P), прикладываемой по середине пролета (l).

Проведение испытаний. Определение предела прочности при изгибе осуществляется на гидравлических прессах или на установке МИИ-100. Опытные образцы-балочки изготавливают путем выпиливания или формования из растворной или бетонной смеси. Испытательные схемы, форма и размеры образцов представлены в табл. 10. Размеры образцов и расстояние между опорами, при испытании устанавливаются ГОСТом на данный строительный материал.

Предел прочности при изгибе материала является определяющим показателем для: балок ферм, покрытий, перекрытий и др.

Основные схемы испытания, типоразмеры образцов представлены в табл. 3.3

Таблица 3.3 - Схемы испытания и исходные данные для определения предела прочности при изгибе

№	Наименование показателей	Характеристики показателей	
1	Форма образцов	Прямоугольная призма квадратного сечения	
2	Размеры образцов	а (в, h) = 4, 5, 7, 10, 15, 20 см; $l = 4a$	
3	Вид нагрузки	Одноточечная	Двухточечная
4	Схема испытания		
5	Расчетная формула	$R_{изг} = \frac{3}{2} \cdot \frac{Pl}{bh^2}$	$R_{изг} = \frac{P(\ell - m)}{bh^2}$
6	Составляющие формул (22) и (23)	P - разрушающая сила, Н (кгс); l - расстояние между опорами, м (см); b - ширина образца, м (см); h - высота образца, м (см); m - расстояние между грузами м (см).	

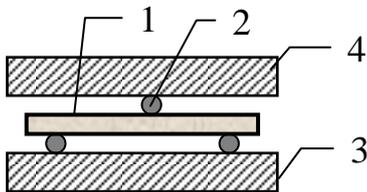


Рисунок 2.1 -Схема испытания при изгибе

Обработка результатов. Образцы 1 осматривают, обмеряют. С помощью стальных стержней 2 диаметром 10 мм на нижней плите 3 пресса составляют испытательную схему (рис. 2.1), опускают верхнюю плиту 4 и нагружают образец до разрушения.

Предел прочности при изгибе ($R_{изг}$) вычисляют по формулам из таблицы 10 с погрешностью 0,1 МПа как среднее арифметическое результатов испытаний установленного числа образцов.

При испытании образцов-балочек размером $4 \times 4 \times 16$ см используют испытательную машину МИИ-100, позволяющую снимать показатель предела прочности при изгибе по счетчику машины.

Результаты определения прочности при изгибе заносят в табл. 3.4.

Таблица 3.4 - Результаты определения предела прочности при изгибе

Наименование материала	Тип установки	Номер образца	Расстояние между опорами, м(см)	Ширина образца, м (см)	Высота образца, м (см)	Разрушающая сила, Н, (кгс)	Предел прочности при изгибе, МПа, (кгс/см ²)	
							полученное значение	среднее значение

3.3 ОПРЕДЕЛЕНИЕ МОРОЗОСТОЙКОСТИ

Морозостойкость – это способность материала выдерживать попеременное замораживание и оттаивание в насыщенном водой состоянии. Вода, находящаяся в порах материала, при замораживании увеличивается в объеме примерно на 10%. Воздействие попеременного замораживания и оттаивания подобно многократному воздействию повторной растягивающей нагрузки, что ведет к усталости материала и его разрушению. Морозостойкость материала зависит от пористости и водопоглощения. Плотные материалы, материалы с замкнутыми порами обладают высокой морозостойкостью. От морозостойкости в большой мере зависит долговечность материалов в сооружениях. Количественной оценкой морозостойкости служит количество циклов попеременного замораживания и оттаивания, которое выдерживают образцы без признаков разрушения.

При этом материал считается выдержавшим испытание, если:
образцы не имеют видимых повреждений – трещин, выкрашиваний;
потеря массы составляет $<5\%$;
потеря прочности на сжатие $<25\%$;

По наибольшему количеству циклов назначается марка материала по морозостойкости Мрз: 15, 25, 35, 50, 100...500.

Марка по морозостойкости назначается с учетом вида конструкции, условий ее эксплуатации, климатических характеристик. Так, ограждающие конструкции зданий (керамические кирпичи и камни, силикатный кирпич, легкие бетоны) имеют морозостойкость 15, 25, 35; бетон для аэродромного и дорожного строительства – 100, 200; гидротехнический бетон – 500.

Для испытания на морозостойкость применяют морозильную камеру, обеспечивающую достижение и поддержание температуры до $-20\pm 2\text{оС}$. Только в этом случае возможно замерзание воды в тончайших порах и капиллярах материала.

Образцы для испытания должны иметь установленную форму и размеры: бетонные кубы, кирпич и т.п. При испытании щебня или гравия масса пробы должна быть не менее:

- 1,0 кг – для фракции от 5 до 10 мм;
- 1,5 кг – для фракции св. 10 до 20 мм;
- 2,5 кг – для фракции св. 20 до 40 мм;
- 5,0 кг – для фракции св. 40 до 70 мм;

Проведение испытаний. Образцы очищают, при необходимости промывают, высушивают до постоянной массы в сушильном шкафу и взвешивают (m), помещают в металлический сосуд с водой, имеющий температуру $(20\pm 5)\text{оС}$, на 48 часов и доводят до полного водонасыщения (до постоянной массы). Затем образцы помещают в морозильную камеру,

доведя температуру в камере до -18 ± 2 °C. Продолжительность цикла замораживания в камере должна составлять 4 часа. Затем образцы извлекают из камеры, опускают в ванну с водой с температурой 20 ± 5 °C и выдерживают до полного оттаивания. Далее циклы повторяют.

После 15,25 и каждых последующих циклов (в соответствии с требованиями ГОСТов для испытываемого материала) образцы высушивают до постоянной массы, осматривают и взвешивают (m_1). Пробу щебня (гравия) высушивают до постоянной массы и просеивают через контрольное сито, на котором она полностью оставалась перед испытанием.

Обработка результатов. Потерю массы, %, вычисляют по формуле:

$$\Delta m = \frac{m - m_1}{m} \cdot 100$$

где m – масса высушенного образца (пробы) до испытания, г;

m_1 – масса высушенного образца (пробы) после испытания, г.

За результат принимают среднее арифметическое значение трех (для щебня, гравия-двух) параллельных испытаний.

Морозостойкость материала можно оценить показателем снижения прочности K_c (ΔR) после испытания стандартных образцов на морозостойкость:

$$K_c(\Delta R) = \frac{\overline{R}_{сж}}{R_{сж}}$$

где $\overline{R}_{сж}$ – среднее арифметическое значение предела прочности образцов после испытания на морозостойкость, МПа (кгс/см²);

$R_{сж}$ – среднее арифметическое значение предела прочности образцов до испытания на морозостойкость, МПа (кгс/см²);

За результат принимают среднее арифметическое трех определений.

Ускоренный метод испытания материалов на морозостойкость.

Основан на выдерживании образцов строительного материала в растворе серно-кислого натрия. Насыщенный раствор серного натрия (Na_2SO_4) проникает в поры материала, во время высушивания переходит в пересыщенное состояние и начинает кристаллизоваться. Образующиеся кристаллы, увеличиваясь в объеме, давят на стенки пор, вызывая напряжения, значительно превышающие напряжения, вызываемые замерзающей водой. Поэтому 1 цикл ускоренного испытания приравнивается к 5-20 циклам обычного испытания. Для проведения опыта 250-300 г безводной соли Na_2SO_4 или 700-1000 г кристаллического серно-кислого натрия ($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) растворяют в одном литре подогретой до

30°C дистиллированной воды при постоянном помешивании, смешивают с 9 литрами воды и оставляют в покое на двое суток. Образцы высушивают до постоянной массы, погружают в подготовленный раствор Na₂SO₄ на 20 часов, вынимают и помещают на 4 часа в сушильный шкаф с температурой 105...110°C. Затем образцы охлаждают, и цикл повторяется: раствор Na₂SO₄ (20ч)+сушильный шкаф (4ч)+ охлаждение. Количество циклов попеременного выдерживания в растворе Na₂SO₄ соответствует требуемым маркам по морозостойкости:

3 цикла – для марки 15;

5 циклов – // 25;

10 циклов – для марок 50-100;

15 циклов – // 150-300;

Образцы считаются выдержанными испытание, если потеря массы после испытания составит:

для марок 15-50 < 10%; для марок 100-150 < 5%; для марки 200 < 3%; для марки 300 < 2%;

Ускоренный метод служит лишь для предварительной оценки морозостойкости материала.

В настоящее время для оценки морозостойкости применяют физические методы контроля, например импульсный ультразвуковой метод. Он позволяет определить марку в циклах по допускаемому снижению прочности (ΔR) или модуля упругости (ΔE).

Результаты определения структурных характеристик и физико-механических свойств материалов оформляют в виде таблицы, проводят сравнительный анализ и делают вывод о других свойствах исследованных материалов: морозостойкости, теплопроводности и долговечности. Определяют область их применения.

3.4 ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТВЕРДОСТИ МАТЕРИАЛОВ

Твердостью называют способность материала сопротивляться проникновению в него другого, более твердого материала.

3.4.1 Определение твердости материалов по шкале Мооса

При определении твердости хрупких природных и искусственных каменных строительных материалов пользуются шкалой твердости Мооса, состоящей из 10 эталонных минералов. Минералы в шкале подобраны таким образом, что каждый последующий оставляет черту (царапину) на предыдущем (с меньшим номером), и в то же время сам не прочерчивается им. Показатели твердости минералов по шкале Мооса приведены в табл. 3.5.

Таблица 3.5 - Твердость минералов по шкале Мооса

Минерал	Показатель твердости
Тальк	1
Гипс	2
Кальцит	3
Плавиновый шпат	4
Апатит	5
Ортоклаз (полево шпат)	6
Кварц	7
Топаз	8
Корунд	9
Алмаз	10

Для установления твердости испытуемого материала на гладкой его поверхности пробуют нанести черту каждым из минералов, входящих в шкалу, начиная с самого мягкого из них. За твердость принимают величину между условной твердостью того минерала, который оставляет черту на испытуемом образце, и предыдущим, более мягким минералом, не оставляющим черты на образце.

Твердость материала влияет на легкость его обработки, назначение, долговечность и др.

3.4.2 Определение твердости для пластичных материалов

Для пластичных материалов (древесины, пластмасс, некоторых металлов и бетонов) твердость определяется вдавливанием в материал стандартного стального шарика.

Число твердости вычисляют по формуле:

$$HB = \frac{P}{F}, \quad \text{МПа или кгс/см}^2$$

где P – приложенная не до разрушения нагрузка, Н (кгс);

F - площадь поверхности отпечатка, м^2 , см^2 .

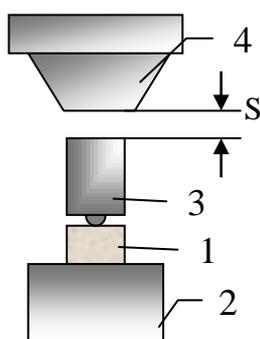


Рисунок 3.2 -
Схема
испытания при
ударе

2.4.3 Определение сопротивления удару

Проведение испытаний. Сущность испытания заключается в разрушении образца ударной нагрузкой. Испытания на удар производят на копрах. Образцы (3 шт.) должны иметь форму цилиндра диаметром и высотой 25 мм.

Образец 1 обмеряют, вычисляют его объем. Затем устанавливают на наковальню 2 копра (рис. 7) и сверху опускают подбабок 3, упирающийся в центр образца. После этого начинают сбрасывать

стальную бабу 4, масса которой в зависимости от прочности образца может составлять 0,5; 1; 2 или 5 кг. Удары по образцу приходятся через подбоек. Высота первого сброса составляет 1 см, второго – 2 см, третьего – 3 см, и т.д. до момента разрушения образца (до появления первой трещины).

Обработка результатов. Сопротивление удару рассчитывается по формуле:

$$R_{уд} = \frac{P \cdot \Sigma S}{V}, \text{ кгс} \cdot \text{см} / \text{см}^3$$

где P – сила удара, кгс; $P = mg$, где m – масса бабы;

ΣS – сумма высот сброса бабы, см; $\Sigma S = (1+2+3+\dots+n)$,

где n – высота разрушения образца (появления первой трещины), см;

V – объем образца, см^3 .

За окончательный результат принимают среднее арифметическое трех определений. Результаты испытаний по определению сопротивления удару заносят в табл. 3.6.

Таблица 3.6 - Результаты определения сопротивления удару

Наименование материала	Размер образца, см		Объем образца, см^3	Сумма высот сброса бабы, см	Ударная вязкость, $(\text{кгс} \cdot \text{см} / \text{см}^3)$	
	Диаметр	Высота			Отдельного образца	Среднее арифметическое значение

На сопротивление удару (ударную вязкость) испытывают материалы, подвергаемые динамическим воздействиям (дорожно-строительные материалы, плитки для полов, сваи).

3.4.4 Определение истираемости

Истираемостью называется способность материала изменяться в объеме и массе под действием истирающих усилий.

Испытанию на истираемость подвергают материалы, применяемые для устройства полов, лестничных ступеней, каменных тротуаров и т.п.

Истираемость (I , $\text{кг} / \text{м}^2$) обычно определяют по потере массы образца после его испытания на круге истирания.

Проведение испытаний. Образцы для определения истираемости (3 шт.) должны быть в воздушно-сухом состоянии и иметь форму куба с ребром 70 мм или цилиндра диаметром и высотой 70 мм. Определение истираемости производят на круге истирания, который имеет вращающийся истирающий диск, приспособление для установки образцов и их нагружения вертикальной нагрузкой, счетчик оборотов. В качестве абразивного материала используют шлифзерно 16 или нормальный вольский кварцевый песок.

Образцы взвешивают, обмеряют и устанавливают в гнезда круга истирания. Прикладывают к каждому по центру сосредоточенную вертикальную нагрузку величиной 300 ± 5 Н, что соответствует давлению 60 ± 1 кПа. На истирающий диск равномерным слоем насыпают абразив (20 ± 1 г), затем включают привод круга и начинают истирание. Через каждые 30 м пути истирания (28 оборотов круга) круг останавливается, с него удаляют остатки абразивного материала и насыпают новую порцию абразива. Эту операцию повторяют 5 раз, что составляет один цикл испытания (150 м). После каждого цикла испытания образцы вынимают из гнезд, поворачивают на 90° в горизонтальной плоскости и продолжают опыт. Всего проводят 4 цикла испытаний (общий путь истирания равен 600 м). Затем образцы вынимают из гнезд, и взвешивают.

Обработка результатов. Величину истираемости определяют по формуле :

$$I = \frac{m_1 - m_2}{F}$$

где m_1 - масса образцов до истирания, г;
 m_2 - масса образца после 4 циклов испытания, г;
 F - площадь истираемой грани образца, см^2 .

Результаты испытаний заносят в табл. 3.7.

Таблица 3.7 - Результаты определения истираемости

Наименование материала	Номер образца	Масса образца до испытания, m_1 , Г	Масса образца после испытания, m_2 , Г	Площадь истирания, F , см^2	Истираемость, $\text{г}/\text{см}^2$		
					полученное значение	среднее значение	по справочным данным

3.4.5 Определение износа в полочном барабане

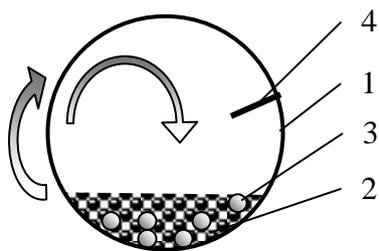


Рисунок 3.3 - Определение износа. 1- барабан; 2 – проба материала; 3 – шары. 4 – полка.

Износ крупнозернистого материала (щебня, гравия) определяют по потере его массы при испытании пробы материала в полочном барабане (рис.8). Барабан с внутренним диаметром 700 мм и длиной 500 мм снабжен полкой шириной 100 мм для подъема щебня (гравия) вместе с загруженными в барабан чугунными или стальными шарами диаметром 48 мм и массой 405 г каждый. Частота вращения барабана составляет 30...33 об/мин.

Проведение испытаний. Для испытания щебень (гравий) фракции 5...10; 10...20; 20...40 мм просеивают через два сита с размером отверстий, соответствующих наибольшему и наименьшему размеру зерен данной фракции. Из остатка на нижнем сите отбирают по две навески массой 5000 ± 100 г каждая для щебня с предельной крупностью зерен до 20 мм и две пробы по 10000 ± 100 г щебня фракции 20...40 мм. Затем пробу загружают в барабан вместе с шарами (8...12 шт.), и включают его. По окончании испытаний (500...1000 оборотов барабана) пробу просеивают через сито с размерами отверстий 5 мм и контрольное сито с сеткой № 1,25. Остатки на ситах соединяют вместе и взвешивают.

Обработка результатов Износ щебня (гравия) определяют в процентах по формуле:

$$I = \frac{m - m_1}{m} \cdot 100\%$$

где m - масса пробы материала, г;

m_1 - суммарная масса остатков на предохранительном и контрольном ситах, г.

В качестве результата испытания принимается среднее арифметическое 2-х параллельных испытаний. Результаты испытаний записываются в табл. 3.8.

Таблица 3.8 - Результаты определения износа щебня (гравия)

Наименование материала	Масса пробы, m , г	Масса остатка на сите с отверстиями 5 мм, г	Масса остатка на сите с отверстиями №1,25, г	Суммарная масса остатков, m_1 , г	Износ, г/см ²		
					полученное значение	среднее значение	по справочным данным

Приборы, инструменты, материалы: образцы строительных материалов, гидравлический пресс по ГОСТ 8905-82, штангенциркуль по ГОСТ 166-80, металлическая линейка по ГОСТ 427-75, приспособления для испытания образцов-балочек на изгиб, измерительная машина МИИ-100, копер типа Педжа с массой падающего груза 2 кг, шкала твердости Мооса, круг истираемости типа ЛКИ-3, полочный барабан со стальными шарами (12 шт), торговые весы с комплектом гирь до 10 кг, сушильный шкаф, комплект гирь до 10 кг, сушильный шкаф, комплект стандартных сит для определения зернового состава щебня (гравия), сито с сеткой N 1,25, шлифзерно 16 или нормальный вольский кварцевый песок.

Контрольные вопросы

1. Что характеризуют механические свойства материалов?
2. Что такое прочность материала?
3. Чем характеризуется прочность материала?
4. Описать методику определения предела прочности при сжатии строительных материалов.
5. В чем заключается методика определения прочности при изгибе?
6. Что такое твердость материала и как она определяется?
7. Как производится определение сопротивления удару?
8. Описать методику определения истираемости строительных материалов.
9. Как определяется истираемость (износ) щебня (гравия)?
10. От чего зависит показатель предела прочности материала?
11. Как определяется коэффициент размягчения.

Литература [1, 2, 3, 7, 8, 12].

ГЛАВА 4 СТЕНОВЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Керамическими материалами называют искусственные каменные материалы и изделия, (*Keramos от греч.* - глина) полученные при обжиге специально приготовленного глинистого сырья.

Свойства керамических изделий находятся в полной зависимости от состава и строения "керамического черепка", который образуется при спекании сырья и состоит из видоизмененных частиц исходных сырьевых материалов: стекловидного вещества, мелких кристаллов и пор. Их классифицируют по нескольким признакам

По структуре:

- с плотным черепком, имеющие водопоглощение по массе $<5\%$ (фаянс, фарфор, плитки для пола);
- с пористым черепком, имеющие водопоглощение $>5\%$ (стеновые кирпичи и камни, черепица, дренажные трубы);

По отделке поверхности:

- глазурованные;
- неглазурованные;
- ангобированные;

По назначению:

- технического назначения;
- художественно-декоративные и хозяйственные изделия;
- химически стойкая керамика;
- огнеупоры;
- строительная керамика (стеновые, отделочные, кровельные, половые, санитарно-технические, теплоизоляционные материалы и изделия);

По температуре плавления:

- легкоплавкие ($T_{пл} < 1350\text{ }^{\circ}\text{C}$);
- тугоплавкие ($T_{пл} = 1350\text{ }^{\circ}\text{C} - 1580\text{ }^{\circ}\text{C}$);
- огнеупорные ($T_{пл} = 1580\text{ }^{\circ}\text{C} - 2000\text{ }^{\circ}\text{C}$);
- высшей огнеупорности ($T_{пл} > 2000\text{ }^{\circ}\text{C}$);

Среди керамических материалов наибольшее распространение имеют обыкновенный кирпич, пустотелый кирпичи и камни (рис 4.1).

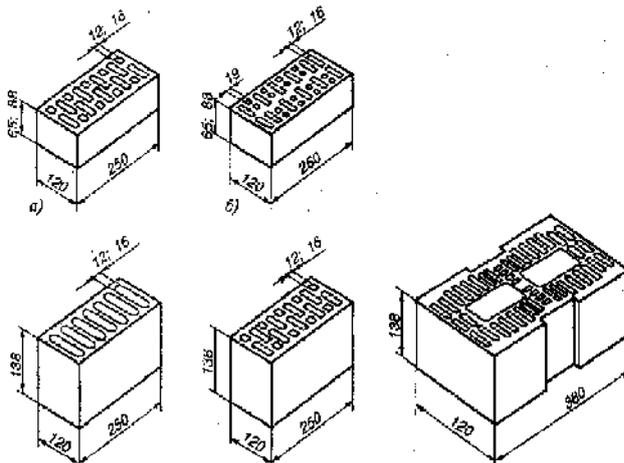


Рисунок 4.1 - Кирпичи и камни керамические пустотелые.

Цель работы: Изучить методики проведения испытаний для керамических изделий, провести оценку качества керамического кирпича, определить основные физико-механические свойства керамического кирпича.

4.1 ОЦЕНКА КАЧЕСТВА ПО ФОРМЕ, РАЗМЕРАМ, ВНЕШНЕМУ ВИДУ, ОПРЕДЕЛЕНИЕ СТЕПЕНИ ОБЖИГА (СТБ 1160-99)

Проведение испытаний. Для оценки соответствия кирпича требованиям СТБ 1160-99 их осматривают, оценивают форму и определяют линейкой размеры по длине, ширине, толщине, непрямолинейность ребер и граней, отбитости углов, отбитости и притупленности ребер, длину сквозных трещин, степень обжига.

Кирпич должен иметь форму прямоугольного параллелепипеда с ровными гранями на лицевых поверхностях. Допускается изготовление кирпича с закругленными углами радиусом до 15 мм. Поверхность граней может быть рифленой.

Пустоты в кирпиче могут быть сквозными и несквозными. Толщина наружных стенок кирпича должна быть не менее 12 мм.

Линейные размеры кирпича, размеры трещин измеряют линейкой с точностью до 1 мм. Каждую грань измеряют в трех местах (по краям и середине) и за окончательный результат принимают среднее арифметическое значение из трех измерений.

Допускаемые отклонения от стандартных размеров отдельного образца кирпича, изготовленного из глинистых пород, не должны превышать: по длине — ± 5 мм, по ширине — ± 4 мм, по толщине — ± 3 мм. Непрямолинейность ребер и граней кирпича не должна превышать по постели 3 мм, по ложку 4 мм. Допускаемые отклонения отдельного образца кирпича из кремнеземистых пород, не должны превышать по длине ± 7 мм, по ширине ± 5 мм, по толщине для кирпича ± 3 мм. Непрямолинейность ребер и граней определяют металлической линейкой и угольником, как, это показано на рисунке 4.2.

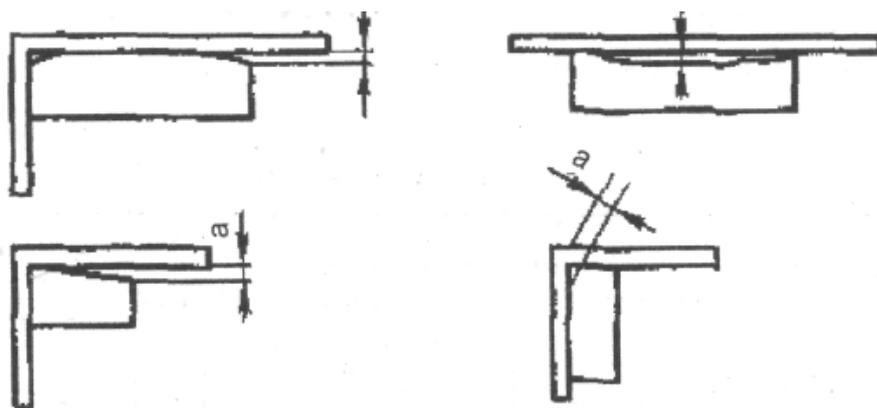


Рисунок 4.2 -
Схема измерения
искривленной
поверхности и
отбитости углов
кирпича

Величину отбитости и притупленность определяют измерением просвета между поверхностью образца и гранью приложенного к образцу металлического угольника (рисунок 4.2).

Допускается не более двух отбитостей углов глубиной от 10 до 15 мм и двух отбитостей (притупленностей) ребер глубиной более 5 мм или длиной по ребру от 10 до 15 мм. Общее количество кирпича с отбитостями, превышающее допустимые значения, не должно быть более 5%.

Величину отбитости и притупленности определяют измерением просвета между поверхностью образца и гранью приложенного к образцу металлического угольника (рисунок 4.2).

Количество трещин в кирпиче ограничивается, так как они понижают физико-механические свойства изделия. Допускается на ложковой и тычковой гранях не более чем по одной сквозной трещине протяженностью до 30 мм по постели полнотелого кирпича или не более чем до первого ряда пустот для пустотелого кирпича. Полнотелый кирпич, имеющий сквозную трещину более 30 мм, или пустотелый кирпич со сквозными трещинами более чем до первого ряда пустот в половину ложковой или тычковой грани, а также изделия, состоящие из парных половинок, относятся к половняку. Содержание его в партии допускается не более 5%.

Недожог или пережог кирпича является браком и запрещается к поставке потребителю. Степень обжига определяют сравнением отобранных образцов с эталоном кирпича нормального обжига, полученного с завода-изготовителя и хранящегося в лаборатории. Недожженные изделия имеют низкую прочность и морозостойкость, пережженные — повышенную прочность, но теплопроводны.

Обработка результатов. Результаты испытаний записывают в таблицу 4.1.

Таблица 4.1 – Оценка качества кирпича

Показатель	Отклонения от размеров и показателей внешнего вида по СТБ 1160-99	Данные обмера и внешнего осмотра отобранной пробы кирпича				
		1	2	3	4	5
1. Отклонения от размеров, мм:						
по длине	±5					
по ширине	±4					
по толщине кирпича	±3					

Продолжение таблицы 4.1

Показатель	Отклонения от размеров и показателей внешнего вида по СТБ 1160-99	Данные обмера и внешнего осмотра отобранной пробы кирпича				
		1	2	3	4	5
2. Непрямолинейность ребер и граней кирпича, мм, не						
по постели	3					
по ложку	4					
3. Отбитости углов глубиной от 10 до 15 мм, шт	2					
4. Отбитости и притупленности ребер, не доходящие до пустот, глубиной более 5 мм, длиной по ребру от 10	2					
5. Трещины протяженностью по постели полнотелого кирпича до 30 мм, пустотелых изделий не более чем до первого ряда пустот — на всю толщину,	1					
на ложковых гранях	1					
на тычковых гранях	1					

4.2. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СРЕДНЕЙ ПЛОТНОСТИ (ГОСТ 7025-91)

По средней плотности (г/см^3) кирпичи подразделяют на эффективные со средней плотностью для кирпича до 1,4, условно эффективные со средней плотностью кирпича – от 1,4. Обыкновенный кирпич имеет среднюю плотность выше $1,6 \text{ г/см}^3$. Чем меньше средняя плотность материала, тем меньше его коэффициент теплопроводности, что позволяет уменьшить толщину стены.

Проведение испытаний. Среднюю плотность кирпича с учетом пор и пустот определяют на трех кирпичах, предварительно высушенных до постоянной массы при температуре $105...110 \text{ }^\circ\text{C}$. Образцы должны соответствовать требованиям стандарта по форме, внешнему виду и размерам.

Кирпич взвешивают, затем измеряют размеры: длину, ширину и толщину с точностью до 1 мм. Каждый линейный размер вычисляют как среднее арифметическое значение из трех измерений каждой стороны, по

краям и посередине. Умножая длину на ширину и толщину, вычисляют его объем.

Обработка результатов. Среднюю плотность отдельного образца вычисляют по формуле:

$$\rho_c = \frac{m}{V_e};$$

где ρ_c — средняя плотность, г/см³; m — масса образца, высушенного до постоянной массы, г; V_e — объем образца, см³.

Среднюю плотность материала вычисляют как среднее арифметическое значение результатов испытания трех образцов с погрешностью до 0,01 г/см. Полученные данные записывают в табл. 4.2.

Таблица 4.2 – Определение средней прочности

Показатель	Номер образцов		
	1	2	3
Масса сухого образца, г			
Размеры:			
длина L, см			
ширина B, см			
толщина h, см			
объем V, см ³			
Средняя плотность отдельного образца ρ_c , г/см ³			
Средняя плотность материала ρ_c , г/см ³			

4.3. ОПРЕДЕЛЕНИЕ МАРКИ ПО ПРОЧНОСТИ (ГОСТ 8462-85)

Марку керамического кирпича определяют путем определения пределов прочности при сжатии и изгибе испытанием образцов.

4.3.1 Определение предела прочности кирпича при сжатии.

Подготовка к испытаниям. Для определения предела прочности кирпича при сжатии изготавливают пять образцов из двух целых кирпичей или двух половинок. Кирпич распиливают или раскалывают согласно схеме, приведенной на рисунке 4.3. Допускается изготавливать образцы из половинок после испытания кирпича на изгиб. Поверхности раздела должны быть направлены в противоположные стороны.

Образцы из кирпича пластического прессования изготавливают, соединяя их части и выравнивая поверхности цементным раствором. Для раствора применяют портландцемент или шлакопортландцемент марки

400 и песок, просеянный через сито № 1,25. Состав раствора с отношением цемент:песок — 1:1 и водоцементным В/Ц = 0,4...0,42.

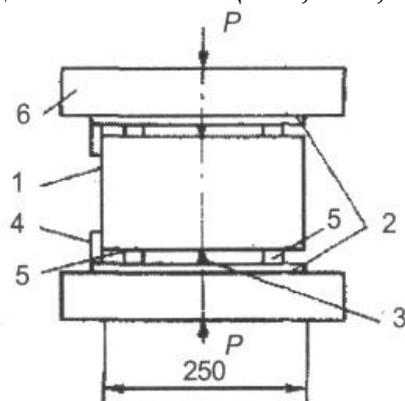


Рисунок 4.3 - Схема раскалывания кирпича на прессе:

1 — образец; 2 — основание; 3 — металлический нож; 4 — упор; 5 — резиновые прокладки; 6 — плита пресса.

Кирпич предварительно погружают в воду на 1 мин. Затем на ровную горизонтальную поверхность укладывают стеклянную или металлическую пластинку, на нее кладут лист бумаги и по бумаге расстилают слой раствора толщиной 5 мм. Потом на раствор кладут кирпич, слегка прижимая его рукой, после чего на верхней поверхности кирпича распределяют слой раствора толщиной 5 мм и прижимают к нему второй кирпич. Излишки раствора срезают. Образец выдерживают 30 мин, затем переворачивают и выравнивают другую опорную поверхность образца.

После изготовления образцы выдерживают не менее трех суток при температуре воздуха $(20 \pm 5)^\circ\text{C}$ и относительной его влажности 60-80%.

Допускается выравнивать горизонтальные поверхности кирпича шлифованием, гипсовым раствором или применять прокладки из технического войлока, резинотканевых пластин, картона.

Толщина слоя гипсового раствора с водогипсовым отношением 0,32—0,35 должна быть не более 5 мм, и испытания должны проводиться не ранее чем через 2 ч. Поверхности образцов из кирпича полусухого прессования не выравниваются.

Проведение испытаний. Схема испытания образцов на сжатие приведена на рисунке 4.4. Перед испытанием вычисляют площадь поперечного сечения образца как среднее арифметическое площадей верхней и нижней граней. Линейный размер каждой грани определяют как среднее арифметическое значение результатов измерений поверхностей образца. Замеры выполняют с точностью до 1 мм.

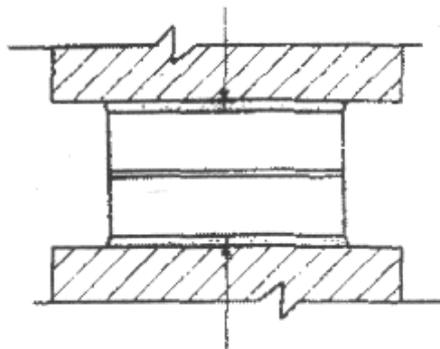


Рисунок 4.4 - Схема испытания кирпича на сжатие:

1 — плиты пресса; 2 — половинки кирпича; 3 — цементное тесто

Разрушающую нагрузку определяют на гидравлическом прессе при нарастании скорости хода поршня, обеспечивающей разрушение образца через 20-60 с после начала испытания.

Обработка результатов. Предел прочности при сжатии отдельного образца вычисляют по формуле:

$$R_{сж} = \frac{P}{F};$$

где $R_{сж}$ — предел прочности при сжатии, МПа;

P — разрушающая нагрузка, Н;

F — площадь образца, м².

Средний предел прочности вычисляют с точностью до 0,1 МПа как среднее арифметическое значение результатов испытаний пяти образцов.

При вычислении предела прочности образцов утолщенного кирпича (толщиной 88 мм) результаты испытаний умножают на коэффициент 1,2.

При вычислении предела прочности кирпича пластического прессования, выровненных шлифованием, гипсовым раствором или прокладками, применяют поправочный коэффициент перехода. Он вычисляется по формуле

$$K = \frac{R_{сж1}}{R_{сж2}};$$

где K — поправочный коэффициент;

$R_{сж1}$ — предел прочности при сжатии образцов, отобранных из десяти партий кирпича, изготовленных по основной методике, как среднее арифметическое значение результатов испытаний 50 образцов, МПа;

$R_{сж2}$ — предел прочности при сжатии образцов, отобранных из десяти партий кирпича и изготовленных по ускоренной методике, как среднее арифметическое значение результатов испытаний 50 образцов, МПа.

Результаты испытаний записывают в таблице 4.3.

Таблица 4.3 - Определение предела прочности при сжатии

Номер образца	Площадь образца $F, \text{ м}^2$	Разрушающая нагрузка $P, \text{ Н}$	Предел прочности при сжатии отдельного образца $R_{сж}, \text{ МПа}$	Среднее значение предела прочности $R_{сж}, \text{ МПа}$	Наименьшее значение предела прочности $R_{н.э}, \text{ МПа}$
1	2	3	4	5	6

4.3.2 Определение предела прочности кирпича при изгибе.

Проведение испытаний. Испытание кирпича на изгиб выполняют на целых кирпичах, как балок свободно лежащих на двух опорах и нагруженных посередине пролета (рисунок 4).

Опоры должны быть расположены на расстоянии 200 мм друг от друга. Передача нагрузки от пресса на середину кирпича выполняется через опору. Длина каждой опоры должна быть не менее ширины кирпича и иметь закругления радиусом 10—15 мм.

В местах опирания и приложения нагрузки поверхность кирпича пластического прессования, выравнивают цементным или гипсовым раствором, шлифованием или укладывают прокладки. Образцы из пустотелого кирпича с несквозными пустотами кладут пустотами вниз. Перед испытанием измеряют размеры поперечного сечения кирпича с точностью до 1 мм.

Обработка результатов. Предел прочности при изгибе отдельного образца, определяют по формуле:

$$R_{и} = \frac{3PL}{2bh^2};$$

где $R_{и}$ — предел прочности при изгибе, МПа;

P — разрушающая сила, Н;

L — длина пролета между опорами, м;

b — ширина кирпича, м;

h — высота (толщина) кирпича по середине пролета, м.

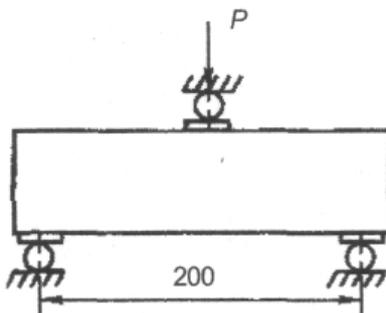


Рисунок 4.5 - Схема испытания кирпича на изгиб

За окончательное значение предела прочности при изгибе принимают среднее арифметическое значение из результатов испытаний пяти образцов, вычисленное с точностью 0,05 МПа. Если один из образцов имеет прочность, отличающуюся более чем на 50% в большую или меньшую сторону от среднего значения, то этот образец не учитывается и принимается среднее арифметическое значение прочности четырех образцов. Результаты испытаний записывают в таблицу 4.4.

Таблица 4.4 - Определение пределов прочности кирпича при изгибе

№ образцов	Размеры, м			Разрушающая нагрузка P , Н	Среднее значение предела прочности R_E , МПа
	L	b	h		

Результаты испытаний при сжатии и изгибе сравнивают с данными ГОСТ 8462-85, приведенными в табл. 4.5, и делают выводы о марке кирпича.

Таблица 4.5 - Прочность кирпича

Марка кирпича	Предел прочности, МПа							
	Для всех видов кирпича		при изгибе					
			для полнотелого		для пустотелого		для утолщенного кирпича	
	средний	Наименьший для отдельного образца	средний	Наименьший для отдельного образца	средний	Наименьший для отдельного образца	средний	Наименьший для отдельного образца
300	30,0	25,0	4,4	2,2	3,4	1,7	2,9	1,5
250	25,0	20,0	3,9	2,0	2,9	1,5	2,5	1,3
200	20,0	17,5	3,4	1,7	2,5	1,3	2,3	1,1
175	17,5	15,0	3,1	1,5	2,3	1,1	2,1	1,0
150	15,0	12,5	2,8	1,4	2,1	1,0	1,8	0,9
125	12,5	10,0	2,5	1,2	1,9	0,9	1,6	0,8
100	10,0	7,5	2,0	1,1	1,6	0,8	1,4	0,7
75	7,5	5,0	1,8	0,9	1,4	0,7	1,2	0,6
Для кирпича с горизонтальным расположением пустот								
50	5,0	3,5	-	-	-	-	-	-
35	3,5	2,5	-	-	-	-	-	-
25	2,5	1,5	-	-	-	-	-	-

4.4. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ИЗВЕСТКОВЫХ ВКЛЮЧЕНИЙ.

Проведение испытаний. Известковые включения в кирпиче или камнях могут привести к их разрушению в процессе эксплуатации. Наличие известковых включений определяют пропариванием.

Образцы изделий укладывают на решетку пропарочного бачка, заполняют водой до уровня ниже решетки, закрывают крышкой и подогревают до кипения на газовой плите или электроплитке. Кипячение продолжают один час и затем охлаждают 4 ч в пропарочном бачке при закрытой крышке. Далее образцы осматривают и определяют повреждения. Кирпич не должен разрушаться, не допускается на поверхности более трех отколов от 5 до 10 мм по наибольшему измерению.

Приборы, инструменты, материалы: мерная металлическая линейка, угольник, эталон кирпича нормального обжига, образцы кирпича, используемые образцы кирпича, измерительная линейка, технические весы, сушильный шкаф, образцы кирпича, портландцемент с минеральными добавками или шлакопортландцемент марки 400, гипсовое вяжущее марки Г-16, песок кварцевый с зернами не более 1,25 мм, вода, чашка для приготовления растворной смеси, лопатки для перемешивания, пресс гидравлический, линейка металлическая измерительная, сито с сеткой № 1,25, пластины металлические или стеклянные размером 270x150x5 мм, войлок технический толщиной 5-10 мм, пластина резинотканевая толщиной 5-10 мм или картон, ножовка по металлу или дисковая пила, приспособление для раскалывания кирпича на прессе, приспособление для испытания образцов на изгиб, пропарочный бачок с решеткой, газовая или электроплитка, металлическая линейка, часы, вода.

Контрольные вопросы.

1. Назовите основные виды керамических материалов и изделий?
2. Назовите основные технические требования к кирпичу керамическому обыкновенному?
3. Как оценить качество кирпича при внешнем осмотре?
4. Как определить водопоглощение кирпича?
5. Как определить марку кирпича по прочности?

Литература [1, 2, 15, 16, 17].

ГЛАВА 5 ПРИРОДНЫЕ КАМЕННЫЕ МАТЕРИАЛЫ И ИЗДЕЛИЯ

Природными каменными материалами называют материалы и изделия, получаемые механической обработкой горных пород.

Горные породы – это нерудные полезные ископаемые, состоящие из одного (мономинеральные) или нескольких (полиминеральные) минералов. Они являются основным источником получения строительных материалов. В промышленности строительных материалов горные породы служат сырьем для получения вяжущих веществ – цементов, извести, гипса, для изготовления керамики, стекла и других материалов. Песок, щебень, гравий служат заполнителями для бетонных смесей и растворов. При механической обработке горных пород получают плиты для декоративной отделки из гранита, мрамора, лабрадорита, известняка. Из пористых горных пород изготавливают блоки для кладки стен, теплоизоляционные материалы.

Природные каменные материалы различают по следующим показателям:

- по средней плотности, кг/м³: тяжелые $\rho_0 > 1800$ и легкие $\rho_0 \leq 1800$;
- по прочности на сжатие (кгс/см²), марки: 4; 7; 15; 35; 50; 75; 100; 125; 150; 200; 300; 400; 500; 600; 700; 800; 900; 1000;
- по морозостойкости (цикл), марки: 10; 15; 25; 50; 100; 200; 300; 500;
- по коэффициенту размягчения 0,6; 0,75; 0,8; 0,9; 1,0.

Изучением минералов и горных пород занимается наука «Петрография».

Цель работы: Изучение основных характеристик горных пород, породообразующих минералов, и области их применения в строительстве.

5.1 ИЗУЧЕНИЕ СВОЙСТВ ПОРОДООБРАЗУЮЩИХ МИНЕРАЛОВ

Минералы – это природные тела, однородные по химическому составу, строению и физическим свойствам, образующиеся в результате физико-химических процессов в земной коре. Каждый минерал обладает комплексом свойств и признаков: химический состав, строение, плотность, твердость, прочность, спайность, оптические свойства (блеск, цвет, прозрачность и др.). Изучение минералов начинается с петрографической характеристики, которую составляют на основе внешних признаков. Она дает представление о степени однородности породы, строении, сложении, рисунке, характере раскола, свойствах поверхности и позволяет определить вид минерала или горной породы. При составлении петрографической характеристики используют молоток, стальную иглу, лупу, шкалу твердости, линейку и 10-ти % раствор соляной кислоты и др. Более глубокие исследования минералов и горных пород проводят в петрографических лабораториях с помощью поляризационных микроскопов. На рис.4.1 показано изучение горной породы с помощью лупы с подсветкой (Лупа ILLUMINATED MAGNIFYING GLASS)

Изучаются следующие характеристики:

Строение (структура) – может быть кристаллическим (мелко-, средне-, крупно- и грубозернистыми), скрытокристаллическим, стекловидным, порфировым.

Сложение (текстура) – может быть плотным, сланцеватым, слоистым, ленточным, чешуйчатым, волокнистым, мелко- крупнопористым, ячеистым, землистым.



Рисунок 5.1. - Изучение горной породы с помощью лупы с подсветкой.

Звук при ударе молотком – звонкий, глухой, дребезжащий и т.п., зависит от сложения, влажности.

Характер раскола – гладкий, волокнистый, шероховатый, землистый и др.

Твердость – свойство материала оказывать сопротивление проникновению в него другого более твердого тела. Определяются по шкале твердости Мооса или с помощью прибора - твердомера.

Спайность – способность минералов раскалываться по определенным направлениям, параллельным сеткам кристаллической решетки с наибольшей плотностью атомов и с наименьшей силой сцепления между слоями. Спайность может проявляться в одной или нескольких плоскостях.

Различают: спайность весьма совершенную (минералы легко расщепляются по плоскости спайности, например кальцит); спайность несовершенная (раскалывание происходит не обязательно по плоскости спайности, например апатит); спайность отсутствует, (минералы раскалываются по неопределенным направлениям и дают неровную поверхность излома, например кварц). Излом может быть рваный, ступенчатый, раковистый.

Спайность с точки зрения применения в строительстве- отрицательное свойство. Она уменьшает прочность, затрудняет обработку каменных материалов.

Цвет минералов и горных пород бывает различным. Он зависит от химического и минералогического состава цементирующего вещества, примесей. Он не является постоянным признаком. Обычно минералы и горные породы по цвету делят на шесть групп:

- белые, или почти бесцветные;
- от желтого до красного;
- зеленые;
- от голубого до фиолетового;
- от темно-серого до черного;

- пестрые, с многоцветной окраской. Если окраска неоднородна, надо указать основной и подчиненный цвета, наличие пятен, помутнений.

Блеск обуславливается способностью минерала отражать световой луч, частично преломлять его или поглощать. Отраженный свет создает впечатление блеска. Различают блеск стеклянный, металлический, перламутровый (отливает радужными цветами), жирный, восковой, тусклый (мерцающий), матовый (без блеска), шелковистый.

Стеклянный, металлический блеск характерен для минералов, кристаллы которых обладают зеркально гладкой поверхностью. Если отражательная поверхность кристаллов не гладкая, а бугристая или шероховатая, то отраженный с такой поверхности свет частично рассеивается, и блеск приобретает тусклый оттенок. Такой блеск называют жирным. Минералы с глубоко выраженными неровностями обладают восковым блеском.

Минералы параллельно-волокнистого строения имеют шелковистый блеск. Минералы слоистой кристаллической структуры с совершенной спайностью имеют перламутровый отлив.

Породообразующие минералы можно разделить на четыре группы: группа кварца, группа алюмосиликатов, группа железисто-магнезиальных силикатов, группа карбонатов и сульфатов.

1. **Группа кварца SiO_2** (кремнезем). Это ряд минералов, представляющих собой модификации диоксида кремния – кварц, опал, халцедон.

Кварц является одной из главных составных компонентов горных пород (гранита, кварцита, песка). Обладает высокой твердостью и прочностью, химической и атмосферной стойкостью.

Халцедон – скрытокристаллическая разновидность кварца, содержащая до 1,5% воды, оксида железа, алюминия.

Опал – гидрид окиси кремния $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, это аморфный кремнезем, обладающий определенной химической активностью. Содержит примеси оксидов магния, алюминия, железа.

2. **Группа алюмосиликатов**, объединенных общей формулой $\text{Me} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (где Me – калий, натрий, кальций). К этой группе относятся полевые шпаты, слюды.

Полевые шпаты являются наиболее распространенными минералами, входят в состав изверженных горных пород – гранитов, сиенитов, габбро и др. Существует две разновидности полевых шпатов.

Ортоклаз (прямораскалывающийся) $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$;

Плагиоклаз (косораскалывающийся) $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$ (альбит) и $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ (анортит).

Полевые шпаты обладают высокой твердостью, плотностью. Прочность и стойкость ниже чем кварца. Для них характерна спайность в двух плоскостях. Цвет от белого до темно-серого, от светло-розового до темно-коричневого, зависит от примесей.

Слюды – водные алюмосиликаты слоистой структуры, обладающие совершенной спайностью в одной плоскости, поэтому легко расщепляются на тонкие пластины. Слюда – широко распространенный минерал изверженных и

осадочных горных пород. Наибольшее распространение получили слюды мусковит и биотит.

Мусковит – прозрачная калиевая слюда высокой плотности; до 18 века, ее применяли для оконных проемов, вместо стекла. В настоящее время слюду используют в качестве бронирующей посыпки для рубероида, а также для изготовления огнеупорных красок и декоративных растворов.

Биотит – темная железисто-магнезиальная слюда. В строительстве применяют ее разновидность – вермикулит, содержащий химически связанную межслоевую воду. Из него при нагревании до 900...1000°C получают вспученный вермикулит (коэффициент вспучивания достигает 15...20), который применяют для изготовления тепло- звукоизолирующих материалов.

Глинистые минералы – это водные силикаты алюминия, входят в состав глин. Образуются при выветривании полевых шпатов и представляют собой агрегаты мельчайших кристаллов размерами мельче 0,01...0,001 мм. Обладают пластичностью при увлажнении. Наиболее часто встречаются:

Каолинит – мягкий минерал белого цвета, используется при производстве тонкой керамики, полимерных материалов.

Монтмориллонит – алюмосиликат переменного состава высокой дисперсности, адсорбционной способности, пластичности в увлажненном состоянии.

3. Железисто-магнезиальные силикаты. Асбест – группа водных силикатов магния и железа кристаллы которых представляют собой тончайшие мелколистные волокна. За способность асбеста легко распадаться на волокна ему дали образное название – «горный лен». В строительной индустрии применяют так называемый хризотил – асбест $3\text{MgO}\cdot 2\text{SiO}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Из него изготавливают асбестоцементные изделия.

4. Группа карбонатов и сульфатов.

Карбонаты – это минералы, состоящие из солей угольной кислоты. Входят в состав осадочных горных пород. Основные представители карбонатов – кальцит, магнезит, доломит.

Кальцит CaCO_3 – один из наиболее распространенных минералов в земной коре. Из него сложены такие породы как мел, известняк, мрамор. Кальцит без примесей – прозрачный хрупкий минерал, обладающий совершенной спайностью по трем плоскостям; при раскалывании образуются кристаллы в виде косых параллелепипедов. Легко разлагается кислотами с бурным выделением углекислого газа. При нагревании до температуры 900°C он разлагается по

реакции: $\text{CaCO}_3 \xrightarrow{T^\circ\text{C}} \text{CaO} + \text{CO}_2\uparrow$

На этом основано получение минеральных вяжущих в строительстве.

Магнезит MgCO_3 – входит в состав горной породы магнезита. По свойствам близок к кальциту, но менее активен чем кальцит.

Доломит – $\text{CaCO}_3\cdot\text{MgCO}_3$ довольно распространенный минерал, образует горную породу доломит. По свойствам занимает промежуточное положение между кальцитом и магнезитом. С кислотами реагирует без вскипания.

Сульфаты – это соли серной кислоты. Для строительства интерес представляют гипс, ангидрит. Они составляют горные породы того же названия, которые используют для производства вяжущих веществ.

Гипс $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ – мягкий прозрачный (в чистом виде), светло-серый, желтоватый, розоватый минерал, легко растворяется в воде. Встречается в виде кристаллов. Для гипса, развивающегося в пустотах и трещинах, характерно волокнистое строение.

Ангидрит CaSO_4 – безводный гипс, минерал светло-серого или серо-голубого оттенка. В природе встречается в виде прослоек в залежах гипса и самостоятельно – в виде сплошных мелкозернистых агрегатов.

Сведения об основных пороодообразующих минералах приведены в табл.5.2

При проведении лабораторных занятий по данной теме студентами выдают набор минералов-эталонов, свойства которых они изучают по учебникам. Затем им выдают 2-3 образца для определения названия минерала. Для этого студенты сравнивают внешние признаки образцов (цвет, блеск, спайность и др.) с эталоном и проверяют твердость минералов по шкале твердости Мосса. При необходимости выполняют пробу на соляную и уксусную кислоту.

Таблица 5.1 - Шкала твердости минералов

Показатель твердости по Моосу	Минерал	Характеристика твердости	Твердость МПа
1	Тальк	Легко чертится ногтем	24
2	Гипс	Чертится ногтем	360
3	Кальций	Легко чертится стальным ножом	1090
4	Плавиновый шпат	Чертится стальным ножом под нажимом	1890
5	Апатит	С трудом царапается ножом, стекло не царапает	5360
6	Ортоклаз	При сильном нажиме царапает стекло, стальным ножом не царапается	7950
7	Кварц	Легко чертит стекло	11200
8	Топаз		14270
9	Корунд		20600
10	Алмаз		106000

Шкала состоит из 10 минералов различной твердости, расположенных в такой последовательности, что каждый последующий минерал своим острым концом оставляет царапину на предыдущем. Для определения твердости устанавливают, какой из минералов шкалы царапается последним. Например, исследуемый минерал делает черту на плавиновом шпате (4 балла), а сам царапается апатитом (5 баллов), следовательно, твердость исследуемого минерала ≈ 4.5 балла.

Микротвердость минералов и горных пород можно получить с помощью прибора ПМТ-3 (рис.5.2), принцип действия которого основан на вдавлении в

образец алмазной пирамиды. Он представляет собой микроскоп, на тубусе которого смонтированы осветитель и устройство для закрепления алмазной пирамиды.

Для определения микротвердости прибор центрируют, образец – шлиф закрепляют на планке предметного столика. Рукояткой прибора медленно (10...15с) передают нагрузку (2...200 гс) на образец и раскалывают его. При этом шток опускается на поверхность образца, и алмазная пирамидка под действием груза вдавливается в тело материала. Через 5 с пирамиду возвращают в исходное положение, а на поверхности образца остается отпечаток, диагональ которой измеряют с помощью микроскопа. Число твердости (МПа) рассчитывают по формуле:

$$H = 1,854 \frac{P}{d^2}$$

где P – нагрузка на острие алмазной пирамиды;

d – длина диагонали отпечатка

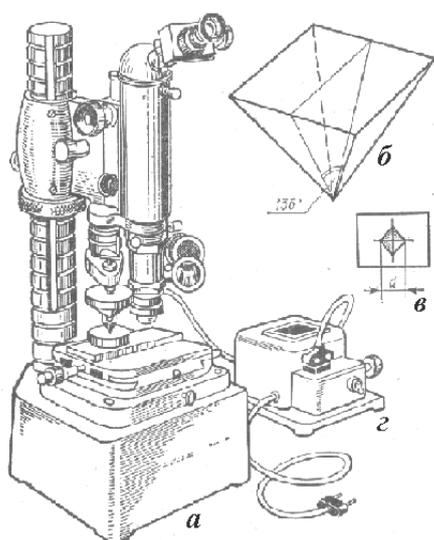


Рисунок - 5.2 Микротвердомер
ПМТ-3:

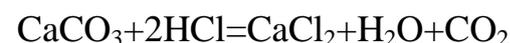
a – общий вид;

b – алмазная пирамида;

c – форма отпечатка;

z – трансформатор.

Чтобы иметь достоверные сведения о твердости минерала, необходимо испытать не менее трех отдельных образцов, сделав для каждого образца по три определения. Для минералов, мало различающихся по внешним признакам и имеющих близкую по значению твердость (например, кальцит, гипс, ангидрит), довольно эффективным является способ воздействия 10% раствором соляной кислоты. При этом карбонаты "вскипают", выделяя углекислый газ.



По результатам петрографического анализа устанавливают названия минералов и их влияние на свойства различных горных породах.

Таблица 5.2 - Основные породообразующие минералы.

№ п/п	Наименование минерала	Химический состав	Плотность г/см ³	Твердость по шкале Мооса	Цвет	Излом и спайность	Строение	Горные породы, в которых встречается
					Блеск			
1	Кварц, горный хрусталь, дымчатый кварц	SiO ₂	2.65	7	Белый, молочный, бесцветный, дымчатый	Раковистый, спайность отсутствует	кристаллическое	Кварцит, гранит, песок
					Стекланный, жирный			
2	Опал	SiO ₂ *nH ₂ O	2.3	5.5	Белый, желтый, синий, бурый, полупрозрачный	Раковистый (скорлуповатый) излом, спайность отсутствует	Аморфное	Осадочные породы гидротермального происхождения
					Жирный с внутренним отражением, тусклый			
3	Корунд	Al ₂ O ₃	4.0	9	Голубовато-серый, коричневатый, красный	Неровный излом, спайность отсутствует	мелко-кристаллическое	Изверженные породы
					Тусклый, яркий			
4	Полевые шпаты	Ортоклаз K ₂ O·Al ₂ O ₃ · ·6SiO ₂	2.6	6	От светло-желтого до красного	Спайность совершенная, в двух плоскостях,	призматическое	Кислые и нейтральные изверженные

Продолжение таблицы 5.2

№ п/п	Наименование минерала	Химический состав	Плотность г/см ³	Твердость по шкале Мооса	Цвет	Излом и спайность	Строение	Горные породы, в которых встречается
					Блеск			
4	Полевые шпаты	Плагиоклаз $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$ Альбит и анортит $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$			Перламутровый	расположенных под прямым углом и косым		породы (лабрадорит)
5	Слюды, мусковит, биотит	$\text{KAl}_2[\text{FeSi}_3\text{O}_{10}][\text{OH}]_2$	2,9	2,5-3	прозрачный	Спайность весьма совершенная в одной плоскости	слоистое	Изверженные и осадочные породы
					Перламутровый			
		$\text{K}(\text{MgFe})_3[\text{AlSi}_3\text{O}_{10}][\text{OH,Fe}]_2$	3,15	---	Черный			
					Перламутровый			
6	Каолинит	$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	2.5	1	Белый, желтоватый, сероватый, тусклый, матовый, жирный	Землистый излом, спайность у пластинок совершенная	Землистые массы, кристаллы редки	Осадочные горные породы
7	Гипс	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	2.3	1.5-2	Белый, желтоватый, розовый, блеск стеклянный	Спайность совершенная в одной плоскости	Зернисто-кристаллическое волокнистое кристаллическое	Гипс, селенит
8	Кальцит	CaCO_3	2.7	3	Прозрачный или белый, блеск яркий	Спайность совершенная в трех плоскостях	кристаллическое	Известняк мрамор
9	Доломит	$\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$	2.8	3.5	Белый, серый	Спайность несовершенная	кристаллическое	Доломит известняк мрамор

5.2 ИЗУЧЕНИЕ СВОЙСТВ ГОРНЫХ ПОРОД

Горные породы образовались в результате геологических, химических и других процессов, происходивших в земной коре в течение миллионов лет. От условий образования в значительной степени зависят физико-механические свойства горных пород.

Генетическая классификация горных пород представлена на рис. 5.3, в соответствии с ней породы делятся на три группы:

Магматические (первичные) породы образовались при извержении магмы из недр земли. При застывании магмы на разной глубине в земной коре образовались *глубинные* горные породы: граниты, сиениты, диориты, габбро и др. Они имеют плотное кристаллическое строение, так как остывание магмы происходило медленно и под большим давлением.

Гранит – зернисто-кристаллическая порода (рис.5.3), состоящая из трех основных минералов: кварца (20...40%), полевых шпатов (40...70%), слюды (5...20%); строительные свойства гранита очень высоки: плотность 2600...2700 кг/м³, предел прочности при сжатии – 100-250 МПа.

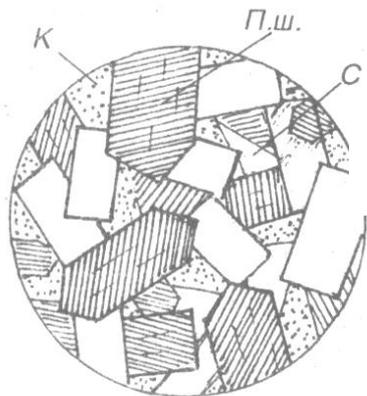


Рисунок 5.3 - Структура гранита под микроскопом (зернисто-кристаллическая).

Прочность при растяжении в 30...40 раз ниже, чем при сжатии. Малая пористость и низкая водопроницаемость обуславливают высокую морозостойкость ($F > 1000$). Они обладают высокой твердостью (> 6 по шкале Мооса), химической стойкостью, обладают высокими декоративными свойствами, особенно после полировки. Серый, розовый, темно-красный цвет гранитов определяется прежде всего цветом полевого шпата. Применяют его для облицовки зданий и сооружений.

Сиенит – аналог гранита но в нем отсутствует кварц, его называют бескварцевым гранитом.

Диорит – мелко-кристаллическая порода темно-серого цвета, состоящая в основном из полевых шпатов (примерно 75%) и темноокрашенных минералов. Отличается повышенной прочностью, высокой ударной вязкостью, что обуславливает ее применение в дорожном строительстве.

Габбро – крупнокристаллическая порода темносерого, темнозеленого до черного цветов. Характеризуется высокой морозостойкостью, стойкостью против выветривания.



Рисунок 5.4 - Генетическая классификация горных пород.

Излившиеся породы образовались при застывании магмы на поверхности: порфиры, диабазы, базальты и др. В результате извержения магмы вместе с парами и газами образовались пористые горные породы: вулканические пеплы, пемзы, рыхлые туфы.

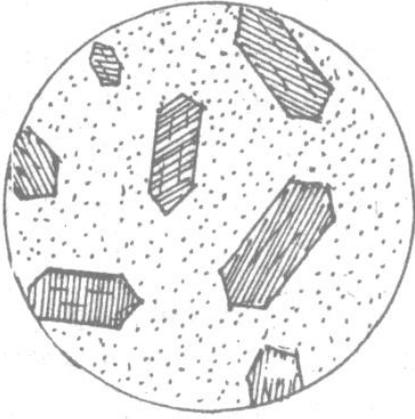


Рис. 5.5 Структура излившихся пород под микроскопом (порфировая).

Излившиеся плотные породы имеют аморфную (стекловидную) или слабозакристаллизованную структуру. Для них характерна порфировая структура (рис.5.5), представляющая из себя вкрапления кристаллов в аморфной массе. Каждая излившаяся порода является аналогом глубинной породы:

- кварцевый порфир – аналог гранита, имеет вкрапления кристаллов кварца, очень декоративен;
- порфирит – аналог диорита, имеет вкрапления кристаллов полевых шпатов;
- базальт – аналог габбро, имеет стекловатую или скрытокристаллическую структуру, прочность при сжатии достигает 500 МПа, очень твердый и хрупкий. Одна из самых распространенных излившихся пород, применяется для производства щебня, для каменного литья, получения минеральной ваты (базальтовое волокно).

Излившиеся пористые породы встречаются в виде порошкообразных, кусковых или сцементированных отложений. Вулканический пепел и песок состоят из мелких стеклообразных частиц, обладающих гидравлической активностью. Они используются как минеральные активные добавки при производстве вяжущих, в частности портландцемента. В Древнем Риме пепел вулкана Везувий применялся для повышения водостойкости бетонов на извести. Добавки из вулканических пород получили название «пуццолана» по названию местечка у подножия вулкана. Отсюда произошло название «пуццолановый цемент».

Пемза – пористая горная порода в виде кусков размером 5...100 мм, плотностью 500...1000 кг/м³. Высокая (до 80%) пористость обуславливает

низкую теплопроводность – 0,14...0,23 Вт/(м°С). Пемзу используют для производства легких бетонов, минеральных вяжущих и тд.

Вулканические туфы – образовались в результате цементации пеплов. Это пористая горная порода с низкой плотностью ($\rho_0=800\text{...}1800$ кг/м³), теплопроводность в 1,5...2 раза ниже, чем кирпича; замкнутая пористость обуславливает высокую морозостойкость. Цвет туфов очень разнообразный – от красно-оранжевых до коричнево-лиловых оттенков. Туфы используют как облицовочный материал, как эффективный материал для кладки стен. Особенно широко представлен туф в архитектуре столицы Армении Ереване, где находится крупнейшее месторождение туфов.

Осадочные (вторичные) породы образовались из магматических пород в результате процессов выветривания и разрушения (обломочные породы), химического выпадения осадков из воды (хемогенные породы), а также в результате жизнедеятельности растений (органогенные породы).

Механические осадочные горные породы бывают рыхлые (песок, гравий, глина) и сцементированные (брекчии, конгломераты, песчаники). Так, кварцевый песок образуется при выветривании гранита, когда более слабые частицы (полевошпат) разрушились, а кварц как наиболее химически стойкий материал сохранился.

Сцементированные осадочные породы образовались из рыхлых осадков, сцементировавшихся природным цементом. Так, из зерен песка образовались песчаники, из зерен гравия – конгломераты, из зерен природного щебня – брекчии.

Органогенные породы – в основном состоят из карбонатов кальция (кальцит, CaCO_3), из аморфного кремнезема ($\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$). К ним относятся известняки плотные, содержащие, кроме кальцита, примеси магнезита, глины, кремнезема. Цвет известняков в зависимости от примесей: белый, желтоватый светло-серый, серовато-кремовый. Прочность известняков составляет 10...100 МПа, твердость небольшая (3...3,5), что обуславливает его хорошую обрабатываемость. Морозостойкость нуждается в постоянном контроле, т.к. может изменяться в широких пределах в зависимости от пористости, степени цементации, примесей

Известняки – одна из важнейших пород для строительной индустрии: их используют для производства щебня, извести, цемента. Издавна они использовались для возведения зданий, облицовки (Москва – «белокаменная», Белград). Известняк-ракушечник – пористая порода, состоящая из панцирей и раковин моллюсков, сцементированных известковым цементом. Плотность – 900-2000 кг/м³, прочность при сжатии 0,5-0,15 МПа, обладает низкой теплопроводностью, хорошо поддается распиловке; из него изготавливают стеновые блоки; облицовочные блоки.

Мел – землистая горная порода, состоящая из мельчайших обломков раковин и скелетов морских микроорганизмов, состоит почти из чистого кальцита (CaCO_3). Обладает низкой прочностью. Используют при производстве извести, цемента, стекла, при производстве лакокрасочных материалов.

Хемогенные осадочные породы – образовались, главным образом, при испарении вод, содержащие минеральные соли: сульфаты, карбонаты кальция, магния и др.

Гипс – горная порода белого или серого цвета, состоящая из минерала того же названия ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), обладает невысокой водостойкостью, низкой твердостью. Применяют для получения гипсовых вяжущих, изготовления подделок и др.

Ангидрит – плотная порода белого цвета с голубым или серым оттенком, состоит из минерала ангидрита CaSO_4 , легко выветривается, превращаясь в гипс. Используют для получения ангидритовых вяжущих, внутренней отделки, скульптурных работ и т.п.

Магнезит – порода сероватого цвета. Состоит из минерала магнезита MgCO_3 , используют при производстве магнезиальных вяжущих, огнеупоров.

Доломит – порода сероватого цвета, состоящая из минерала доломита $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$, примесей глины, оксидов железа и др. По структуре и свойствам близок к плотным известнякам. Его применяют при производстве магнезиальных вяжущих, щебня и др.

Метаморфические (видоизмененные) породы образовались из магматических и осадочных горных пород под воздействием давления, повышенных температур, минерализованных вод. В результате этих воздействий они существенно изменили структуру и свойства, не изменив практически свой химический состав. Продуктом метаморфизма гранита являются гнейсы, известняка – мрамор, кремнистого известняка – кварциты.

Мрамор – состоит из плотно сросшихся между собой кристаллов кальцита (CaCO_3), иногда с примесями доломита ($\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$), без цементирующего вещества. Он образовался в земной коре из известняков под действием высоких температур и давления. Имеет высокую плотность и прочность, водопоглощение менее 1%. Твердость мрамора всего 3...3,5, это обуславливает его легкую обрабатываемость. Полированные плиты из мрамора широко применяют для отделки гражданских и общественных зданий и сооружений. Мраморы имеют характерный «мраморовидный» рисунок с цветовой палитрой от белого до черного цветов. Цвет мрамора зависит от минералов, кристаллизовавшихся в нем в процессе метаморфизации – гематита, хлорита, лимонита и др. Особенно ценится итальянский мрамор имеющий большое многообразие цветовой гаммы. К недостаткам мрамора можно отнести:

– низкую твердость, он плохо сопротивляется истирающим нагрузкам, поэтому он не рекомендуется для полов с большой интенсивностью движения;

– низкая влаго- и кислотостойкость, поэтому он не рекомендуется для наружных облицовок, т.к. в атмосфере городов всегда присутствуют окиси SO_3 и CO_2 , легко превращающиеся к кислоте.

Кварциты – образовались из кремнистых песчаников, состоят из сросшихся между собой кристаллов кварца. Они прочны, стойки к выветриванию, кислотостойки. Высокая твердость (7) затрудняет их обработку. Встречаются белого, красного, вишневого цветов. Применяют для облицовки, для ответственных частей зданий и сооружений, для производства огнеупоров, щебня.

Гнейсы – слоистая порода, образовавшаяся из гранита путем его перекристаллизации под действием высоких температур и давления. Сланцеватое строение облегчает их добычу и обработку, они легко раскалываются слоями. Из них изготавливают плиты для облицовки набережных, полов и др. целей.

В таблице 5.3 представлены свойства основных горных пород. Номенклатура материалов из природного камня включает блоки, плиты, архитектурно-строительные изделия, изделия специального назначения (для гидротехнических сооружений, мостов, тоннелей, дорожного строительства). Различают три основных вида обработки камня:

– **резание** - наиболее современный процесс обработки камня с помощью твердосплавных, алмазных, карборундовых инструментов;

– **скалывание** - обработка с помощью скалывающих инструментов с получением рельефа, повышающего декоративный эффект;

– **шлифование** - придание поверхности камня гладкости, вплоть до зеркального блеска;

Таблица 5.3 - Основные свойства некоторых горных пород

Порода	Цвет	Минералы входящие в состав породы	Структура породы	Средняя плотность $кг/м^3$	Предел прочности при сжатии МПа
Гранит	Серый, голубовато-серый, розовый, темно-красный	Кварц, полевой шпат, слюда	Кристаллическая	2500-2800	100-250
Габбро	Серый до черного	Авгит, полевой шпат, слюда	Кристаллическая	2800-3100	250-350

Продолжение таблицы 5.3.

Порода	Цвет	Минералы входящие в состав породы	Структура породы	Средняя плотность кг/м ³	Предел прочности при сжатии МПа
Диорит	Серо-зеленый до темно-зеленого	Полевой шпат, роговая обманка	Кристаллическая	2700-2900	150-300
Лабрадорит	Темный	Полевой шпат, оливин, авгит, лабрадорит	Кристаллическая	2600-2900	150-250
Диабаз	Серый до темно-серого	Полевой шпат и авгит	Мелкозернистая, кристаллическая	2800-2900	200-300
Песчаник	Белый до темного	Кварц	Зерна кварца соединены глиной, известью и тд.	2300-2600	80-300
Базальт	Темный, черный	Полевой шпат, авгит	Скрытокристаллическая	2900-3300	200-400
Мрамор	Белый, розовый до черного	Кальцит, доломит	Зернисто-кристаллическая	2600-2800	100-300
Кварцит	Белый до темно-вишневого	Кварц	Зерна кварца соединены природным и цементами	2500-2700	300-400
Известняк	Серый, желтый	Кальцит	Плотная аморфная частично кристаллическая	1800-2600	50-150

При изучении горных пород необходимо выполнить петрографическую характеристику горной породы, которая позволяет установить вид породы, степень однородности и выветрелости, строение, сложение, рисунок, характер раскола и др. и составить предварительные суждения о ее качестве. Для макроскопического исследования необходимы те же инструменты, что и при изучении минералов. Цвет, блеск и однородность позволяют установить вид минералов, составляющих горную породу. Содержание в породе минералов карбонатной группы

устанавливают с помощью 10%-ного раствора HCl. Осмотром свежего излома определяют структуру и текстуру (сложение) породы. По всем этим данным можно установить вид горной породы, а затем ориентировочно и ее свойства.

Проведения испытаний. С помощью учебных плакатов студенты изучают генетическую классификацию горных пород (рис. 18). С помощью коллекций породообразующих минералов и горных пород учатся распознавать их по внешним признакам, определять в полиминеральных породах породообразующие минералы, их пропорциональное соотношение, преобладающий цвет, крупность кристаллов, наличие пор (визуально). С помощью литературных источников, конспекта лекций устанавливаются эксплуатационно-технические и декоративные свойства породообразующих минералов и горных пород, способы их переработки в строительный материал или изделие и вид обработки поверхности камня (фактуры), области использования в строительной практике. Полученные данные оформляются в виде таблицы

Для оказания помощи студентам в оформлении результатов работы, в описании свойств породообразующих минералов и горных пород, а также области их применения в строительстве в работе представлены табл.25, 26.

Обработка результатов. При выполнении работы студенты делятся на бригады по 2 - 4 человека и изучают по заданию преподавателя по 3 - 4 разновидности породообразующих минералов и горных пород из числа изверженных, осадочных и метаморфических.

Приборы, инструменты, материалы: коллекция породообразующих минералов, коллекция магматических горных пород, коллекция осадочных горных пород, коллекция метаморфических горных пород, образцы строительных материалов и изделий из природного камня, таблицы с показателями эксплуатационно-технических и эстетических свойств природных каменных материалов, породообразующих минералов, строительных материалов и изделий из горных пород, генетическая классификация горных пород, лупа, шкала твердости Мооса.

Контрольные вопросы

1. Что такое минерал, горная порода?
2. Как классифицируются горные породы по происхождению?
3. Каковы основные свойства породообразующих минералов?
4. Перечислить основные породообразующие минералы изверженных горных пород.

5. Перечислить основные породообразующие минералы осадочных горных пород.
6. Назвать главные эксплуатационно-технические свойства природного камня.
7. Какие виды строительных материалов и изделий изготавливают из горных пород?
8. Перечислить факторы, вызывающие разрушение строительных материалов из природного камня и способы защиты их от разрушения (коррозии).
9. Чем объясняется выбор способа и вида фактурной обработки поверхности природных каменных материалов?
10. Перечислить виды фактурной обработки природного камня.

Литература [1, 2, 3, 7, 8, 12].

ГЛАВА 6 БЕТОНЫ

6.1 КЛАССИФИКАЦИЯ БЕТОНОВ.

Бетон на неорганических вяжущих - это композиционный материал, получаемый в результате формования и твердения рационально подобранной смеси из вяжущего, воды, крупного и мелкого заполнителей, специальных добавок.

В зависимости от **средней плотности D** различают бетоны:

- Особо тяжелые - $D > 2500 \text{ кгс/м}^3$, изготавливаемые на особо тяжелых заполнителях (магнетита, барита, чугунного скрапа, обрезков стали и т.п.). Их применяют для защитных конструкций, например, для биологической защиты от радиоактивного излучения.
- Тяжелые, или обыкновенные бетоны - $D = 2200 \dots 2500 \text{ кгс/м}^3$, изготавливаемые на заполнителях из тяжелых горных пород. Это бетон для несущих конструкций.
- Облегченные - $D = 1800 \dots 2000 \text{ кгс/м}^3$, их применяют также в несущих конструкциях.
- Легкие - $D = 500 \dots 1800 \text{ кгс/м}^3$:
 - легкие бетоны на пористых заполнителях;
 - ячеистые бетоны (газобетон и пенобетон);
 - крупнопористые, изготавливаемые без мелкого заполнителя;легкие бетоны применяют для ограждающих конструкций.
- Особо легкие, или теплоизоляционные, $D < 500 \text{ кгс/м}^3$, используют для теплоизоляции зданий и сооружений

По виду вяжущего бетоны бывают:

- цементные;
- силикатные (известково-кремнеземистые);
- гипсовые;
- магнезиальные;
- кислотоупорные;
- на смешанных вяжущих (известково-цементные, известково-гипсовые и др).

Прочность бетона в проектном возрасте, в соответствии с международными стандартами, характеризуют **классами прочности** на сжатие, осевое растяжение, растяжение при изгибе. Для бетона конструкций, запроектированных до ввода в действие СТ СЭВ 1406, прочность нормируется **марками**.

Класс бетона - это числовая характеристика какого-либо его свойства, принимаемая с гарантированной обеспеченностью 0.95.

Соотношение между классом и марками бетона по прочности при нормативном коэффициенте вариации 13,5% приведено в табл. 6.1.

За проектную **марку бетона** по прочности на сжатие принимают сопротивление осевому сжатию (кгс/см²) эталонных образцов-кубов (базовый размер 15х15х15см), в возрасте 28 суток.

За проектную марку бетона по прочности на осевое растяжение принимают сопротивление осевому растяжению (кгс/см²) контрольных образцов.

Таблица 6.1 - Соотношение между классами бетона по прочности на сжатие и растяжение и марками

Класс бетона по прочности, МПа	Средняя прочность бетона \bar{R} , кгс/см ²	Ближайшая марка бетона по прочности, М	Отклонение ближайшей марки бетона от средней прочности класса, % $\frac{M - \bar{R}}{\bar{R}} \cdot 100$
Сжатие			
B3.5	45.8	M50	+9.2
B5	65.5	M75	+14.5
B7.5	98.2	M100	+1.8
B10	131.0	M150	+14.5
B12.5	163.7	M150	-8.4
B15	196.5	M200	+1.8
B20	261.9	M250	-4.5
B22.5	294.7	M300	+1.8
B25	327.4	M350	+6.9
B27.5	360.2	M350	-2.8
B30	392.9	M400	+1.8
B35	458.4	M450	-1.8
B40	523.9	M550	+5.0
B45	589.4	M600	+1.8
B50	654.8	M700	+6.9
B55	720.3	M700	-2.8
B60	785.8	M800	+1.8
B65	851.3	M900	+5.7
B70	916.8	M900	-1.8
B75	982.3	M1000	+1.8
B80	1047.7	M1000	-4.6
Осевое растяжение			
B _t 0.4	5.2	P _t 5	-3.8
B _t 0.8	10.5	P _t 10	-4.8
B _t 1.2	15.7	P _t 15	-4.5
B _t 1.6	21.0	P _t 20	-4.8
B _t 2.0	26.2	P _t 25	-4.6
B _t 2.4	31.4	P _t 30	-4.5
B _t 2.8	36.7	P _t 35	-4.6

Продолжение таблицы 6.1

Класс бетона по прочности, МПа	Средняя прочность бетона \bar{R} , кгс/см ²	Ближайшая марка бетона по прочности, М	Отклонение ближайшей марки бетона от средней прочности класса, % $\frac{M - \bar{R}}{\bar{R}} \cdot 100$
B _t 3.2	41.9	P _t 40	-4.5
B _t 3.6	47.1	P _t 45	-4.5
B _t 4.0	52.4	P _t 50	-4.6
Растяжение при изгибе			
B _{tb} 0.4	5.2	P _{tb} 5	-3.8
B _{tb} 0.8	10.5	P _{tb} 10	-4.8
B _{tb} 1.2	15.7	P _{tb} 15	-4.5
B _{tb} 1.6	21.0	P _{tb} 20	-4.8
B _{tb} 2.0	26.2	P _{tb} 25	-4.6
B _{tb} 2.4	31.4	P _{tb} 30	-4.5
B _{tb} 2.8	36.7	P _{tb} 35	-4.6
B _{tb} 3.2	41.9	P _{tb} 40	-4.5
B _{tb} 3.6	47.1	P _{tb} 45	-4.5
B _{tb} 4.0	52.4	P _{tb} 50	-4.6
B _{tb} 4.4	57.6	P _{tb} 60	+4.2
B _{tb} 4.8	62.9	P _{tb} 65	+3.3
B _{tb} 5.2	68.1	P _{tb} 70	+2.8
B _{tb} 5.6	73.3	P _{tb} 75	+2.3
B _{tb} 6.0	78.6	P _{tb} 80	+1.8
B _{tb} 6.4	83.8	P _{tb} 85	+1.4
B _{tb} 6.8	89.1	P _{tb} 90	+1.0
B _{tb} 7.2	94.3	P _{tb} 95	-4.6
B _{tb} 8.0	104.8	P _{tb} 100	-4.6

Для бетонов конструкций, подвергающихся в процессе эксплуатации попеременному замораживанию и оттаиванию, назначают следующие марки по **морозостойкости**: F50; F75; F100; F150; F200; F300; F400; F500; F600; F800; F1000. Марка характеризуется числом циклов попеременного замораживания и оттаивания, которое выдерживают образцы в условиях стандартного испытания.

Для бетонов конструкций, к которым предъявляются требования повышенной плотности, коррозионной стойкости, ограничения проницаемости устанавливают марки по водонепроницаемости: W2; W4; W6; W8; W10; W12; W14; W16; W18; W20. Марка характеризуется односторонним гидростатическим давлением (кгс/см²), при котором образцы не пропускают воду в условиях стандартного испытания.

При проектировании бетона необходимо учитывать удобоукладываемость бетонной смеси.

По удобоукладываемости бетонные смеси делят на подвижные и жесткие.

Подвижность (П, см) характеризуется осадкой стандартного конуса, отформованного из испытываемой бетонной смеси.

Жесткость (Ж, сек) определяют по времени вибрации, необходимого для выравнивания и уплотнения отформованного конуса из бетонной смеси на специальном приборе.

Таблица 6.2 - Классификация бетонных смесей по удобоукладываемости.

Марки по удобоукладываемости	Норма удобоукладываемости по показателю	
	Жесткости, с	Подвижности, см
Ж4	31 и более	-
Ж3	21...30	-
Ж2	11...20	-
Ж1	5...10	-
П1	1...4	4 и менее
П2	-	5...9
П3	-	10...15
П4	-	16 и более

Дополнительные требования к заполнителям для бетона:

1. Необходимо учитывать содержание в заполнителях вредных примесей и характер возможного воздействия их на бетон. К вредным примесям относят включения следующих пород и минералов: аморфные разновидности диоксида кремния, сульфаты, слоистые силикаты, магнетит, гидроксиды железа, апатит, нефелин, фосфорит, асбест, графит, уголь и др. Вредные примеси могут вызвать:

- снижение прочности и долговечности бетона (уголь, графит, слюды, апатит, фосфорит и др.);
- ухудшение качества и внутреннюю коррозию бетона (аморфный диоксид кремния, хлорит, сульфаты, сульфиды и др.);
- коррозию арматуры в бетоне (сера, сульфаты, сульфиды, водорастворимые хлориды и др.).

2. Заполнителям должна быть дана санитарно-гигиеническая оценка по результатам которой устанавливают область его применения. Заполнители в зависимости от значений удельной эффективной активности естественных радионуклидов $A_{эфф}$ применяют:

- При $A_{эфф}$ до 370 Бк/кг – во вновь строящихся жилых и общественных зданиях;

- При $A_{эфф}$ от 370 до 740 Бк/кг – для дорожного строительства в пределах территории населенных пунктов и зон перспективной застройки, а также при возведении производственных зданий и сооружений;
- При $A_{эфф}$ от 740 до 1350 Бк/кг – в дорожном строительстве вне населенных пунктов.

6.2 ИСПЫТАНИЕ ПЕСКА ДЛЯ СТРОИТЕЛЬНЫХ РАБОТ

Песок применяется в качестве заполнителя для тяжелых, легких, мелкозернистых, ячеистых и силикатных бетонов, строительных растворов, для приготовления сухих смесей, для устройства оснований и покрытий автомобильных дорог и аэродромов.

Свойства бетонов и растворов в значительной степени обуславливаются качеством мелкого заполнителя – песка.

Песок, вместе с крупным заполнителем (щебнем или гравием) занимают до 80 % объема бетона, обуславливая снижение расхода вяжущего вещества при изготовлении изделий.

Заполнители создают в бетоне жесткий каменный скелет, воспринимающий усадочные напряжения и уменьшающий усадку обычного бетона примерно в 10 раз по сравнению с усадкой цементного камня. Жесткий скелет из высокопрочных заполнителей увеличивает прочность и модуль упругости бетона, уменьшает его ползучесть.

К песку относят заполнитель с размером зерен от 0,16 до 5 мм.

Песок для строительных работ подразделяется на следующие виды:

природный песок – материал, получаемый при разработке песчаных и песчано-гравийных месторождений;

дробленный песок – материал, получаемый дроблением скальных горных пород и гравия;

фракционированный песок – песок, искусственно разделенный на две или более фракций;

песок из отсевов дробления – материал, получаемый из отсевов дробления горных пород при производстве щебня.

По насыпной плотности в сухом состоянии разделяют тяжелые ($\rho_n > 1200 \text{ кг/м}^3$) и пористые ($\rho_n < 1200 \text{ кг/м}^3$) мелкие заполнители.

В зависимости от зернового состава песок подразделяют на 8 групп по крупности: очень крупный (песок из отсевов дробления), повышенной крупности, крупный, средний, мелкий, очень мелкий, тонкий и очень тонкий.

В зависимости от зернового состава и содержания пылевидных и глинистых частиц песок подразделяется на два класса:

I класс (включает в себя 5 групп крупности) – очень крупный (песок из отсевов дробления), повышенной крупности, крупный, средний и мелкий.

II класс (включает в себя 8 групп крупности)– очень крупный (песок из отсевов дробления), повышенной крупности, крупный, средний, мелкий, очень мелкий, тонкий и очень тонкий.

Качество песка оценивается по результатам лабораторных испытаний.

Песок, предназначенный для строительных работ, должен обязательно удовлетворять требованиям норм относительно зернового состава, содержания органических примесей, пылевидных и глинистых частиц, радиационно-гигиенической характеристике. При подборе состава бетона могут также определяться плотность зерен песка, пустотность, насыпная плотность и другие показатели.

Цель работы: Ознакомиться с техническими требованиями на песок и крупный заполнитель для строительных работ, методами испытания песка и крупного заполнителя (щебень, гравий), научиться давать оценку возможности использования песка для приготовления бетонов, растворов и для других строительных целей

6.2.1 Определение истинной плотности зерен песка

Проведение испытаний. Истинную плотность определяют путем измерения массы единицы объема высушенных зерен песка. Истинную плотность определяют с помощью мерного цилиндра, пикнометра или прибора Ле-Шателье (см. Глава 1 п. 1.2.).

Результаты опытов заносятся в таблицу.

Мелкий заполнитель в плотном тяжелом бетоне должен иметь плотность зерен 2,0...2,8 г/см³.

6.2.2 Определение насыпной плотности песка

Проведение испытаний. Насыпную плотность определяют в неуплотненном состоянии с помощью мерного сосуда вместимостью 1 л (см. Глава 2 п. 2.4.).

Обработка результатов. Результаты опытов заносят в табл.6.3.

Таблица 6.3 - Результаты определения насыпной плотности песка

Номер пробы	Масса, кг		Объем (V), м ³	Насыпная плотность, кг/м ³	
	m_1	m_2		Частные значения	Среднее значение

Для обычного тяжелого бетона применяется песок с насыпной плотностью более 1400 кг/м³.

6.2.3 Определение пустотности песка

Проведение испытаний. Пустотность (содержание межзерновых пустот) песка в стандартном уплотненном состоянии определяют расчетом на основании предварительно установленных значений истинной плотности и насыпной плотности песка.

Обработка результатов. Пустотность песка ($V_{м.п.}$) в % по объему вычисляют по формуле:

$$V_{м.п.} = \left(1 - \frac{\rho_n}{\rho} \right) \cdot 100\%$$

где ρ - истинная плотность песка, кг/м³;

ρ_n - насыпная плотность песка, кг/м³.

Пустотность – очень важная характеристика заполнителя. При изготовлении плотного конструкционного бетона, чем меньше пустотность заполнителя, тем меньше расход цементного теста и соответственно цемента.

6.2.4 Определение содержания пылевидных и глинистых частиц

Проведение испытаний. Содержание в песке пылевидных, глинистых частиц (размер частиц $\leq 0,05$ мм) определяется методом отмучивания. Для этого из средней пробы песка отвешивают 1000 г и высыпают в цилиндрический сосуд для отмучивания (диаметром 120 мм и высотой 320 мм); заливают водой выше уровня песка на 200 мм. Песок выдерживают в воде 2 ч, перемешивая его несколько раз и тщательно отмывая от приставших к зернам глинистых частиц. Затем содержимое сосуда энергично перемешивают и оставляют в покое на 2 мин. Через 2 мин покоя сливают мутную воду до уровня 30 мм над песком. Затем снова заливают чистую воду до первоначального уровня и повторяют опыт. Песок промывают до тех пор, пока сливаемая вода не станет прозрачной.

Обработка результатов. Содержание в песке пылевидных и глинистых частиц ($\Pi_{отм}$) в % рассчитывают по формуле:

$$\Pi_{отм} = \frac{(m - m_1)}{m} \cdot 100\% \quad (48)$$

где m – масса высушенного песка до отмучивания, г;

m_1 - масса высушенного песка, после отмучивания, г.

Содержание в песке пылевидных и глинистых частиц не должно превышать значений, указанных в табл. 6.4, с помощью которой устанавливается класс песка.

Таблица 6.4 – Характеристики песка по содержанию пылевидных и глинистых частиц

Класс и группа песка	Содержание пылевидных и глинистых частиц, в % по массе	
	В песке природном	В песке из отсевов дробления
I класс Очень крупный Повышенной крупности, крупный и средний Мелкий	-	3
	2	3
	3	5
II класс Очень крупный Повышенной крупности, крупный и средний Мелкий и очень мелкий Тонкий и очень тонкий	-	10
	3	10
	5	10
	10	Не нормируется

Суммарное содержание пылевидных и глинистых частиц не должно превышать: в песке для бетонов 3 %, для кладочных растворов 10 % и для штукатурных растворов 15 % по массе.

6.2.5 Определение наличия органических примесей

Наличие органических примесей (гумусовых веществ) определяют сравнением окраски щелочного раствора над пробой песка с окраской эталона.

Проведение испытаний. Для этого из средней пробы песка в состоянии естественной влажности берут навеску около 250 г. Наполняют песком мерный цилиндр вместимостью 250 мл до уровня 130 мл и заливают 3-процентным раствором гидроксида натрия до уровня 200 мл. Содержимое цилиндра перемешивают и оставляют на 24 ч, повторив перемешивание через 4 ч после первого перемешивания.

Обработка результатов. Затем сравнивают окраску жидкости, отстоявшейся над пробой, с цветом эталонного раствора или стеклом, цвет которого идентичен цвету эталонного раствора.

Песок пригоден для использования в бетонах или растворах, если жидкость над пробой бесцветна или окрашена значительно слабее эталонного раствора.

При окраске жидкости незначительно светлее эталонного раствора цвета содержимое сосуда подогревают в течение 2...3 ч на водяной бане при 60...70 °С и вновь сравнивают цвет жидкости с цветом эталонного раствора.

Эталон готовят заранее. Он состоит из смеси 5 мл 2-процентного раствора танина в 1-процентном растворе этилового спирта и 195 мл 3-процентного водного раствора гидроксида натрия.

6.2.6 Определение зернового состава и модуля крупности песка

Проведение испытаний. Зерновой состав песка определяют путем отсева песка на стандартном наборе сит (рис. 6.1).

Пробу высушенного песка массой 2 кг просеивают через сита с отверстиями диаметрами 5 и 10 мм с целью определения содержания в песке гравия.

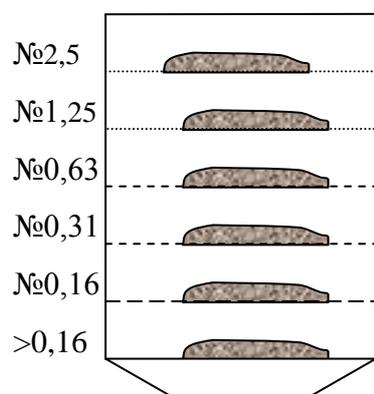


Рисунок 6.1 -
Определение зернового
состава песка

Из части пробы песка прошедшего через сито 5 мм отбирают навеску в 1000 г, которую просеивают через стандартный набор сит с отверстиями 2,5 мм, 1,25 мм, 0,63 мм, 0,315 мм и 0,16 мм. Рассев производят на лабораторном трясуне или вручную. По окончании отсева взвешивают остатки на ситах и определяют частные остатки (a_i) в % на каждом сите (отношение массы остатка на данном сите к массе просеиваемой навески) по формуле:

$$a_i = \frac{m_i}{m} \cdot 100\%$$

где m_i - масса остатка на данном сите, г;
 m - масса просеиваемой навески, г.

Полные остатки (A_i) в % на каждом сите (сумма частных остатков на всех ситах с большим размером отверстий плюс остаток на данном сите) в процентах вычисляют по формуле:

$$A_i = a_{2,5} + a_{1,25} + \dots + a_i,$$

где $a_{2,5}; a_{1,25}; a_i$ - частные остатки на соответствующих ситах, %.

Обработка результатов. Модуль крупности песка вычисляют по формуле:

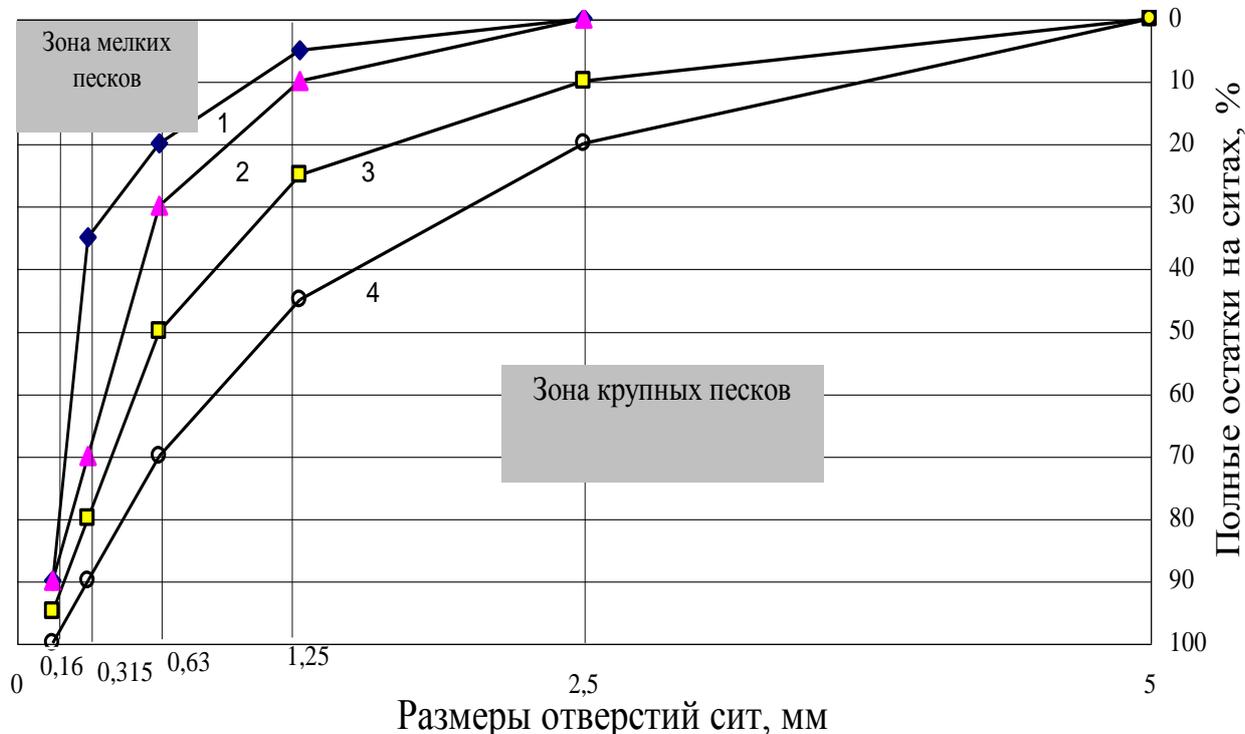
$$M_k = \frac{A_{2,5} + A_{1,25} + A_{0,63} + A_{0,315} + A_{0,16}}{100},$$

где $A_{2,5}; A_{1,25}; A_{0,63}; A_{0,315}; A_{0,16}$ - полные остатки на ситах, %.

Результаты определения зернового состава и расчета модуля крупности песка заносят в таблицу 6.5 и изображают графически в виде кривой отсева (рис. 6.2)

Таблица 6.5 - Зерновой состав песка.

Наименование остатка	Остатки на ситах, %					Проход через сито № 016, %	M_k
	2,5	1,25	0,63	0,315	0,16		
Частные	$a_{2,5}$	$a_{1,25}$	$a_{0,63}$	$a_{0,315}$	$a_{0,16}$		
Полные	$A_{2,5}$	$A_{1,25}$	$A_{0,63}$	$A_{0,315}$	$A_{0,16}$		



1 – нижняя граница крупности песка ($M_k = 1,5$); 2 – нижняя граница крупности песка ($M_k = 2,0$) для бетонов класса В15 и выше; 3 – нижняя граница крупности песка ($M_k = 2,5$) для бетона класса В25 и выше; 4 – верхняя граница крупности песков ($M_k = 3,25$).

Рисунок 6.2 - График зернового состава песка

Местонахождение кривой просеивания относительно кривых 1,2,3,4 определяет применение песка в тяжелых и мелкозернистых бетонах.

При несоответствии зернового состава требованиям графика (выхода одной или нескольких точек кривой просеивания за пределы рекомендуемой зоны) следует применять укрупняющую добавку к мелким пескам – крупный песок, а к крупному песку – добавку, понижающую модуль крупности, - мелкий песок.

Группа зернового состава песка и область его применения устанавливается с помощью табл. 6.6.

Таблица 6.6 - Группы песка и их применение

Группа песка	Модуль крупности	Полный остаток на сите № 063, %	Область применения
Очень крупный	> 3,5	> 75	Для дорожных покрытий
Повышенной крупности	3,0...3,5	65...75	Для бетонов и дорожных покрытий
Крупный	2,5...3,0	45...65	Для бетонов, растворов, дорожных покрытий
Средний	2,0...2,5	30...45	То же
Мелкий	1,5...2,0	15...30	То же
Очень мелкий	1,0...1,5	10...30	То же
Тонкий	0,7...1,0	< 10	Для растворов
Очень тонкий	< 0,7	нет нормы	-

С помощью табл. 6.7 устанавливается класс песка.

Содержание зерен крупностью свыше 5, 10 мм и менее 0,16 мм не должно превышать значений, указанных в табл.6.7.

Таблица 6.7 - Характеристики классов песка по содержанию крупных и мелких зерен

Класс и группа песка	Содержание зерен крупностью, в % по массе		
	Свыше 10 мм	Свыше 5 мм	Менее 0,16 мм
I класс			
Повышенной крупности, крупный и средний	0,5	5	5
Мелкий	0,5	5	10
II класс			
Очень крупный и повышенной крупности	5	20	0
Крупный и средний	5	10	15
Мелкий и очень мелкий	0,5	10	20
Тонкий и очень тонкий	Не допускается	Не допускается	Не нормируется

В качестве мелкозернистого заполнителя для бетонов, в основном, используются пески с $M_k = 1,5...3,25$. Для строительных растворов лучшими считают пески с $M_k < 2,2$ (для штукатурных растворов $M_k = 1...2$). В штукатурных растворах для обрызга и грунта следует применять песок с размером зерен не более 2,5 мм, а для отделочного слоя – не более 1,25 мм.

6.2.7 Определение влажности

Влажность определяется путем сравнения массы песка в состоянии естественной влажности и после высушивания.

Проведение испытаний. Навеску массой 1000 г песка насыпают в противень и сразу же взвешивают, а затем высушивают до постоянной массы при температуре 105 °С.

Обработка результатов. Влажность песка (W) в % вычисляют по формуле:

$$W = \frac{(m - m_1)}{m_1} \cdot 100\% ,$$

где m – масса навески в состоянии естественной влажности, г

m_1 – масса навески в сухом состоянии, г.

Приборы, инструменты, материалы: весы по ГОСТ 23711-79 или ГОСТ 24104-80; набор сит по ГОСТ 6613-86; шкаф сушильный; цилиндр стеклянный на 250 мл; колориметрическая проба; пикнометр по ГОСТ 22524-77; мерная емкость размером 1 л; сито с круглыми отверстиями 5 мм; вода дистиллированная по ГОСТ 6709-72; плакат с графиком рассева песка.

6.3 ИСПЫТАНИЕ КРУПНОГО ЗАПОЛНИТЕЛЯ

Гравием называют каменные обломки пород крупностью от 5 (иногда от 3) до 70 мм (иногда более). Преобладающими породами, из которых состоят зерна гравия, являются граниты, гнейсы, диабазы, известняки, песчаники.

Наиболее окатанными обычно бывают зерна гравия в руслах рек и на побережьях морей (галька) — до формы яйца или овального диска — с гладкой поверхностью, с которой цементный камень в бетоне имеет плохое сцепление. Из-за недостаточного сцепления гравий, как правило, не применяется в бетонах с пределом прочности выше 30 МПа. Крупные фракции гравия используют для дробления на щебень.

В ряде случаев гравий благодаря округлой форме зерен предпочтительнее щебня, например, если по условиям производства работ необходимо получить подвижную, наиболее удобоукладываемую бетонную смесь.

Щебень получают дроблением каменных пород. Это наиболее качественный крупный заполнитель для высокопрочных бетонов. Он, как правило, дороже гравия, но тем не менее объем производства щебня превышает объем добычи гравия в несколько раз. Это объясняется отсутствием гравия во многих районах страны и использованием его для высокопрочных бетонов.

Сырьем для получения щебня служат в основном изверженные породы типа гранита, габбро, диабаза, базальта и карбонатные осадочные

породы — известняки и доломиты. Меньшее промышленное значение имеют песчаники и метаморфические горные породы.

Нижеперечисленные требования относятся к щебню, получаемому дроблением пород с плотностью свыше 1800 кг/м³.

Требования к крупному заполнителю:

1. В качестве крупных заполнителей для тяжелых бетонов используют щебень и гравий из плотных горных пород, щебень из доменных и других видов шлаков черной и цветной металлургии, щебень из шлаков ТЭЦ, отвечающих требованиям соответствующих стандартов.

2. Крупный заполнитель следует применять в виде отдельно дозируемых фракций. Содержание фракций в крупном заполнителе в составе бетона должно соответствовать данным таблицы 6.8.

Таблица 6.8

Наибольшая крупность заполнителя, мм	Содержание фракций в крупном заполнителе, %				
	от 5(3) до 10 мм	св. 10 до 20 мм	св. 20 до 40 мм	св. 40 до 80 мм	св. 80 до 120 мм
10	100	-	-	-	-
20	25-40	60-75	-	-	-
40	15-25	20-35	40-65	-	-
80	10-20	15-25	20-35	35-55	-
120	5-10	10-20	15-25	20-30	30-40

3. Содержание пылевидных и глинистых частиц в щебне и гравии для бетонов всех классов не должно превышать 1% по массе, содержание зерен пластинчатой и игольчатой формы - не более 35%, содержание зерен слабых пород допускается от 5 до 15% в зависимости от класса бетона.

4. Марка щебня из природного камня должна соответствовать классу бетона согласно табл.6.9.

Таблица 6.9

Марка щебня (кг/см ²), не ниже	Класс бетона (МПа)
300	B15
400	B20
600	B22,5
800	B25-B30
1000	B40
1200	B45 и выше

5. Морозостойкость крупных заполнителей должна быть не ниже нормативной марки бетона по морозостойкости.

6.3.1 Определение истинной, средней плотности зерен и насыпной плотности гравия или щебня. расчет пустотности крупного заполнителя.

Методика определения плотности и пустотности крупного заполнителя аналогична той, которую используют при испытании песка.

Для определения истинной плотности зерен гравия, щебня отбирают аналогичную пробу от 1 до 5 кг (в зависимости от размера фракций). Пробу измельчают до крупности 5 мм, затем до крупности меньше 1,25 мм, затем до порошкообразного состояния (размер зерен меньше 0,125 мм), высушивают до постоянной массы. Отвешивают две навески по 10 г и производят определения ρ по выше указанной методике. Среднюю плотность зерен (ρ_z) определяют гидростатическим взвешиванием (см. гл.2).

При определении насыпной плотности применяют цилиндры в зависимости от наибольшего номинального размера щебня, гравия в соответствии с таблицей 6.10.

Таблица 6.10

Объем мерного цилиндра, л	Внутренние размеры цилиндра, мм.		Фракции щебня (гравия), мм
	диаметр	высота	
5	185	185	от 5 до 10
10	234	234	свыше 10 до 20
20	294	294	свыше 20 до 40
50	400	400	свыше 40

Среднюю насыпную плотность щебня (гравия) определяют в кг/м^3 , а пустотность рассчитывают по формуле:

$$V_{\text{п}} = \left(1 - \frac{\rho_{\text{н}}}{\rho_z \cdot 1000}\right) \cdot 100,$$

где $\rho_{\text{н}}$ – насыпная плотность, кг/м^3 ;
 ρ_z – средняя плотность зерен, г/см^3 .

6.3.2 Определение зернового состава, наименьшей и наибольшей крупности зерен щебня (гравия).

Для определения зернового состава используют лабораторную пробу, высушенную до постоянной массы, от 5 до 40 кг в зависимости от номинального размера зерен D , мм.

Пробу щебня (гравия) просеивают через стандартный набор сит с круглыми отверстиями размером, мм: 2,5; 5; 7,5; 10; 12,5; 15; 20; 25; 30; 40; 50; 60; 70.

Для определения зерен размером более 70 мм используют кольца калибры: 90; 100; 110; 120 и более. Пробу просеивают ручным или механическим способом. Продолжительность просеивания должна быть такой, чтобы при контрольном интенсивном ручном встряхивании каждого сита в течение 1 минуты через него проходит не более 0,1 % просеянной пробы.

По результатам просеивания определяют частные остатки, %:

$$a_i = \frac{m_i}{m} \cdot 100,$$

где m_i – масса остатка на данном сите, г;

m – масса взятой пробы, г.

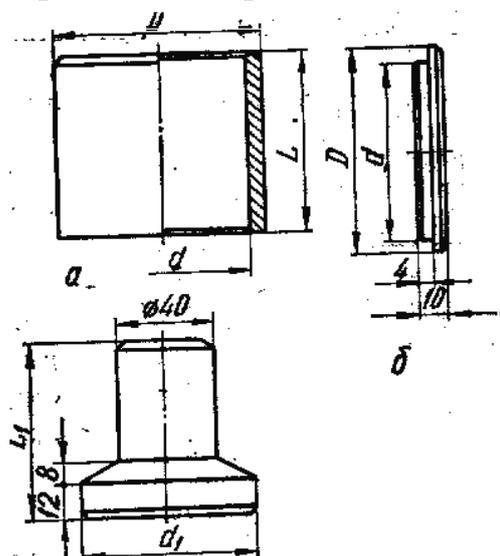
Полные остатки A_i в % на каждом сите рассчитывают как сумму частных остатков на данном сите и всех вышележащих ситах с большим размером отверстий. По полным остаткам A_i строят кривую просеивания по которой определяют $D_{\text{наим}}$ и $D_{\text{наиб}}$. Результаты определения зернового состава сравнивают с требованиями стандарта (табл 6.2) и делают выводы о пригодности крупного заполнителя для бетона.

6.3.3 Определение дробимости щебня (гравия) при сжатии (раздавливании) в цилиндре.

Прочность щебня или гравия оценивают косвенным показателем по дробимости в цилиндре. Дробимость оценивают потерей в массе, %, испытуемой пробы после раздавливания в специальном стальном цилиндре с плунжером и просеивания через определенное сито.

Порядок проведения испытания:

При определении марки щебня (гравия) применяют цилиндр диаметром 150 мм (рис. 6.3).



а) цилиндр; б) съемное дно;
в) плунжер

Рисунок 6.3 Стальной цилиндр для определения дробимости щебня:

Пробу материала насыпают в цилиндр с высоты 50 мм так, чтобы после разравнивания верхний уровень материала на 15 мм не доходил до верхнего края цилиндра. Затем в цилиндр вставляют плунжер так, чтобы плита плунжера была на уровне верхнего края цилиндра. Цилиндр помещают на нижнюю плиту пресса. Увеличивая нагрузку со скоростью 1..2 кН (100..200 кгс) в секунду, доводят ее при испытании в цилиндре:

- диаметром 75 мм до 50 кН (5000 кгс);
- диаметром 150 мм до 200 кН (20000 кгс).

После испытания на прессе испытываемую пробу высыпают из цилиндра и взвешивают. Затем ее просеивают в зависимости от размера испытываемой фракции через сито с размером отверстий:

- 1,25 мм – для щебня фракций от 5 до 10 мм;
- 2,5 мм – для щебня фракций свыше 10 до 20 мм;
- 5 мм – для щебня фракций свыше 20 до 40 мм.

Остаток после просеивания взвешивают. D_p определяют с точностью до 1 % по формуле:

$$D_p = \frac{m - m_1}{m} \cdot 100 ,$$

где m – масса аналитической пробы щебня (гравия), г;
 m_1 – остаток на контрольном сите после просеивания раздробленной в цилиндре пробы, г.

Показатель D_p позволяет установить марку щебня или гравия по прочности на сжатие. Марки по дробимости щебня из осадочных и метаморфических пород должны соответствовать требованиям, указанным в табл.6.11, а щебня из извезенных пород – в табл.6.11.

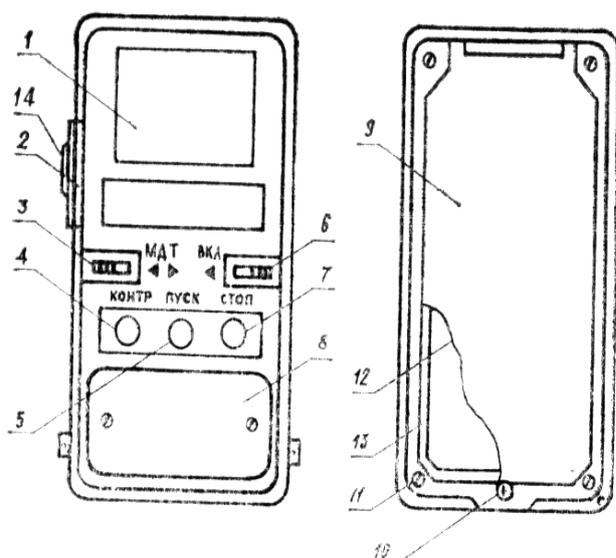
Таблица 6.11

Марка по дробимости щебня из осадочных и метаморфических пород	Потеря массы при испытании щебня, %	
	в сухом состоянии	в насыщенном водой состоянии
1200	До 11 включ.	До 11 включ.
1000	Св. 11 до 13	Св. 11 до 13
800	" 13 " 15	" 13 " 15
600	" 15 " 19	" 15 " 20
400	" 19 " 24	" 20 " 28
300	" 24 " 28	" 28 " 38
200	" 28 " 35	" 38 " 54
1400	До 12 включ.	До 9 включ.
1200	Св. 12 до 16	Св. 9 до 11
1000	" 16 " 20	" 11 " 13
800	" 20 " 25	" 13 " 15
600	" 25 " 34	" 15 " 20

6.3.4 Определение удельной эффективной активности естественных радионуклидов.

При использовании в строительстве природных каменных материалов, продуктов промышленного производства должна проводиться их радиационно-гигиеническая оценка, по результатам которой устанавливают область применения (класс) материала (см. п. 5.2.). Величину удельной эффективной активности естественных радионуклидов определяют в специализированных лабораториях на γ -спектрометрических установках или радиационно-метрических лабораториях органов надзора. Для предварительной оценки используют портативные дозиметры.

Дозиметр – радиометр АНРИ-01-02 (рис. 6.3) состоит из двух частей соединенных между собой винтами. В верхней части расположены органы управления и индикации, элемент питания, печатные платы. В нижней части корпуса расположена плата со счетчиками излучения. К нижней части корпуса крепится поворотная задняя крышка, являющаяся экранирующим фильтром. Между датчиками и задней крышкой установлена тонкая пленочная прокладка.



- 1- цифровое табло;
- 2- гнездо для подключения детектирования
- 3- переключатель режимов работы;
- 4, 5- кнопки контроля;
- 6- выключатель питания;
- 7- кнопка «пуск» «стоп»;
- 8- крышка отсека элемента питания;
- 9- задняя крышка с фиксатором 10;
- 11- место пломбировки;
- 12- прокладка защитная;
- 13- рамка;
- 14- заглушка.

Рисунок 6.4 Дозиметр АНРИ-01-02 «СОСНА»

При попадании ионизирующих частиц в рабочие объемы счетчиков появляются импульсы, которые подаются на табло жидкокристаллического индикатора. Внутренний таймер через заданное время прекращает счет импульсов. На цифровом табло индицируется количество импульсов за заданный период времени. В режиме оценки объемной активности радионуклидов в пробах проводятся два измерения: с кюветой, заполненной чистой питьевой водой и с кюветой, заполненной исследуемым веществом. Время контролируется секундомером.

Порядок исследования.

Для приготовления пробы исследуемый материал измельчают до порошкообразного состояния. Затем определяют насыпную плотность, т.к. на данном приборе величина удельной активности радионуклидов измеряется в Бк/л, а нормативные показатели даны в Бк/кг. Перед началом опыта замеряют фоновое значение γ -излучения в лаборатории; если оно составляет менее 0,02 мР/ч, то его не учитывают при расчетах. Затем снимают показания прибора в следующих позициях:

- при замере с кюветой заполненной водой;
- при замере с кюветой заполненной исследуемым веществом.

Расчет величины объемной активности радионуклидов, A , Бк/л, производят по формуле:

$$A = K_n \cdot [(N_{\phi+n})/t_2 - N_{\phi}/t_1]$$

где N_{ϕ} – показания прибора при замере с водой, импульс;

$N_{\phi+n}$ – показания прибора при замере с исследуемым веществом, импульс;

t_1 - время замера с водой, мин ($t_1 = 10$ мин);

t_2 - время замера с исследуемым веществом, мин ($t_2 = 30$ мин);

K_n – коэффициент прибора 300 Бк·мин/л·импульс.

Полученные значения объемной активности, Бк/л, переводят в Бк/кг, зная значения насыпной плотности используемого материала. Результаты сравнивают с техническими требованиями по санитарно-гигиенической оценке, представленными в гл. 6, п.2.

Например: суммарная удельная эффективность естественных радионуклидов составляет $A_{эфф} = 90$ Бк/л (60 Бк/кг) < 370 Бк/кг.

Класс материала – 1. Ограничение на использование в строительстве нет.

Контрольные вопросы

1. Что представляет собой песок?
2. Какие функции выполняет песок в бетонах и растворах?
3. Как определяют плотность песка с помощью пикнометра?
4. В чем заключается методика определения насыпной плотности песка в неуплотненном состоянии?
5. Изложите последовательность определения зернового состава песка для строительных работ?
6. Как рассчитывается модуль крупности песка?
7. Изложите методику определения плотности песка.
8. Как делят пески по модулю крупности?
9. Опишите порядок определения степени загрязненности песка глинистыми, пылевидными, и органическими примесями.
10. Как определяется влажность песка?

Литература [1, 2, 3, 6, 12]

ГЛАВА 7 ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЦЕМЕНТА

Цемент - это название группы гидравлических вяжущих веществ, главной составной частью которых являются силикаты и алюминаты кальция.

В настоящее время наиболее широко применяются в строительстве цементы на основе портландцементного клинкера: портландцемент без добавок, портландцемент с минеральными добавками, быстротвердеющий портландцемент, шлакопортландцемент, пуццолановый портландцемент и глиноземистый цемент.

Для проведения испытания цемент доставляют в лабораторию в герметичной таре и хранят в сухом месте.

При испытании цемента в определяют его истинную плотность, тонкость помола, нормальную густоту, сроки схватывания цементного теста, равномерность изменения объема цемента, марку цемента и его вид. Технические требования к цементам различных видов представлены в табл. 7.1.

Таблица 7.1 - Технические требования к качеству цементов различных видов

Вид цемента	Тонкость помола по остатку на сите № 008	Сроки схватывания		Предел прочности, МПа, через сут. не менее				Марка цемента
		Начало	Конец	При сжатии		При изгибе		
				3	28	3	28	
Портландцемент и портландцемент с минеральными добавками	Не более 15 %	Не ранее 45 мин	Не позднее 10ч	-	40	-	5,5	400
				-	50	-	6,0	500
				-	55	-	6,2	550
				-	60	-	6,5	600
Шлакопортландцемент	- -	- -	- -	-	30	-	4,5	300
				-	40	-	5,5	400
				-	50	-	6,0	500
Портландцемент быстротвердеющий	- -	- -	- -	25	40	4	5,5	400
				28	50	4,5	6,0	500
Шлакопортландцемент быстротвердеющий	Не более 12 %	- -	- -	20	40	3,5	5,5	400
Пуццолановый портландцемент	Не более 15 %	- -	- -		30		4,5	300
					40		5,5	400
Сульфатостойкий портландцемент	- -	- -	- -		40		5,5	400

Цель работы: Изучение основных требований к цементам, методов оценки их качественных показателей, определение марки цемента и его вида.

7.1 ОПРЕДЕЛЕНИЕ ИСТИННОЙ ПЛОТНОСТИ ЦЕМЕНТА

Истинную плотность цемента определяют с помощью пикнометра или прибора Ле-Шателье (см. лабораторная работа № 1 п. 1.1.). В качестве инертной жидкости следует использовать керосин.

Результаты опытов заносятся в таблицу.

Истинная плотность портландцемента (без минеральных добавок) составляет 3,05...3,15 г/см³.

7.2 ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТОНКОСТИ ПОМОЛА ЦЕМЕНТА

Проведение испытаний. От средней пробы цемента отвешивают 50 г и высыплют его на сито с сеткой № 008. Закрыв сито крышкой, устанавливают его в прибор для механического просеивания. Через 5...7 мин просеивания прибор останавливают, снимают доньшко и высыплют из него, прошедший через сито цемент. Затем прочищают сетку с нижней стороны мягкой кистью, вставляют доньшко и продолжают просеивание. Опыт считается законченным, если при контрольном просеивании сквозь сито проходит не более 0,05 г цемента. Контрольное просеивание производят вручную при снятом доньшке в течение одной минуты. Тонкость помола цемента определяют как остаток на сите в процентах к первоначальной массе пробы с точностью до 0,1 %. Допускается проведение опыта ручным просеиванием.

Обработка результатов. Результаты эксперимента заносят в табл. 7.2.

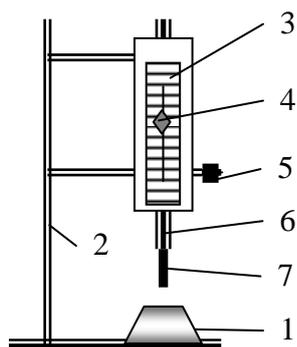
Таблица 7.2 - Тонкость помола цемента

Номер опыта	Масса навески, г	Масса остатка, г	Остаток на сите, %
-------------	------------------	------------------	--------------------

Показатель тонкости помола цемента сравнивают с данными табл.51. Тонкость помола цемента оказывает существенное влияние на его активность, марку, скорость твердения. Измельчение цемента до 1...3 мк снижает, прочностные показатели затвердевшего цемента. Цементный порошок в основном состоит из частиц размером 5...40 мкм.

7.3 ОПРЕДЕЛЕНИЕ НОРМАЛЬНОЙ ГУСТОТЫ ЦЕМЕНТНОГО ТЕСТА

Нормальную густоту цементного теста характеризуют количеством воды затворения, выраженной в процентах от массы цемента.



Нормальной густотой цементного теста считают такую его консистенцию, при которой пестик прибора Вика (рис. 7.1), погруженный в кольцо, заполненное тестом, не доходит 5...7 мм до пластинки, на которой установлено кольцо.

1-кольцо с тестом; 2-штатив; 3-шкала; 4-стрелка; 5-стопорный винт; 6-стержень; 7-пестик.

Рисунок 7.1 -
Определение нормальной густоты цементного теста

Проведение испытаний. Кольцо и пластинку перед началом испытания смазывают тонким слоем машинного масла.

Отвешивают 400 г цемента, высыпают его в чашку, предварительно протертую влажной тканью. Делают в цементе углубление и вливают туда воду в количестве, соответствующем В/Ц=0,23...0,28. Затем энергично перемешивают тесто лопаткой в течение 5 мин с момента приливания воды. После перемешивания кольцо прибора Вика наполняют в один прием цементным тестом и 5...6 раз встряхивают, постукивая пластинку о твердое основание. Поверхность теста выравнивают вровень с краями кольца, срезая избыток теста ножом. Пестик прибора приводят в соприкосновение с поверхностью теста в центре кольца и закрепляют стержень стопорным устройством. Затем быстро освобождают его, представляя пестик под нагрузкой 300 гс свободно погружаться в тесто. Через 30 с производят отсчет глубины погружения его по шкале. Если погружение пестика больше или меньше 5...7 мм, то опыт повторяют, изменяя количество воды затворения. Количество добавленной воды для получения теста нормальной густоты определяют с точностью до 0,25 %.

Результаты эксперимента заносят в табл. 7.3.

Таблица 7.3 - Результаты определения нормальной густоты цементного теста

Номер опыта	Масса цемента, г	Масса воды, г	В/Ц	Глубина погружения пестика, мм	Нормальная густота, %
-------------	------------------	---------------	-----	--------------------------------	-----------------------

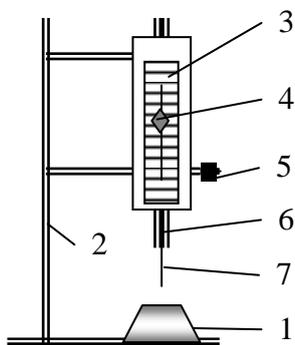
Величина нормальной густоты в первую очередь зависит от вида цемента, тонкости его помола, количества введенной в цемент добавки, минерального состава цемента. Регулировать нормальную густоту можно добавками поверхностно-активных веществ (ПАВ).

7.4 ОПРЕДЕЛЕНИЕ СРОКОВ СХВАТЫВАНИЯ ЦЕМЕНТНОГО ТЕСТА

Определение производят с помощью прибора Вика (рис. 7.2).

Приготовление теста нормальной густоты производят так же, как и при непосредственном его определении.

Проведение испытаний.



1-кольцо с тестом; 2-штатив; 3-шкала; 4-стрелка; 5-стопорный винт; 6-стержень; 7-игла.

Рисунок 7.2. -
Определение сроков схватывания цементного теста

Иглу прибора доводят до соприкосновения с поверхностью цементного теста нормальной густоты, уложенного в кольцо. Стержень закрепляют стопором, затем его освобождают, давая свободно погружаться в тесто. Масса

стержня с иглой составляет 300 г. Иглу погружают в тесто каждые 5 мин до начала схватывания и через каждые 25 мин в последующем. Перед каждым погружением передвигают кольцо и протирают иглу.

Обработка результатов. Началом схватывания цементного теста считают время, прошедшее от начала приливания воды до момента, когда игла не доходит до пластинки на 1...2 мм. Концом схватывания считают время от начала затворения до момента, когда игла опускается в тесто не более чем на 1...2 мм.

Прибор: _____

Количество взятого цемента: _____

Количество взятой воды: _____

Продолжительность высыпания цемента в воду и перемешивание: _____

Отсчеты по прибору:

1. Опускание иглы __ мин __ сек. Показания иглы _____.
2. Опускание иглы __ мин __ сек. Показания иглы _____.
3. Опускание иглы __ мин __ сек. Показания иглы _____.
4. Опускание иглы __ мин __ сек. Показания иглы _____.
5. Опускание иглы __ мин __ сек. Показания иглы _____.

Начало схватывания через _____ мин.

Конец схватывания через _____ мин.

Для большинства цементов на основе портландцементного клинкера (кроме быстротвердеющего) начало схватывания наступает не ранее чем через 45 мин, а конец схватывания - не позднее 10 ч.

7.5 ОПРЕДЕЛЕНИЕ РАВНОМЕРНОСТИ ИЗМЕНЕНИЯ ОБЪЕМА ЦЕМЕНТА

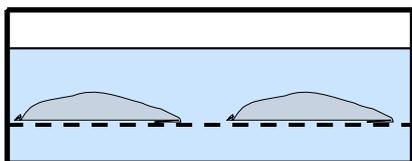


Рисунок 7.3 - Определение равномерности изменения объема цемента

Проведение испытаний. Для испытания предварительно готовят тесто нормальной густоты, из которого отбирают две навески массой 75 г каждая. Делают

вручную два шарика и помещают их на стеклянную пластинку, предварительно смазанную машинным маслом. Пластинкой постукивают о твердое основание до образования из шариков лепешек диаметром 7...8 см и толщиной посередине около 1 см. Лепешки заглаживают смоченным водой ножом от наружных краев к центру до образования острых краев и гладкой закругленной поверхности.

Приготовленные лепешки хранят 24 ч с момента изготовления в ванне с гидравлическим затвором, а затем подвергают кипячению. Для этого лепешки помещают в бачок с водой на решетку (рис. 23). Воду в бачке доводят до кипения, которое поддерживают в течение 3 ч, после чего лепешки в воде охлаждают и сразу производят их внешний осмотр.

Обработка результатов. Цемент соответствует требованиям стандарта в отношении равномерности изменения объема, если на лицевой стороне лепешки не обнаружено радиальных, не доходящих до краев трещин или сетки мелких трещин, видимых невооруженным глазом или в лупу, а также каких-либо искривлений и увеличения объема лепешек. Искривления обнаруживают при помощи линейки, прикладываемой к плоской поверхности лепешки. При этом обнаруженные искривления не должны превышать 2 мм на краю или в середине лепешки. Допускается в первые сутки после испытаний появление трещин усыхания, не доходящих до краев лепешки, при условии сохранения звонкого звука при постукивании лепешек одна о другую.

Неравномерность изменения объема цемента вызывается присутствием в нем свободных CaO и MgO в количестве, превышающем 1,5...2 % в клинкере, а также присутствием в клинкере медленно гасящейся части - периклаза. Это приводит к увеличению объема уже затвердевшего цементного камня, неравномерности деформаций и образованию трещин в твердеющих растворах и бетонах.

7.6 ОПРЕДЕЛЕНИЕ МАРКИ ЦЕМЕНТА

Марка цемента – величина, устанавливаемая по пределу прочности при изгибе и сжатии образцов-балочек размером $4 \times 4 \times 16$ см, изготовленных из цементно-песчаного раствора по специальному рецепту. Марка цемента зависит от минералогического состава клинкера, тонкости его помола.

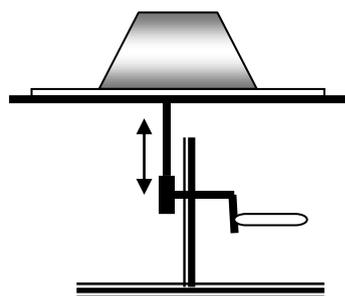


Рисунок 7.4 -Определение консистенции растворной смеси

Проведение испытаний. Для проведения испытания отвешивают 500 г цемента и 1500 г вольского кварцевого песка (песка определенного зернового состава). Материалы высыпают в сферическую чашу и перемешивают круглой лопаткой в течение 1 мин. Затем в центр смеси выливают 200 мл воды из расчета В/Ц = 0,4. После впитывания воды смесь перемешивают 1 мин. Дальнейшее перемешивание смеси производят в лабораторной мешалке в течение 2,5 мин. Готовую смесь укладывают в сферическую чашу после чего определяют ее консистенцию на встряхивающем столике (рис. 7.4). Для этого форму-конус на половину высоты заполняют раствором и уплотняют 15 штыкованиями металлической штыковкой. Далее конус заполняют с некоторым избытком и штыкуют еще 10 раз. Поверхность раствора выравнивают вровень с краями конуса металлической линейкой, после чего форму-конус поднимают вертикально вверх. Оставшийся растворный конус встряхивают 30 раз в течение 30 с. Диаметр основания растворного конуса после встряхивания измеряют в двух взаимно перпендикулярных направлениях и определяют среднее значение. Если расплыв конуса находится в пределах 106...115 мм, то раствор имеет нормальную консистенцию. Если расплыв конуса менее 106 мм, количество воды увеличивают для получения расплыва 106-108 мм. При расплыве конуса больше 115 мм количество воды уменьшают для получения расплыва 113...115 мм.

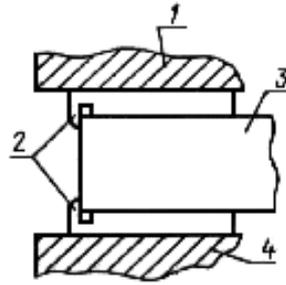


Рисунок 7.5 - Схема испытания на сжатие

- 1-верхняя плита пресса;
- 2- пластинки;
- 3- половинка образца;
- 4- нижняя плита пресса

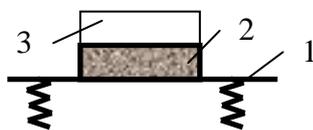


Рисунок 7.6. - Виброуплотнение образцов

- 1-виброплощадка;
- 2-форма со смесью;
- 3-насадка.

образцов и маркируют их.

Из раствора нормальной консистенции изготавливают три образца-балочки размером 4 × 4 × 16 см. Перед укладкой раствора форму с насадкой закрепляют в центре лабораторной виброплощадки (рис. 7.6). Форму по высоте наполняют приблизительно на 1 см раствором и включают виброплощадку. В течение первых 2 мин вибрации все три гнезда равномерно заполняют раствором. После 3-х мин вибрации отключают виброплощадку, снимают насадку, удаляют излишки раствора, заглаживают поверхность

Затем форму с образцами помещают в ванну с гидравлическим затвором, обеспечивающую нормальные условия хранения (температура воздуха $t = 20 \pm 2^\circ\text{C}$, влажность воздуха $\phi = 95 \dots 100 \%$). Через 24 ч образцы распалубливают и помещают в ванну с питьевой водой ($t = 20 \pm 2^\circ\text{C}$), где они находятся еще 27 сут.

Обработка результатов. В возрасте 28 сут с момента изготовления образцы вынимают из воды и подвергают испытанию на изгиб и сжатие.

Предел прочности при изгибе определяют на приборе МИИ-100. Причем из 3-х результатов испытания наименьшее значение отбрасывают и вычисляют среднее арифметическое значение по 2-м оставшимся. Затем на гидравлическом прессе испытывают на сжатие 6 половинок-балочек (рис. 7.5). Испытание проводят с помощью 2-х металлических пластин, обеспечивающих опорную площадь 25 см^2 . Для каждого образца вычисляют предел прочности при сжатии по формуле:

$$R_{сж} = \frac{F}{S}, \text{ МПа}$$

где F - разрушающая сила, н (кгс);

S - площадь стальной пластинки, (25 см^2).

Среднее арифметическое значение предела прочности при сжатии вычисляют по 4-м наибольшим показателям из 6-ти.

Результаты испытаний заносят в табл. 7.4

Таблица 7.4 - Результаты механических испытаний

Вид испытания						
Растяжение при изгибе			Сжатие			
№ образца	Предел прочности при изгибе		№ образца	Разрушающая сила, Н (кгс);	Предел прочности при сжатии	
	Отдельного образца, МПа	Среднее значение			Отдельного образца, МПа	Среднее значение

Затем с помощью табл. 30 устанавливают марку цемента.

7.7 ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВИДА ЦЕМЕНТА

Определение вида цемента производят по следующим признакам: цвету, нормальной густоте, истинной и насыпной плотности, запаху при смешивании с водой, химическому составу и другим признакам.

Основные признаки для определения вида цемента представлены в табл. 7.5.

Таблица 7.5 - Основные характеристики цементов различных видов

Вид цемента	Истинная плотность, г/см ³	Насыпная плотность в рыхлом состоянии, г/см ³	Нормальная густота цементного теста, %	Цвет
Портландцемент	3,0...3,2	0,9...1,3	22...28	Серо-зеленый
Портландцемент с минеральными добавками	3,0...3,1	1,0...1,2	23...27	То же
Пуццолановый портландцемент	2,7...2,9	0,9...1,0	32...36	Светло-серый, желтоватый, без запаха
Шлакопортландцемент	2,8...3,0	1,0...1,3	28...30	Сероватый с голубым оттенком, запах сероводорода
Алюминатовый	2,6...3,0	0,8...1,0	22...28	Темно-серый, коричневый
Глиноземистый	3,1...3,3	1,0...1,3	31...33	Серый или коричневый, без запаха
Известково-пуццолановый	2,2...2,8	0,6...0,8	30...60	Светло-серый

Приборы, инструменты, материалы: объеммер по ГОСТ 310.2; пикнометр по ГОСТ 6427; стеклянный сосуд по ГОСТ 310.2; термометр ртутный с диапазоном измерений температур 10-30°C; штатив; воронка; весы технические по ГОСТ 16474; разновесы; сито с сеткой N 008 по ГОСТ 3584; прибор для просеивания цемента; весы торговые по ГОСТ 16474; прибор Вика с иглой и пестиком по ГОСТ 310.3; кольцо к прибору Вика; мешалка для приготовления цементного теста по ГОСТ 310.3; металлическая чашка со сферическим дном по ГОСТ 310.3; секундомер; нож; ванна с гидравлическим затвором; мешалка бегунковая по ГОСТ 310.4; встряхивающий столик по ГОСТ 310.4; форма-конус по ГОСТ 31074; штыковка; формы для приготовления образцов-балочек по ГОСТ 310-4; вибрационная лабораторная площадка по ГОСТ 310.4; прибор МИИ-100; гидравлический пресс по ГОСТ 8905; пластинки для передачи нагрузки; обезвоженный керосин; пробы цемента; дистиллированная вода; песок кварцевый, нормальный по ГОСТ 6139; штангенциркуль по ГОСТ 166.

Контрольные вопросы

1. Что представляет собой цемент?
2. Какие виды цементов наиболее широко применяются в строительстве?
1. Какие свойства цемента определяют при его испытании ?
2. Как определяют истинную плотность цемента?
3. Как определяют тонкость помола цемента и на какие его свойства она оказывает влияние?
4. Что такое нормальная густота цементного теста и как ее определяют?
5. Как определяются сроки схватывания цементного теста?
6. Что такое равномерность изменения объема цемента, от чего она зависит и как производят ее определение?
7. Какова методика определения марки цемента?
8. По каким показателям определяют вид цемента?

Литература [1, 2, 3, 6, 12]

ГЛАВА 8 НЕОРГАНИЧЕСКИЕ ВЯЖУЩИЕ ВЕЩЕСТВА

Минеральные вяжущие вещества – это тонкомолотые порошки, которые при смешивании с водой дают пластичное тесто, в результате физико-химических процессов постепенно превращающееся в камень. Это свойство позволяет использовать их для приготовления строительных растворов и бетонов, безобжиговых искусственных каменных материалов и изделий.

Минеральные вяжущие получают обжигом и помолом из минерального природного сырья: известняков, доломитов, магнезитов, гипсового камня.

По условиям затвердевания минеральные вяжущие подразделяют на **воздушные, гидравлические и кислотостойкие**. Воздушные вяжущие твердеют и набирают прочность в воздушно-сухих условиях. К ним относят воздушную известь, гипсовые вяжущие, магнезиальные вяжущие. При систематическом увлажнении бетоны, растворы, изделия на воздушных вяжущих быстро теряют прочность и разрушаются. Гидравлические вяжущие твердеют и набирают прочность не только на воздухе, но и в воде. При этом прочность их увеличивается с течением времени. К ним относят портландцемент и его разновидности, шлакопортландцемент, пуццолановый портландцемент, глиноземистый цемент, романцемент, гидравлическую известь, известково-шлаковые вяжущие и др.

Кислотостойкие вяжущие вещества – это тонкомолотые смеси кварцевого песка и кремнефтористого натрия, затворяемые водным раствором силиката натрия или калия (жидкое стекло). Это вяжущее, предварительно выдержанное в воздушной среде, сопротивляется агрессивному воздействию неорганических и органических кислот (исключение составляет фтористо-водородная кислота).

В отдельную группу выделяют вяжущие **автоклавного твердения**, образующие прочный плотный камень при автоклавном синтезе (в среде насыщенного пара при $T=170\text{ }^{\circ}\text{C}$ и давлении до 10-12 атмосфер). В эту группу входят известково-кремнеземистые, известково-зольные, известково-шлаковые вяжущие и др.

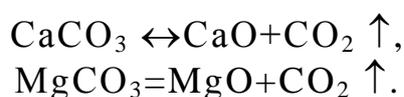
Твердение минеральных вяжущих – это сложный физико-химический процесс взаимодействия вяжущего и воды, в основе которого лежит реакция гидратации. Основными свойствами минеральных вяжущих являются плотность, тонкость помола, водопотребность, сроки схватывания, равномерность изменения объема, прочность при сжатии и изгибе. Требования к свойствам вяжущих, методы их испытания, область применения указаны в государственных стандартах.

8.1 ИСПЫТАНИЕ СТРОИТЕЛЬНОЙ ВОЗДУШНОЙ ИЗВЕСТИ

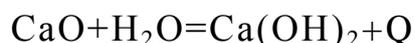
Цель работы: Изучить методы испытаний воздушной извести, определить активность и скорости гашения извести.

Теоретическая часть.

Строительной **воздушной известью** называют вяжущее вещество, получаемое обжигом кальциево-магниевого горного порока (с примесью глины до 5%) при температуре 1000-1200°C до возможно более полного удаления углекислого газа. Карбонатные породы, применяемые для изготовления извести, состоят преимущественно из углекислого кальция CaCO_3 и небольшого количества углекислого магния MgCO_3 . При обжиге происходит реакция разложения:



Порошкообразные CaO и MgO называют активными составляющими извести. По виду основного окисла CaO известь разделяют на кальциевую, магниевую и доломитовую. Известь подразделяют на комовую негашеную, молотую негашеную и гашеную (гидратную, или пушонку). Гашеную известь получают из комовой извести путем добавления небольшого количества воды:



Реакция гашения сопровождается выделением значительного количества тепла Q .

Строительную известь применяют для приготовления кладочных и штукатурных растворов, для производства силикатного кирпича и бетона автоклавного твердения, для производства известково-пуццолановых и известково-шлаковых цементов. Основные технические требования к воздушной извести представлены в табл.8.1.

По времени гашения, мин, известь подразделяют на следующие виды:

- быстрогасящаяся - не более 8;
- среднегасящаяся - не более 25;
- медленногасящаяся - более 25;

Таблица 8.1. - Технические требования к строительной воздушной извести.

Показатели	Кальциевая			Магнезиальная и доломитовая			Гидратная (пушонка)	
	Нормы для сортов						1	2
	1	2	3	1	2	3		
Содержание активных СаО+МgО, %, не менее: без добавок с добавками	90	80	70	85	75	65	67	60
	65	55	-	60	50	-	50	40
Содержание непогасившихся зерен, %, <	7	11	14	10	15	20	-	-
Тонкость помола %, не более, на ситах: №02 №008	1	1	1	1	1	1	1,5	1,5
	10	10	10	10	10	10	15	15

8.1.1 Определение содержания в извести активных CaO+MgO

Определение суммарного содержания активных CaO+MgO в кальциевой извести (MgO≈ 5%) выполняют титрованием извести соляной кислотой HCl до полной нейтрализации активных CaO+MgO.

Проведение испытаний. Негашеную комовую или молотую известь в количестве 4-5г растирают в фарфоровой ступке в течение 5 мин, 1г растертой извести помещают в коническую колбу емкостью 250 мл, наливают 150 мл дистиллированной воды, добавляют 3-5 стеклянных бус, закрывают часовым стеклом и нагревают колбу в течение 5-7 мин (не доводя до кипения). Затем раствор охлаждают до T=20-30°C, добавляют 2-3 капли однопроцентного раствора фенолфталеина и титруют раствором соляной кислоты при постоянном взбалтывании до полного обесцвечивания содержимого. Титрование производят медленно, добавляя кислоту по каплям. Титрование считается законченным, если через 8 минут не изменится цвет содержимого колбы.

Обработка результатов. Содержание активных CaO+MgO (A, %), вычисляют по формуле:

$$A = V \cdot T_{CaO} \cdot K / Q,$$

где V – объем однонормального раствора соляной кислоты, израсходованной на титрование, мл;

T_{CaO} – титр однонормального раствора соляной кислоты, выраженный в г CaO навески (T_{CaO}=2,804-это количество CaO, соответствующее 1 мл однонормального раствора соляной кислоты, умноженное на 100);

K – поправка к титру однонормального раствора соляной кислоты;

Q – масса извести, г.

По содержанию активных CaO+MgO устанавливают сорт извести (табл. 7.1).

8.1.2 Определение скорости гашения извести

Скорость гашения извести является важной характеристикой ее качества, она устанавливается по температуре и времени гашения.

Под скоростью гашения понимают время, прошедшее с момента затворения извести водой до момента достижения образовавшимся известковым тестом максимальной температуры.

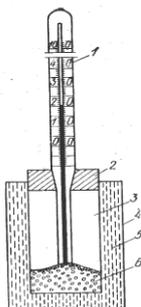


Рисунок 8.1. Прибор для определения скорости гашения:

1-Термометр; 2-Пробка; 3-Внутренний цилиндр; 4-Фарфоровый сосуд; 5-Изоляционный слой; 6-Известь.

Проведение испытаний. Скорость гашения определяют в приборе-термосе, состоящем из двух фарфоровых стаканов, пространство между стенками и дном которых заполняют теплоизоляционным материалом (рис.4.1). 10 г измельченной извести помещают в прибор, вливают в него 20 мл воды с температурой 20°C и закрывают пробкой, в которой установлен термометр со шкалой до 150°C и длиной хвостовой части 100...150 мм (ртутный шарик термометра должен быть полностью погружен в реагирующую смесь).

Обработка результатов. Массу навески извести можно рассчитать по формуле:

$$m=1000/A,$$

где A – содержание активных $\text{CaO}+\text{MgO}$, %.

Отсчет температуры ведут через 30...60 секунд, начиная с момента добавления воды. Сначала температура возрастает, а затем начинает снижаться, что свидетельствует об окончании гашения. Определение считается законченным, если в течение 4 мин $t, ^\circ\text{C}$ не повышается на один градус. За время гашения принимают время с момента добавления воды до начала периода, когда рост температуры не превышает $0,25^\circ\text{C}$ в минуту.

Результаты замера температуры записывают по следующей форме:

Время		Температура
час	мин	$^\circ\text{C}$

По результатам замера температуры строят термограмму, по которой устанавливают максимальную температуру T_{max} и скорость (время) гашения $V_{\text{гаш, мин.}}$, а затем – вид извести по скорости гашения.

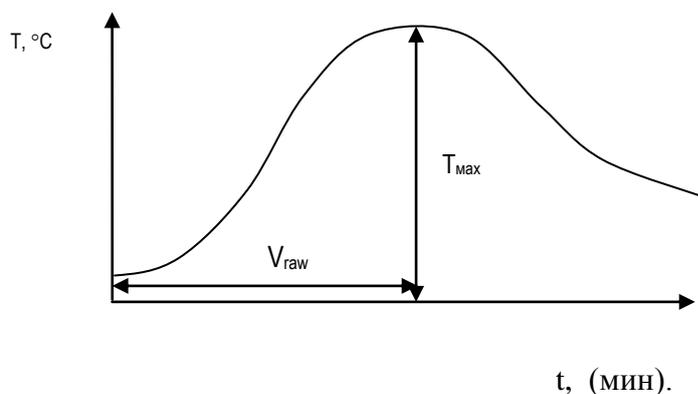


Рисунок 8.2. Термограмма гашения извести

Контрольные вопросы

1. К какой группе вяжущих относится известь.
2. Перечислите технические требования, предъявляемые к извести.
3. Какие реакции происходят при гашении извести.
4. Из каких горных пород путем обжига получают воздушную известь.
5. В чем разница между воздушной и гидравлической известью.
6. Классификация извести по внешнему виду.
7. Классификация извести по химическому составу.
8. На сколько групп по сортам делится воздушная известь.

Литература [1, 2, 15, 16,17]

8.2 ИСПЫТАНИЕ СТРОИТЕЛЬНОГО ГИПСА.

Цель работы: Изучить методы испытаний гипса, определение физико-механических свойств.

Теоретическая часть.

Строительным гипсом называют воздушное вяжущее вещество, получаемое при термической обработке природного гипсового камня ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) при температуре $110-180^\circ\text{C}$ до превращения его в полуводный гипс ($\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$) с последующим помолом в тонкий порошок:



В некоторых технологических схемах получения гипса помол предшествует обжигу или помол и обжиг совмещены в одном аппарате. Гипс строительный относится к быстросхватывающимся и быстротвердеющим вяжущим, обладает довольно высокой прочностью, не влагостоек. Гипс твердеет в результате реакции гидратации, присоединяя при этом 1,5 молекулы воды по реакции:



Для регулирования сроков схватывания и улучшения физико-механических свойств гипса вводят специальные добавки. Строительный гипс применяется в производстве гипсолитовых, гипсобетонных плит, перегородочных панелей, деталей строительного назначения, при изготовлении сложных строительных растворов и т.д.

По степени помола, %, гипс разделяют на три вида:

I – грубого помола – остаток на сите №02 < 23;

II – среднего помола – остаток на сите < 14;

III – тонкого помола – остаток не более 2.

По срокам схватывания, мин, гипс разделяют на три вида:

	начало не ранее	конец не позднее
А-Быстротвердеющий	2	15
Б-Нормальнотвердеющий	6	30
В-Медленнотвердеющий	20	-

По пределу прочности при сжатии и изгибе, МПа, гипсовые вяжущие делят на 12 марок (табл. 8.2).

Таблица 8.2. - **Марки гипсовых вяжущих по прочности**

Марка вяжущего	Предел прочности образцов-балочек 40х40х160 мм, не менее (даН/см ²)	
	при сжатии	при изгибе
Г-2	20	12
Г-3	30	18
Г-4	40	20
Г-5	50	25
Г-6	60	30
Г-7	70	35
Г-10	100	45
Г-13	130	55
Г-16	160	60
Г-19	190	65
Г-22	220	70
Г-25	250	80

8.2.1 Определение тонкости помола

Тонкость помола – одно из важнейших свойств гипса: чем тоньше помол гипса, тем короче сроки его схватывания и выше качество. Тонкость помола строительного гипса определяют просеиванием навески через сито с ячейками размером в свету 0,2 мм.

Проведение испытаний. Отобранную пробу гипса насыпают ровным слоем в плоскодонную фарфоровую чашку и просушивают в сушильном шкафу в течение 1 ч при температуре 50-55°С. Высушенный гипс хранят до испытания в стеклянной банке с притертой пробкой. На технических весах на часовом стекле отвешивают с точностью до 0,1 г высушенную до

постоянной массы и охлажденную до комнатной температуры навеску гипса в количестве 50 г.

Навеску высыпают в сито с поддоном и, закрыв крышкой, производят просеивание вручную, затем устанавливают сито в прибор для механического просеивания и включают прибор. Длительность просеивания обычно составляет 4-5 мин, после чего прибор выключают, сито извлекают, осторожно снимают доньшко и высыпают прошедший через сито гипс.

Контрольное просеивание производят вручную на бумагу при снятом доньшке. Просеивание считают законченным, если в течение 1 мин сквозь сито проходит не более 0,05г гипса.

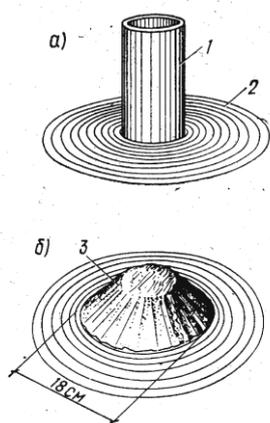
Обработка результатов. Тонкость помола определяют с точностью до 0,1% как отношение массы, оставшейся на сите, к массе первоначальной пробы. За величину тонкости помола принимают среднее арифметическое результатов двух испытаний и устанавливают группу гипса по степени помола (I, II, III).

8.2.2. Определение нормальной густоты гипсового теста.

Нормальная густота гипсового теста характеризуется количеством воды, %, по массе, необходимым для получения теста стандартной, пластичности определяется с помощью вискозиметра Суттарда.

Вискозиметр Суттарда представляет собой медный или латунный цилиндр высотой 100 мм и внутренним диаметром 50 мм (рис.8.3).

Проведение испытаний. Перед испытанием цилиндр и стекло слегка смачивают водой. Стекло кладут строго горизонтально, а цилиндр устанавливают в центре концентрических окружностей. Отвешивают 300-350г гипса. В сферическую чашу наливают 150-220мл воды и всыпают навеску гипса.



- а - общий вид прибора;
- б - расплыв лепешки из гипсового теста;
- 1 - латунный цилиндр;
- 2 - стеклянная пластинка с концентрическими окружностями;
- 3 - расплыв гипсового теста нормальной густоты.

Рис.8.3 Прибор для определения нормальной густоты гипсового теста:

Массу перемешивают ручной мешалкой в течение 30 сек, начиная отчет времени от начала всыпания гипса в воду. После окончания

перемешивания цилиндр, установленный в центре стекла, заполняют гипсовым тестом, излишки которого срезают линейкой. Через 15 сек после окончания перемешивания цилиндр очень быстро поднимают вертикально и отводят в сторону, при этом гипсовое тесто расплывается на стекле в конусообразную лепешку.

Диаметр расплыва измеряют линейкой в двух перпендикулярных направлениях с погрешностью не более 5 мм и вычисляют среднее арифметическое значение. Средний диаметр расплыва характеризует консистенцию гипсового теста. Стандартная консистенция (нормальная густота) характеризуется диаметром расплыва гипсового теста, равным 180 ± 5 мм. Если диаметр расплыва теста не соответствует 180 ± 5 мм, испытания повторяют с измененной массой воды.

Обработка результатов.

Результаты испытания записываются в следующей форме:

№ опытов	1	2	3
Масса гипса			
Масса воды, % от массы гипса			
Количество воды			
Продолжительность всыпания гипса в воду и перемешивания, мин			
Продолжительность выдерживания гипсового теста, %			
Продолжительность дополнительного перемешивания гипсового теста и заполнения цилиндра			
Диаметр лепешки из гипсового теста, см			

8.2.3. Определение сроков схватывания

Сроки схватывания определяют на стандартном приборе Вика (рис.8.4).

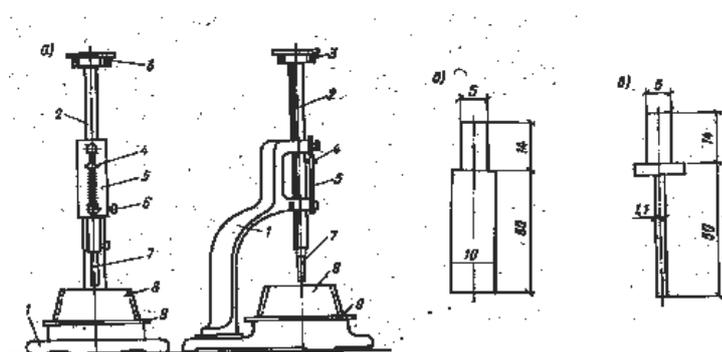
Проведение испытаний. В нижней части подвижного стержня закрепляют иглу сечением 1 мм^2 и длиной 50 мм. Перед началом испытания проверяют свободное падение металлического стержня, чистоту иглы, положение стрелки (должна быть на нуле, если игла упирается в пластинку). Масса стержня с иглой составляет 300г. Кольцо и пластинку перед началом испытания смазывают машинным маслом. В металлическую чашу наливают такое количество воды, которое необходимо для нормальной густоты теста, приготовленного из 200г гипса. Отвешенные 200г гипса всыпают в воду и в течение 30с перемешивают смесь ручной мешалкой. Кольцо, предварительно протертое, смазанное минеральным маслом и установленное на стеклянную пластинку, заполняют тестом. Для удаления попавшего в тесто воздуха кольцо с пластинкой 4-5 раз встряхивают путем поднятия и опускания одной из сторон пластинки примерно на 10 мм. Излишки теста срезают линейкой и

заполненную форму на пластинке устанавливают на основание прибора Вика.

Подвижную часть прибора с иглой устанавливают в такое положение, при котором конец иглы касается поверхности гипсового теста. Затем иглу свободно опускают в кольцо с тестом, меняя через каждые 30 сек место соприкосновения иглы. После каждого погружения иглу тщательно протирают. Глубину погружения иглы в гипсовое тесто фиксируют по показанию стрелки, расположенной на подвижном стержне, и ее значение заносят в журнал.

Обработка результатов.

По полученным значениям определяют два момента: начало и конец схватывания. Началом схватывания считают промежуток времени от момента затворения гипсового теста (всыпания гипса в воду) до момента, когда игла не доходит до дна пластины на 0,5 мм.



а – вид спереди и сбоку:

- 1 – металлическая станина;
- 2 – подвижный стержень;
- 3 – площадка для дополнительного груза;
- 4 – указатель;
- 5 – шкала;
- 6 – зажимный винт;
- 7 – песёк или стальная игла;
- 8 – кольцо;
- 9 – стеклянная пластинка;

б – пестик; в – стальная игла.

Концом промежуток схватывания считают время от момента затворения гипсового теста до момента погружения иглы в тесто не более чем на 1 мм.

Рисунок 8.4 - Прибор Вика для определения сроков схватывания вяжущих:

Результаты заносят в таблицу.

Время		Отсчет, мм
Час	Мин	

По результатам испытания устанавливают вид гипса по срокам схватывания (А, Б, В).

8.2.4 Определение марки гипса.

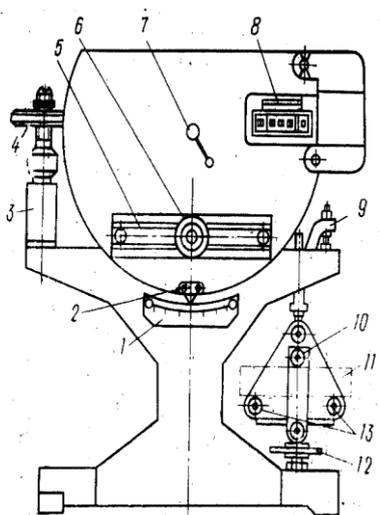
Для оценки качества гипса и установления его марки определяют предел прочности при изгибе и сжатии образцов-балочек, изготовленных из гипсового теста.

Определение предела прочности образцов-балочек при изгибе.

Проведение испытаний. Для изготовления образцов-балочек отвешивают 1-1,6 кг гипса, который добавляют в металлическую чашу с водой, взятой в количестве, необходимом для приготовления теста нормальной густоты.

Гипс в течение 5-20 сек засыпают в чашку с водой и перемешивают ручной мешалкой в течение 60 сек до получения однородной массы. Внутреннюю поверхность формы смазывают машинным маслом и вливают в нее гипсовый раствор. При изготовлении образцов отсеки формы наполняют одновременно, для чего чашку с гипсовым тестом равномерно продвигают над формой. Для удаления вовлеченного воздуха после заливки форму встряхивают 5 раз, для чего ее поднимают за торцевую сторону на высоту около 10 мм и отпускают.

Через 15 ± 5 мин после конца схватывания образцы извлекают из формы и осматривают. Грани образцов-балочек, прилегающие к плитам прессы, должны быть параллельны и не должны иметь отклонения от плоскости более чем на 0,5 мм. Если на гранях образцов будут обнаружены дефекты, то такие образцы к испытанию не принимают.



1. Шкала;
2. Стрелка;
3. Амортизатор;
4. Шайба;
5. Прорезь;
6. Груз;
7. Рукоятка управления;
8. Счетчик;
9. Коромысло;
10. Валик;
11. Образец-балочка;
12. Маховичок;
13. Опоры изгибающего устройства.

Рисунок 8.5. Испытательная машина МИИ-100 для определения предела прочности при изгибе:

Через 2 ч после затвердения теста три образца испытывают на изгиб на машине МИИ-100 (рис 8.5). Образец-балочку устанавливают на опорные валики изгибающего устройства таким образом, чтобы грани образца, которые при изготовлении были горизонтальными, находились в вертикальном положении. Расстояние между центрами опорных валиков 100 мм, а передающий нагрузку валик расположен посередине между опорами.

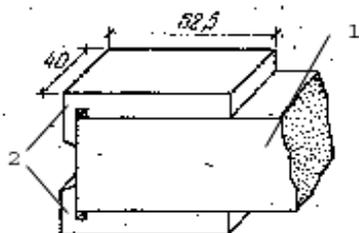
Стрелку устанавливают на 0 шкалы. Образец-балочку устанавливают на опоры изгибающего устройства и маховичком создают первичное

натяжение валика. После этого, поднимая рукоятку управления, включают электродвигатель машины, который перемещает с постоянной скоростью по одному коромыслу рычага груз постоянной массы. Коромысло этого рычага связано с серьгой изгибающего устройства. При перемещении груза плавно увеличивается усилие на испытываемую балочку. Машина снабжена счетчиком, который автоматически, в зависимости от положения груза, показывает напряжение в балочке в данный момент испытания. В момент разрушения образца коромысло, падая, ударяется о шайбу амортизатора и выключает машину. На счетчике остается показание предела прочности при изгибе. Сняв половинки балочек, рукоятку управления опускают в крайнее нижнее положение. При этом машина возвращает груз в начальное положение, а счетчик сбрасывает показания до нуля. Предел прочности при изгибе вычисляют как среднее арифметическое из двух наибольших результатов испытаний трех образцов

Определение предела прочности при сжатии

Предел прочности при сжатии определяют путем испытания шести половинок балочек, полученных при испытании образцов на изгиб, на десятитонном гидравлическом прессе. Для передачи нагрузки на половинки балочек используют плоские стальные шлифованные пластинки размером 40х62,5 мм (площадь 25 см²).

Проведение испытаний. Каждую половинку балочки помещают между двумя пластинками таким образом, чтобы боковые грани, которые при изготовлении прилегли к продольным стенкам формы, совпадали с рабочими поверхностями, а упоры пластинок плотно прилегли к торцевой гладкой стенке образца (рис.8.6). Нагрузка при испытании должна возрастать непрерывно и равномерно до разрушения образца. Время от начала равномерного нагружения образца до его разрушения должно быть в пределах 5-30с, средняя скорость нарастания нагрузки при испытании должна быть $1 \pm 0,1$ Н/с.



1. Образец.
2. Металлические пластины.

Рис 8.6 Испытание половинок балочек на сжатие:

Обработка результатов. Предел прочности при сжатии каждого образца $R_{сж}$, МПа, вычисляют по формуле:

$$R_{сж} = 10P/S,$$

где P – разрушающая нагрузка, кН;

S – площадь грани, см^2 ($S=25\text{см}^2$).

За окончательный результат принимают среднее арифметическое из четырех результатов испытания шести образцов-половинок (без наибольшего и наименьшего результатов).

Марку по прочности гипсового вяжущего устанавливают в соответствии с требованиями стандарта (табл. 8.2) по наименьшему значению предела прочности при сжатии и изгибе. Маркируют строительный гипс по трем показателям: скорости схватывания, тонкости помола и прочности. Например, Г-10АII – гипс быстротвердеющий (А), среднего помола (II), $R_{сж}$ не менее 10 МПа.

Результаты испытаний заносят в таблицу по следующей форме:

№	Наименование показателей	Значение показателей
1.	Тонкость помола, %.	
2.	Сроки схватывания, начало/конец	
3.	Предел прочности при сжатии, МПа	
4.	Предел прочности при изгибе, МПа	
5.	Марка гипса	

Контрольные вопросы

1. Что такое минеральные вяжущие, как они подразделяются по условиям затвердевания?
2. Что такое реакции гидратации.
3. Что такое тонкость помола вяжущего и как ее определить?
4. Как влияет тонкость помола вяжущего на его свойства.
5. Что такое сроки схватывания минеральных вяжущих и как их определить?

Литература [1,2,8,10,12,14]

ГЛАВА 9 ПОДБОР СОСТАВА СТРОИТЕЛЬНОГО РАСТВОРА

Строительным раствором называют искусственный каменный материал, полученный в результате затвердевания рационально подобранной смеси вяжущего вещества, мелкого заполнителя, воды и в необходимых случаях различных добавок (минеральных, поверхностно-активных, химических и др.).

Смесь этих материалов до затвердевания называют растворной смесью.

Строительные растворы применяются в кладочных, отделочных и специальных работах, при возведении крупнопанельных зданий и сооружений.

По виду вяжущего растворы разделяются - на простые, изготавливаемые на одном вяжущем (цементные, известковые, гипсовые) и сложные, изготавливаемые на смешанных вяжущих (цементно-известковые, цементно-глиняные, известково-гипсовые и др.).

Основными показателями качества растворной смеси являются подвижность, водоудерживающая способность и расслаиваемость.

Подвижность - это способность растворной смеси растекаться под действием сил собственного веса или приложенных внешних сил.

Основными свойствами затвердевшего раствора являются прочность на сжатие, морозостойкость, средняя плотность.

По пределу прочности на сжатие растворы разделяются на марки: М4, М10, М25, М50, М75, М100, М150, М200.

По средней плотности строительные растворы разделяются на тяжелые, средней плотностью 1500 кг/м^3 и более, и легкие - средней плотностью менее 1500 кг/м^3 .

Морозостойкость растворов характеризуется следующими марками: F10, F15, F25, F35, F50, F75, F100, F150, F200.

Подбор состава раствора производят с учетом назначения раствора, его марки, условий эксплуатации, а также подвижности растворной смеси, выбираемой в зависимости от назначения раствора и условий его укладки.

Подбор состава строительного раствора включает 5 этапов. На первом этапе устанавливается назначение раствора, на втором - осуществляется выбор сырьевых компонентов, на третьем - делается расчет ориентировочного состава, на четвертом - подбирается нужная подвижность смеси и на пятом - достигается требуемая марка раствора.

Цель работы: Ознакомиться с методикой подбора состава сложного строительного раствора, оценкой некоторых качественных показателей растворной смеси и раствора.

9.1 НАЗНАЧЕНИЕ РАСТВОРА

В зависимости от назначения раствора устанавливаются марки раствора и подвижности растворной смеси (табл. 9.1, 9.2)

Таблица 9.1 - Марка строительного раствора в зависимости от назначения

№	Область применения раствора	Марка
1	Кладка стен зданий (в зависимости от их этажности и влажности воздуха в помещениях)	4-150
2	Кладка столбов, простенков, рядовых перемычек, карнизов	25-150
3	Заполнение горизонтальных швов при монтаже стен из легких бетонных панелей, не ниже	50

Таблица 9.2 - Подвижность растворной смеси на месте применения в зависимости от назначения раствора

Основное назначение раствора	Глубина погружения конуса, см	Марка по подвижност и P_k
<u>А Кладочные:</u>		
- для бутовой кладки: вибрированной невибрированной	1-3 4-6	$P_{к1}$ $P_{к2}$
- для кладки из пустотелого кирпича или керамических камней	7-8	$P_{к2}$
- для кладки из полнотелого кирпича; керамических камней; бетонных камней или камней из легких пород	8-12	$P_{к3}$
- для заливки пустот в кладке и подачи растворонасосом	13- 14	$P_{к4}$
- для устройства постели при монтаже стен из крупных бетонных блоков и панелей; расшивок горизонтальных и вертикальных швов в стенах из панелей и крупных бетонных блоков	5-7	$P_{к2}$
<u>Б Облицовочные:</u>		
- для крепления плит из природного камня и керамической плитки по готовой кирпичной стене	6-8	$P_{к2}$
- для крепления облицовочных изделий легкобетонных панелей и блоков в заводских условиях		

Продолжение таблицы 9.2

<u>Основное назначение раствора</u>	Глубина погружения конуса, см	Марка по подвижност и Пк
<u>В Штукатурные:</u>		
- раствор для грунта	7-8	П _к 2
раствор для набрызга:		
- при ручном нанесении	8-12	П _к 3
- при механизированном способе нанесения	9-14	П _к 4
раствор для накрывки:		
- без применения гипса	7-8	П _к 2
- с применением гипса	9-12	П _к 3

9.2 ВЫБОР СЫРЬЕВЫХ МАТЕРИАЛОВ

Выбор вяжущих материалов при приготовлении растворов следует производить с учетом назначения и марки раствора, а также условий эксплуатации конструкции (табл. 9.3).

Таблица 9.3 - Рекомендации к выбору вяжущих при приготовлении растворов

Рекомендуется к применению	Допускается к применению
1. <u>Для наземных конструкций при относительной влажности воздуха помещений до 60 % и для фундаментов, возводимых в маловлажных грунтах</u>	
<u>Марка раствора 25 и выше</u>	
Портландцемент Пластифицированный и гидрофобный портландцемент Шлакопортландцемент	Пуццолановый портландцемент Цемент для строительных растворов Известково-шлаковые вяжущие
<u>Марка раствора 10</u>	
Известь гидравлическая Известково-шлаковые вяжущие Цемент для строительных растворов	Известково-пуццолановые и известково-золевые вяжущие
II. <u>Для наземных конструкций при относительной влажности воздуха помещений свыше 60 % и для фундаментов, возводимых во влажных грунтах</u>	
<u>Марка раствора 25 и выше</u>	
Портландцемент Пластифицированный и гидрофобный Портландцемент Шлакопортландцемент Пуццолановый портландцемент	Цемент для строительных растворов Известково-шлаковые вяжущие
<u>Марка раствора 10 и выше</u>	
Цемент для строительных растворов Известково-шлаковые вяжущие	Известково-пуццолановые и известково-золевые вяжущие Известь гидравлическая

Продолжение таблицы 9.3

Рекомендуется к применению	Допускается к применению
<u>III. Для фундаментов при агрессивных сульфатных водах (независимо от марки раствора)</u>	
Сульфатостойкий портландцемент	Пуццолановый портландцемент
<u>IV. Для монтажа крупноблочных и крупнопанельных бетонных и каменных стен</u>	
<u>Марка раствора 25 и выше</u>	
Портландцемент Пластифицированный и гидрофобный портландцемент	Шлакопортландцемент Пуццолановый портландцемент

Расход цемента на 1 м³ песка в растворах на цементном и цементосодержащих вяжущих должен быть не менее 100 кг, а для кладочных растворов в зависимости от вида конструкций и условий их эксплуатации — не менее указанного в табл. 9.4

Таблица 9.4 - Минимальный расход цемента

При сухом и нормальном режимах помещения	100
При влажном режиме помещения	125
При мокром режиме помещения	175

Для улучшения свойств растворной смеси в нее вводят неорганические и органические пластифицирующие добавки. Из неорганических добавок наибольшее применение имеют известь, глина, зола ТЭЦ, молотый доменный шлак. К числу наиболее распространенных органических пластификаторов относят мылонафт, СДБ.

Качество применяемого песка должно удовлетворять требованиям ГОСТ. В качестве заполнителя следует применять: песок для строительных работ; золу-уноса; золошлаковый песок; пористые пески; пески из шлаков тепловых электростанций, черной и цветной металлургии

Наибольшая крупность зерен заполнителя должна быть, мм, не более:

- кладочные (кроме бутовой кладки)2,5
- бутовая кладка..... 5,0
- штукатурные (кроме накрывочного слоя)2,5
- штукатурные накрывочного слоя..... 1,25
- отделочные..... 1,25

9.3 РАСЧЕТ ОРИЕНТИРОВОЧНОГО СОСТАВА

Расчет состава строительного раствора производится на 1 м³ песка в рыхло-насыпном состоянии.

Порядок расчета:

1. Определяют расход песка (*П*), кг по формуле:

$$\Pi = V_n \cdot \rho_{нп},$$

где V_n - объем песка, м³, $\rho_{нп}$ - насыпная плотность песка, кг/м³.

2. Определяют расход цемента (Π), кг на 1 м³ песка по формуле:

$$\Pi = \frac{R_p}{\kappa \cdot R_u} \cdot 1000,$$

где R_p - заданная марка раствора МПа (кгс/см²);

R_u - активность или марка цемента МПа (кгс/см²);

κ - коэффициент; для портландцемента 1, для пуццоланового и шлакопортландцемента 0,88.

Расход цемента по объему (V_u), м³ определяют по формуле:

$$V_u = \frac{\Pi}{\rho_{нц}},$$

где $\rho_{нц}$ - насыпная плотность цемента, кг/м³.

3. Расход неорганического пластификатора (известкового, глиняного или трепельного теста) по объему (V_d), м³ определяется по формуле:

$$V_d = 0,17 (1 - 0,002\Pi),$$

где Π - расход цемента, кг.

Пересчитывают расход добавки по массе:

$$D = V_d \cdot \rho_d, \text{ кг}$$

где ρ_d - плотность добавки, кг/м³.

Рекомендуется известковую добавку вводить в виде теста плотностью 1400 кг/м³. Глиняную добавку вводят также в виде теста. Плотность глиняного теста при этом составляет 1350...1450 кг/м³.

4. Ориентировочный расход воды на 1 м³ песка для получения растворной смеси заданной подвижности определяют по формуле:

$$B = 0,5 (\Pi + D), \text{ л}$$

где Π - расход цемента, кг; D - расход добавки, кг.

В последующем расход воды уточняется опытным путем на пробных замесах по величине подвижности растворной смеси.

5. Записывают состав раствора в частях путем деления расхода каждого компонента растворной смеси на расход цемента:

$$\text{Состав по объему: } \frac{V_u}{V_u} : \frac{V_d}{V_u} : \frac{V_n}{V_u}$$

$$\text{Состав по массе: } \frac{\Pi}{\Pi} : \frac{D}{\Pi} : \frac{\Pi}{\Pi}$$

где V_u , V_d , V_n и Π , D , Π - соответственно объемные и массовые расходы цемента, добавки и песка в растворе.

9.4 ОПРЕДЕЛЕНИЕ И ПОДБОР ПОДВИЖНОСТИ РАСТВОРНОЙ СМЕСИ

Проведение испытаний. После выполнения расчета готовится пробный замес на 3 л песка из соответствующего количества цемента, добавки и воды. Компоненты растворной смеси тщательно перемешивают в лабораторной сферической чаше сначала в сухом состоянии, а затем вместе с расчетным количеством воды в течение 5...7 мин. Добавку в виде теста лучше вводить вместе с водой затворения. После приготовления растворной смеси проверяют ее подвижность и при необходимости производят корректировку состава.

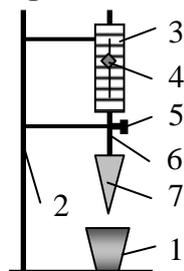


Рисунок 9.1 - Стандартный конус

1-емкость со смесью;
2- штатив; 3- шкала;
4-указатель; 5- стопорный винт; 6- стержень, 7- конус

Подвижность растворной смеси определяется с помощью стандартного конуса (рис. 9.1). Величина подвижности характеризуется глубиной погружения см в растворную смесь эталонного конуса массой 300 г и углом при вершине 30° . Перед определением подвижности растворную смесь помещают в емкость в виде усеченного конуса. Уровень раствора в сосуде должен быть на 1 см ниже его краев. Уложенный раствор штыкуют 25 раз стержнем диаметром 10 мм и встряхивают о край стола 5-6 раз. Затем острие конуса приводят в соприкосновение с поверхностью раствора, закрепляют его направляющий стержень, фиксируют начальное положение указателя на шкале прибора, после чего отпускают зажим и дают возможность конусу свободно погружаться в смесь. Второй отсчет по шкале снимают через 1 мин после начала погружения конуса. Глубину погружения конуса определяют как разность между первым и вторым отсчетом.

Обработка результатов. По величине погружения конуса устанавливают подвижность смеси как среднее арифметическое двух испытаний.

В тех случаях, когда погружение конуса отличается от заданного состав раствора корректируют, добавляя либо песок либо воду до тех пор, пока подвижность растворной смеси не будет равна заданной.

9.5 ОПРЕДЕЛЕНИЕ МАРКИ РАСТВОРА

Марку раствора определяют испытанием на сжатие кубов (3 шт) размером $70,7 \times 70,7 \times 70,7$ мм в возрасте, установленном стандартом на данный вид раствора.

Проведение испытаний. Образцы из растворной смеси подвижностью до 5 см изготавливают в формах со стальным дном. Форму заполняют раствором в два слоя. Уплотнение слоев производят 12 нажимами шпателя: 6 нажимов вдоль одной стороны и 6 - в перпендикулярном направлении. Образцы растворной смеси подвижностью 5 см и более изготавливают в формах без дна. Форму при этом устанавливают на керамический кирпич, покрытый влажной газетной бумагой. Формы заполняют растворной смесью в один прием и уплотняют 25 штыкованиями стального стержня по концентрической окружности от центра к краям.

Образцы раствора, предназначенного для эксплуатации в воздушно сухих условиях и приготовленные на воздушных вяжущих, твердеют на воздухе при температуре 20 ± 2 °С и относительной влажности воздуха 65 ± 10 %. Образцы раствора, приготовленные на гидравлических вяжущих, в течение первых 3 сут должны храниться в камере нормального твердения при относительной влажности воздуха 95...100 %. Дальнейшее твердение обусловлено условиями эксплуатации. Если это влажная среда то образцы хранятся в воде, если воздушная - в помещении при относительной влажности воздуха 65 ± 10 %.

Обработка результатов. За проектный возраст раствора, если иное не установлено в проектной документации, следует принимать, сут:

- для растворов, приготовленных без применения гидравлических вяжущих.....7 сут;
- для растворов с применением гидравлических вяжущих28 сут.

Предел прочности раствора на сжатие определяется по формуле:

$$R_p = \frac{P}{A}, \quad (62)$$

где P - разрушающая нагрузка, Н (кгс); A - площадь сечения образца, м^2 (см^2).

Если требуемая марка не достигнута, то делается корректировка состава.

Приборы, инструменты, материалы: весы технические по ГОСТ 16474, весы торговые по ГОСТ 16474, мерный сосуд объемом 0,5 л, коническая чаша для перемешивания растворной смеси, конусное ведро емкостью 3 л, стандартный конус СтройЦНИЛа для определения подвижности растворной смеси, формы размером $70,7 \times 70,7 \times 70,7$ мм или балочки размером $40 \times 40 \times 160$ мм, шпатель для уплотнения растворной смеси в формах, штыковка диаметром 10...12 мм, штангенциркуль по ГОСТ 166, гидравлический пресс по ГОСТ 8905-82, цемент, кварцевый песок, пластифицирующая добавка, вода.

Контрольные вопросы

1. Что представляет собой строительный раствор?
2. Как классифицируются строительные растворы по средней плотности, виду вяжущего и прочности на сжатие?
3. По каким показателям осуществляется выбор вида вяжущего для строительного раствора?
4. Перечислите основные показатели качества растворной смеси и раствора.
5. С какой целью вводят в строительные растворы неорганические и органические добавки?
6. Какие исходные данные должны быть известны перед определением состава смешанного строительного раствора?
7. Изложите последовательность подбора состава смешанного строительного раствора.
8. Опишите методику приготовления пробного замеса растворной смеси.
9. Как определяется подвижность растворной смеси?
10. Как производится определение прочности раствора и его марки?

Литература [1, 2, 3, 7, 8, 12].

ГЛАВА 10 ПРОЕКТИРОВАНИЕ СОСТАВА ТЯЖЕЛОГО (КОНСТРУКЦИОННОГО) БЕТОНА

Бетоном называют искусственный каменный материал, полученный в результате твердения рациональной по составу, тщательно перемешанной и уплотненной смеси из вяжущего вещества, воды и заполнителей. Также в состав бетонов вводят добавки, улучшающие свойства как смесей, так и затвердевших конгломератов.

Смесь компонентов бетона до начала ее затвердевания называют бетонной смесью.

Тяжелый (обычный) бетон содержит плотные заполнители (кварцевый песок, щебень или гравий из плотных каменных пород) и применяется в качестве конструкционного материала.

Пористость тяжелых бетонов не превышает 7 %.

Важнейшим показателем качества бетона является его прочность, выражающаяся классом или маркой. Класс бетона по прочности на сжатие - это гарантированная прочность его на сжатие с обеспеченностью 0,95. Соотношение между классами бетона и его марками по прочности на сжатие при нормативном коэффициенте вариации, равном 13,5 %, представлено в табл.10.1.

Таблица 10.1 - Соотношение между классами и марками тяжелого бетона

Класс бетона по прочности	Средняя прочность бетона, $R_{сж}$, кгс/см ²	Марка бетона по прочности	Класс бетона по прочности	Средняя прочность бетона, $R_{сж}$, кгс/см ²	Марка бетона по прочности
В 3,5	45,8	M50	В 21,5	294,5	M300
В 5	65,5	M75	В 25	327,4	M350
В 7,5	98,2	M100	В 26,5	359,9	M350
В 10	131,0	M150	В 30	392,9	M400
В 12,5	163,7	M150	В 35	458,4	M450
В 15	196,5	M200	В 45	589,4	M600
В 20	261,9	M250	В 50	654,8	M700

Проектирование состава бетона заключается в определении расхода исходных материалов (вяжущего, воды, мелкого и крупного заполнителей) на 1 м³ уплотненной бетонной смеси. От правильности проектирования состава бетона зависит его прочность, плотность, водонепроницаемость, теплопроводность и морозостойкость. Рациональным считается тот состав бетона, в котором расход вяжущего минимальный, а заполнителей - максимальный, при условии получения плотного бетона с заранее назначенными строительными свойствами. Состав бетонной смеси выражают в виде весового соотношения между цементом, песком и щебнем (гравием) с обязательным указанием водоцементного отношения и активности

цемента (1:Х:У по массе при В/Ц = n) или в виде расхода материалов на 1 м³ уложенной и уплотненной бетонной смеси, например:

цемента _____	280 кг
песка _____	700 кг
щебня _____	1250 кг
воды _____	170 кг
Итого: 2400 кг	

Различают номинальный (лабораторный) состав бетона, установленный для сухих материалов, и производственный (полевой) - для материалов в естественно-влажном состоянии. Лабораторный состав определяют расчетно-экспериментальным способом. Производственный состав уточняется непосредственно в условиях производства путем корректировки расхода заполнителей бетона на влажность.

Цель работы: Изучить расчетно-экспериментальный способ определения состава тяжелого бетона

10.1 СОСТАВ РАБОТЫ

Проектирование состава бетона включает следующие этапы:

- 1. Выбор материалов для бетона исходя из требований к нему, обусловленных особенностями службы и изготовления конструкций. Определение свойств сырьевых материалов.*
- 2. Определение предварительного состава бетона расчетно-экспериментальным способом.*
- 3. Корректировка состава бетона при получении требуемых значений удобоукладываемости смеси и класса (марки) бетона путем проведения пробных лабораторных замесов.*
- 4. Проведение окончательной корректировки состава в условиях производства с учетом колебаний в свойствах заполнителей или других факторов.*

10.1.1. Сырьевые материалы для тяжелого бетона

Для определения состава бетона предварительно определяют следующие данные: класс и плотность бетона, гранулометрический состав заполнителей, объем межзерновых пустот в заполнителях, прочность, влажность, среднюю и истинную плотность заполнителей, вид и марку цемента, его среднюю и истинную плотность, удобоукладываемость бетонной смеси, способ формования изделий из проектируемого бетона.

Для приготовления тяжелого бетона в качестве вяжущих материалов следует применять портландцемент и шлакопортландцемент, сульфатостойкий и пуццолановый цементы. Марку цемента следует

назначать в зависимости от требуемой прочности (марки или класса) бетона согласно данным табл. 10.2. Минимальный расход цемента для неармированных (бетонных) конструкций должен составлять не менее 200 кг на 1 м³ бетона, а для железобетонных конструкций - не менее 220 кг. Максимальный расход цемента в бетоне не должен превышать 600 кг на 1 м³.

Таблица 10.2 - Марка цемента в зависимости от заданного класса бетона

Класс (марка) бетона	B7,5 (100)	B10 (150)	B15 (200)	B25 (300)	B30 (400)	B40 (500)	B45 (600)
Марка цемента	300	400	400	400	500	600	600

При выборе щебня (гравия) для тяжелого бетона следует иметь в виду, что прочность щебня (в насыщенном водой состоянии) должна превышать прочность бетона в 2 раза, если его марка 300 и более, и в 1,5 раза для бетонов меньших марок. Максимально допустимая крупность щебня зависит от размера бетонируемой конструкции. Для достижения необходимой удобоукладываемости нельзя применять щебень крупнее ¼ части минимального размера сечения конструкции и больше минимального расстояния между стержнями арматуры. При изготовлении плит покрытий применяют щебень с максимальной крупностью зерен, составляющей до ½ толщины плиты. Крупность заполнителей в бетонных смесях, подаваемых по трубопроводам, должна быть не более ⅓ их диаметра. Плотность заполнителей для тяжелого бетона должна составлять 2000...2800 кг/м³.

В качестве мелкого заполнителя для тяжелого бетона следует применять природный песок и песок из отсевов дробления истинной плотностью 2000...2800 кг/м³. Для бетона наиболее пригоден крупный и средний песок по модулю крупности ($M_k = 2...3,5$). Песок для бетонов марок 200 и выше должен иметь насыпную плотность не ниже 1550 кг/м³, в остальных случаях - не ниже 1400 кг/м³.

Вода для приготовления бетонных смесей должна содержать ограниченное количество органических веществ, не содержать окрашивающих примесей, нефтепродуктов, масел, жиров.

10.1.2 Расчет ориентировочного состава бетона

Для определения состава тяжелого бетона существует ряд расчетно-экспериментальных методов. Наибольшее распространение получил метод абсолютных объемов, согласно которому, во-первых, сумма объемов всех компонентов в 1 м³ бетонной смеси составляет 1 м³, т.е.

$$\frac{Ц}{\rho_{ц}} + \frac{П}{\rho_n} + \frac{Щ}{\rho_{щ}} + B = 1$$

где Ц, В, П, Щ - расходы цемента, воды, песка и щебня на 1 м³ бетонной смеси, кг;

$\rho_{ц}, \rho_{п}, \rho_{щ}$ - истинные плотности цемента, песка и щебня, кг/м³.

И, во-вторых, цементно-песчаный раствор расходуется на заполнение объема межзерновых пустот крупного заполнителя с некоторой раздвижкой его зерен. Это условие характеризует следующее уравнение:

$$\frac{Ц}{\rho_{ц}} + \frac{П}{\rho_{п}} + B = \frac{Щ}{\rho_{щн}} \cdot V_n \cdot K_p$$

где $\rho_{щн}$ - насыпная плотность щебня, кг/м³ ;

V_n - объем межзерновых пустот щебня (в долях единицы);

K_p - коэффициент раздвижки зерен крупного заполнителя (коэффициент избытка раствора).

Кроме того, в расчете используется формула закона прочности бетона:

$$R_{б28} = A \cdot R_{ц} (Ц/B - 0,5)$$

где $R_{б28}$ - прочность бетона при сжатии, кгс/см²;

$R_{ц}$ - активность (или марка) цемента, кгс/см²;

A - коэффициент, зависящий от качества заполнителей, принимаемый по табл. 10.3.

Таблица 10.3 - Значение коэффициента качества заполнителей бетона

Качество заполнителей	A
Высокое	0,65
Рядовое (среднее)	0,60
Пониженного качества (гравий вместо щебня, мелкий песок)	0,55

Расчет состава бетона по методу абсолютных объемов производится в следующей последовательности:

1. Определяют водоцементное отношение ($B/Ц$), исходя из требуемой прочности бетона ($R_{б28}$), по формуле

$$B/Ц = \frac{AR_{ц}}{R_{б} + 0,5AR_{ц}}$$

2. В зависимости от принятой подвижности (или жесткости) бетонной смеси, наибольшего размера зерен крупного заполнителя и его вида определяют ориентировочный расход воды (табл. 10.4).

Таблица 10.4 - Ориентировочный расход воды на 1 м³ бетонной смеси

Удобоукладываемость бетонной смеси		Расход воды, л/м ³ , при крупности, мм					
		гравия			щебня		
осадка конуса, см	жесткость, с	10	20	40	10	20	40
0	150...200	145	130	120	155	145	130
0	90...120	150	135	125	160	150	135

Продолжение таблицы 10.4

Удобоукладываемость бетонной смеси		Расход воды, л/м ³ , при крупности, мм					
		гравия			щебня		
0	60...80	160	145	130	170	160	145
0	30...50	165	150	135	175	165	150
0	20...30	175	160	140	185	175	155
0	15...20	180	165	145	195	180	160
2...2,5	-	185	170	150	200	185	165
3...4	-	190	175	155	205	190	170
5	-	195	180	160	210	195	175
7	-	200	185	170	215	200	180
8	-	210	195	175	220	205	185
10...12	-	220	205	185	230	215	195

3. Вычисляют расход цемента на 1 м³ бетонной смеси по формуле

$$Ц = \frac{B}{B/Ц}, \text{ кг}$$

где B - расход воды на 1 м³ бетонной смеси, л;
 $B/Ц$ - водоцементное отношение, доли.

4. Расход щебня (гравия) и песка в кг на 1 м³ бетонной смеси вычисляют по формулам

$$Щ = \frac{1}{\frac{1}{\rho_{щ}} + \frac{V_{щ} \cdot K_p}{\rho_{щн}}}, \text{ кг}$$

$$П = \left[1 - \left(\frac{Ц}{\rho_c} + \frac{B}{\rho_v} + \frac{Щ}{\rho_{щ}} \right) \right] \rho_n, \text{ кг}$$

где $Ц$, B , $Щ$, $П$ - расход цемента, воды, щебня и песка на 1 м³ бетонной смеси, кг;

$V_{щ}$ - объем межзерновых пустот щебня (в долях единицы);

K_p - коэффициент раздвижки зерен крупного заполнителя;

$\rho_{щ}$, ρ_n - истинная плотность щебня и песка, кг/м³;

$\rho_{щн}$ - насыпная плотность щебня, кг/м³.

Значение коэффициента раздвижки зерен для умеренно жестких бетонных смесей принимается 1,15...1,2, а для жестких бетонных смесей - 1,0...1,1. Для подвижных бетонных смесей значения зависят от расхода цемента и принимаются согласно данным табл.10.5.

Таблица 10.5 - Значение коэффициента раздвижки зерен заполнителя для подвижных смесей

Расход цемента на 1 м ³ бетонной смеси, кг	Значения K_p	
	Бетон на гравии	Бетон на щебне
250	1,34	1,30
300	1,42	1,36
350	1,48	1,42
400	1,52	1,47

5. Записывают состав бетона в частях по массе путем деления расхода каждого компонента смеси на расход цемента:

$$Ц : П : Щ = \frac{Ц}{Ц} : \frac{П}{Ц} : \frac{Щ}{Ц}$$

где $Ц, Д, П$ - соответственно расходы цемента, песка и щебня в бетоне.

10.2 ПОДБОР УДОБОУКЛАДЫВАЕМОСТИ БЕТОННОЙ СМЕСИ И МАРКИ БЕТОНА С ПОМОЩЬЮ ОПЫТНЫХ ЗАМЕСОВ

Для производства работ и обеспечения высокого качества бетона в конструкции или изделиях необходимо, чтобы бетонная смесь имела удобоукладываемость (консистенцию), соответствующую условиям ее укладки. Удобоукладываемость бетонной смеси оценивают показателем подвижности или жесткости. При проектировании состава бетона удобоукладываемость смеси назначают в зависимости от вида и способа формирования изделия согласно данным табл. 10.6.

Таблица 10.6 - Удобоукладываемость бетонной смеси в зависимости от способа формирования

Вид конструкции и способ уплотнения	Подвижность, см	Жесткость, с
Массивные армированные конструкции, плиты, балки, колонны, изготавливаемые с наружным или внутренним вибрированием	3...6	-
Монолитные, густоармированные железобетонные конструкции при сложных условиях вибрирования	10...18 и более	-
Вид конструкции и способ уплотнения	Подвижность, см	Жесткость, с
Перекрытия и стеновые панели, формируемые на виброплощадке; подготовка под фундаменты, полы и основания дорог наружным вибрированием	1...3	5...10

Проведение испытаний. После выполнения расчета готовится пробный замес объемом 10 л из соответствующего количества компонентов.

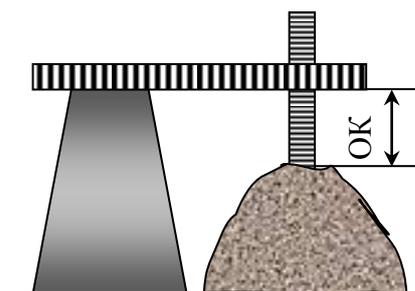
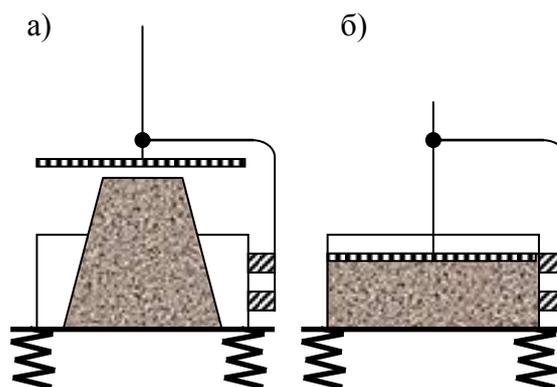


Рисунок 10.7 -
Определение подвижности
бетонной смеси



а - до вибрации;
б - после вибрации

Рисунок 10.8 - Определение жесткости
бетонной смеси:

Смесь тщательно перемешивают сначала в сухом состоянии, а затем вместе с расчетным количеством воды в течение 5 мин.

Затем определяют удобоукладываемость смеси.

Подвижные смеси оседают под действием собственной массы.

Подвижность смеси определяют с помощью стандартного конуса (рис. 10.7) по величине осадки конуса (ОК) следующим образом. Конус заполняют бетонной смесью в три слоя одинаковой высоты с 25 штыкованиями каждого слоя. После заполнения стального конуса его вертикально снимают и ставят рядом с бетонным конусом, который оседает и расплывется. С помощью двух линеек определяют величину осадки конуса в сантиметрах, которая и является характеристикой подвижности смеси.

Жесткие бетонные смеси при снятия конуса не оседают. Поэтому для их уплотнения требуется значительное механическое воздействие – вибрация, прессование, вибропрессование.

Жесткость смеси тоже определяют с помощью стандартного конуса (рис. 10.8) по времени виброуплотнения смеси следующим образом. Конус помещают в стальной цилиндр, установленный на вибростоле, заполняют бетонной смесью и уплотняют так же, как при определении подвижности смеси. Затем снимают стальной конус (рис. 10.8 а) включают вибрацию и одновременно секундомер. Когда смесь перераспределится и уплотнится в цилиндре (рис. 10.8 б) секундомер выключают. Полученное время в секундах и является показателем жесткости смеси.

Если удобоукладываемость (подвижность или жесткость) смеси окажется не равной заданной, то в смесь небольшими порциями добавляют пропорционально либо цемент и воду, либо щебень и песок и повторяют опыт до получения требуемой удобоукладываемости.

Получив бетонную смесь заданной подвижности, из нее изготавливают образцы-кубы (3 шт.) с размерами $15 \times 15 \times 15$ см, которые должны находиться в камере нормального твердения при температуре 20°C и относительной влажности воздуха 95...100 %. В возрасте 28 сут образцы испытывают на сжатие и по табл. 41 устанавливают класс и марку бетона. Если нужная марка не достигнута, то делается корректировка состава.

После определения фактического расхода компонентов бетонной смеси рассчитывают коэффициент выхода бетона (β), равный объему бетонной смеси (1 м^3) в уплотненном состоянии, деленному на сумму объемов сухих составляющих, затраченных на ее приготовление, по формуле:

$$\beta = \frac{1000}{V_{ц} + V_{п} + V_{щ}}$$

где $V_{ц}$, $V_{п}$, $V_{щ}$ - объемы составляющих (цемента, песка, щебня), затраченных на приготовление 1 м^3 бетонной смеси, м^3 , определяемые по формулам

$$V_{ц} = \frac{Ц}{\rho_{цн}} ; \quad V_{п} = \frac{П}{\rho_{пн}} ; \quad V_{щ} = \frac{Щ}{\rho_{щн}}$$

где $Ц$, $П$, $Щ$ - расход сухих материалов на 1 м^3 бетонной смеси, кг;

$\rho_{цн}$, $\rho_{пн}$, $\rho_{щн}$ - насыпная плотность сухих (цемента, песка и щебня), $\text{кг}/\text{м}^3$.

Значение величины коэффициента выхода бетона обычно находится в пределах 0,55...0,75. Коэффициент выхода бетона характеризует степень уменьшения объема полученной бетонной смеси по сравнению с суммой объемов всех составляющих ее. Коэффициент выхода бетона используют при определении расхода составляющих бетона на один замес бетоносмесителя.

10.3 КОРРЕКТИРОВКА СОСТАВА БЕТОНА В ЗАВОДСКИХ УСЛОВИЯХ

При использовании в производственных условиях влажных заполнителей производят пересчет состава бетона с лабораторного на полевой (производственный) по формулам:

$$\begin{aligned} П_{пр} &= П_{ф}(1 + 0,01W_n) \\ Щ_{пр} &= Щ_{ф}(1 + 0,01W_{щ}) \\ B_{пр} &= B_{ф} - 0,01(П_{ф} \cdot W_n + Щ_{ф} \cdot W_{щ}) \end{aligned}$$

где $П_{ф}$, $Щ_{ф}$, $B_{ф}$ - фактический расход сухих (песка, щебня) и расход воды на приготовление 1 м^3 бетонной смеси, кг;

W_n , $W_{щ}$ - влажность песка и щебня, %.

10.4 НЕРАЗРУШАЮЩИЕ МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ ПРОЧНОСТИ БЕТОНА

Неразрушающие методы контроля прочности обеспечивают быструю и надежную оценку состояния материалов и конструкций, что очень важно для инженеров строительных специальностей, деятельность которых связана с технической эксплуатацией зданий и сооружений. Одним из главных направлений в области капитального строительства на современном этапе является реконструкция зданий и сооружений. Связанная с этим необходимость обследования технического состояния объектов реконструкции, исследование физико-механических характеристик строительных материалов непосредственно в зданиях и сооружениях требуют дополнительного совершенствования неразрушающих методов контроля. Действующими стандартами предусмотрен контроль прочности бетона в конструкциях без их разрушения на предприятиях строительной индустрии, что по сравнению с обычными механическими испытаниями позволяет быстро производить не только выборочные испытания, но и осуществлять сплошной контроль качества всей продукции.

В настоящее время существует очень много способов испытаний непосредственно в изделиях и конструкциях:

- испытание бетона в конструкциях методом местных разрушений (огнестрельный метод, испытание на отрыв);
- испытание бетона приборами механического действия (определение поверхностной твердости, испытание на упругий отскок и др.);
- электронно-акустические методы (ультразвуковая дефектоскопия, импульсные и резонансные приборы);
- рентгеновские и радиометрические методы (радиационная дефектоскопия, рентгеновские аппараты, изотопный метод);
- магнитные и электромагнитные методы испытаний.
- комплексные методы;
- статистические методы.

Неразрушающие методы контроля применяют для установления прочности бетона на сжатие, которая определяется как функция $R = f(x_i)$, где x_i – механическая или физическая характеристика бетона, полученная опытным путем.

Механические методы предусматривают определение прочности R по результатам измерения приборами механических характеристик x_i с использованием тарифовочных графиков и таблиц. Метод пластической деформации основан на зависимости между прочностью бетона и размерами отпечатков на бетонной поверхности, которые получают путем надавливания штампа под действием прессы (статическая нагрузка) или

под действием удара (динамическая нагрузка). Склерометры позволяют определить прочность по величине отскока при ударе о бетон. Физические методы основаны на зависимости прочности бетона от физических характеристик:

- ультразвуковые приборы основаны на измерении времени распространения ультразвука в бетоне и базы прозвучивания, по которым рассчитывают скорость ультразвуковой волны (V_{y3}) и $R = f(V_{y3})$.
- радиоизотопные приборы основаны на определении плотности (ρ_0) по интенсивности γ -излучения и по ранее установленным зависимостям $R = f(\rho_0)$.

При использовании приборов неразрушающего действия большое значение играет их тарирование. При тарировании образцы материала испытывают приборами неразрушающего контроля, а затем подвергают разрушению на гидравлическом прессе. На основе полученных результатов строят тарировочный график (или составляют таблицы) зависимости предела прочности при сжатии R от показаний тарированного прибора x_i : $R = f(x_i)$.

Каждый из неразрушающих методов дает сведения только о некоторых свойствах материалов, не может быть универсальным и полностью заменить механические испытания. В связи с этим наиболее полные и объективные результаты могут быть получены при комплексном использовании физических и механических методов контроля. Это позволяет определить структуру материала, его однородность, выявить дефекты в конструкции, получить сведения о физико-механических свойствах материалов. Использование статистических методов контроля прочности бетона расширяет наши представления о критериях качества материалов.

Определение прочности бетона методом ударного импульса.

Для определения прочности, твердости, выявления неоднородности структуры бетона используют электронный измеритель прочности бетона ИПС-МГ4 (рис.10.9).

Контроль прочности может производиться по результатам испытания контрольных образцов размером не менее 100x100x100 мм или по результатам определения прочности бетона в изделиях и конструкциях.

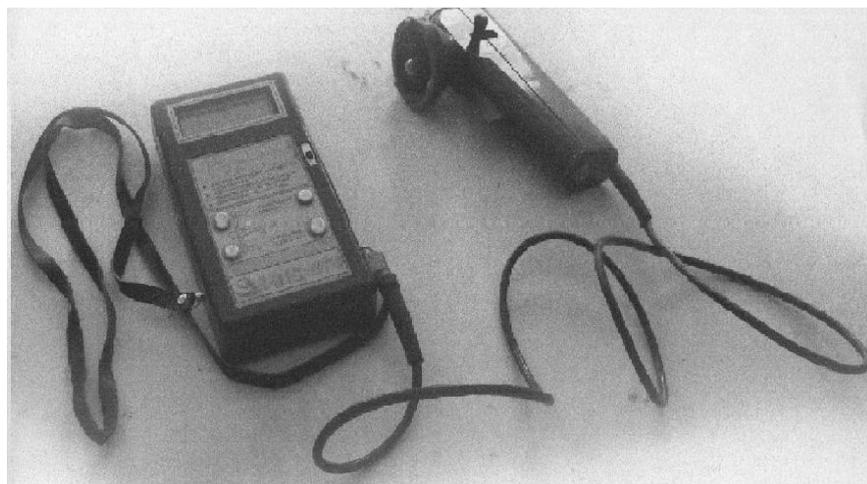


Рисунок 10.9 - Измеритель прочности бетона ИПС-МГ4.

Прибор обеспечивает определение прочности в диапазоне 3-100МПа с погрешностью $\pm 10\%$ при температурах $-10...+40^{\circ}\text{C}$, относительной влажности воздуха до 80%.

Принцип работы прибора основан на измерении параметра акустического импульса, возникающего на выходе склерометра при соударении бойка о поверхность контролируемого материала. Устройство прибора дано на рис.10.10.

Прибор выполнен в виде двух блоков:

- блок электронный;
- склерометр (преобразователь).

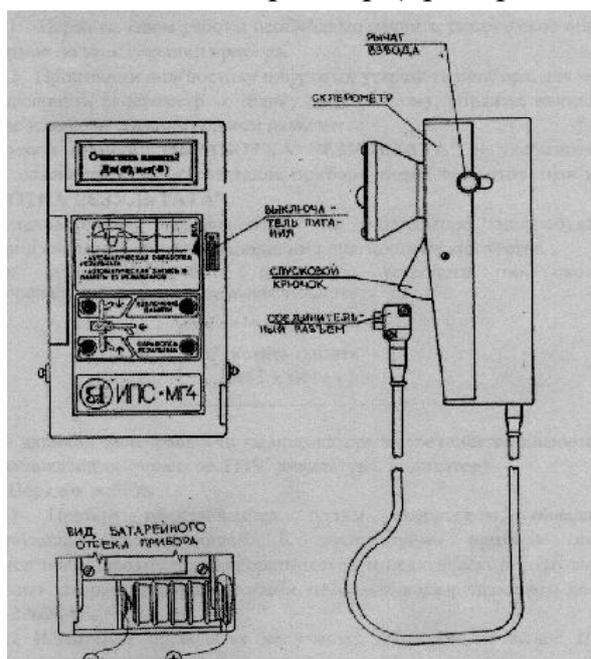


Рисунок 10.10 - Схема прибора ИПС-МГ4.

Испытания в лаборатории производятся на образцах-кубиках размером $100 \times 100 \times 100 \text{ мм}$ на боковых поверхностях (по направлению бетонирования). Образцы зажимаются в прессе с усилием $30 \pm 5 \text{ кН}$

(3000кгс). Расстояние между точками испытания должно быть не менее 15мм, а от края образца – не менее 50мм. Число испытаний на участке – не менее 10, поверхность на участке испытания должна быть гладкой. В случае необходимости используют зачистку поверхности образца абразивным камнем. Места нанесения удара необходимо выбирать по возможности между границами крупного заполнителя.

Порядок испытаний:

- подключают склерометр к электронному блоку и включают питание;
- располагают склерометр таким образом, чтобы усилие прикладывалось перпендикулярно к испытываемой поверхности. Склерометр должен опираться на три точки. Усилие прижатия должно быть таким, чтобы в момент нажатия на спусковой крючок и соударения бойка с бетонной поверхностью не происходило отрыва опорных точек под действием реактивных сил.
- нажатием спускового крючка приводят в действие склерометр, при этом полученный результат автоматически записывается в память прибора для дальнейшей обработки. Цикл измерений состоит из 10-15 замеров.
- после выполнения последующего замера автоматически производится обработка измерений, а на индикаторе дается конечный результат прочности бетона, МПа.
- при большом разбросе данных необходимо повторить испытания.

За окончательный результат принимают среднюю прочность бетона, определяемую как среднее арифметическое значений прочности испытываемых образцов.

Определение прочности бетона переносным прессом ВМ-П-2.0.

Для определения прочности бетона в конструкциях и контрольных образцах используют переносной пресс ВМ-П-2.0 с максимальным усилием на штоке 50кН. Прибор реализует метод отрыва со скалыванием, основанный на зависимости усилия вырыва фрагмента бетона от прочности на сжатии. Прибор обеспечивает определение прочности в диапазоне 10-50МПа (классы бетона В10-В50) с погрешностью измерения $\pm 2\%$. Наибольшая крупность заполнителя в бетоне 40мм.

Порядок испытаний:

- в специально заготовленный шпур размерами 25×25мм закладывают анкерный элемент;
- устанавливают пресс на поверхность бетона с помощью реверсной приставки-опоры;

- прессом нагружают равномерно возрастающим усилием анкерный элемент до требуемой нагрузки или до отрыва;
- снимают показания прибора и определяют среднее арифметическое трех измерений.

Определение прочности бетона склерометром ОНИКС-2.5.

Склерометр ОНИКС-2.5 является универсальным измерителем прочности строительных материалов – бетона, кирпича, раствора, композитов и т.п. при технологическом контроле качества, обследовании зданий, сооружений и конструкций.



Рисунок 10.11 - Склерометр ОНИКС-2.5.

В приборе реализован двухпараметрический метод измерения (ударный импульс + отскок), повышающий достоверность результатов. Это позволяет в 1,5...2 раза сократить количество ударов серии, необходимой для получения заданной точности. Прибор состоит из двух основных блоков (рис. 10.11):

- электронный блок;
- датчик – склерометр.

Прибор предназначен для работы при температуре окружающей среды $-10...+40^{\circ}\text{C}$, при максимальной относительной влажности 90% и атмосферном давлении 86...106 кПа. Диапазон измерений прочности, МПа, 3...30; 5...100. Погрешность, % - 8. Программа компьютерной обработки позволяет обеспечить перенос результатов в компьютер, их

сохранение, просмотр, выборку из полученного массива, математическую и статическую обработку серии до 15 измерений, графическое изображение результатов.

Порядок работы:

Подсоединив датчик-склерометр к электронному блоку, производят взвод ударного механизма специальной кнопкой, после чего производят удар. Установка датчика в точку контроля производится одновременно со взводом ударника. Точки располагают на ровной чистой поверхности, расстояние между ними – не менее 15 мм, расстояние от края испытываемого образца или конструкции – не менее 50 мм. Серия состоит из 10...15 измерений.

Студенты выполняют эту работу в лаборатории на образцах с размерами 150x150x150 мм или непосредственно в конструкциях – при обследовании зданий и сооружений.

Статистический контроль прочности бетона.

Статистический контроль основан на закономерностях математической статистики и теории вероятности и позволяет оценить однородность бетона по прочности. Известно, что физико-механические свойства компонентов бетона, технологические и производственные показатели обладают изменчивостью своих параметров. Это ведет к разбросу значений показателей качества бетона. Постоянное наблюдение и своевременное обнаружение случайных и систематических причин, вызывающих отклонения от заданных параметров, позволяет повысить однородность бетона по прочности. Чем ближе частные результаты испытания образцов к среднему значению, тем выше однородность бетона по прочности, характеризуемая коэффициентом вариации. Стандартной характеристикой, которая гарантировала бы получение заданной прочности с учетом возможных ее колебаний, является класс бетона В (гарантированная обеспеченность 0.95).

Порядок проведения статистического контроля прочности бетона:

1. по результатам контрольных испытаний на прочность бетонных образцов, данной марки, твердевших в одинаковых условиях за определенный период времени, определяют среднее значение прочности \bar{R} ;

$$\bar{R} = \sum R/n,$$

где R – предел прочности отдельного образца;
n – число испытанных образцов;

2. определяют среднее квадратичное отклонение S частных результатов испытания бетона R от средней прочности \bar{R} по формуле:

$$S = \sqrt{\frac{\sum (R - \bar{R})^2}{n - 1}},$$

3. рассчитывают коэффициент вариации прочности бетона v , %, по формуле:

$$v = S / \bar{R},$$

общий коэффициент вариации v_0 определяют за анализируемый период продолжительностью 1-2 месяца и делают выводы об уровне технологии на предприятии:

- $v_0 > 20\%$ - неудовлетворительная однородность бетона, низкий уровень технологии;
- $v_0 = 7-10\%$ - хорошо налаженная технология;

4. определяют нормативную кубиковую прочность R^H по формуле:

$$R^H = M(1 - 1.64 \cdot v),$$

где M – проектная марка бетона;

v – коэффициент вариации.

Из этой формулы определяют марку:

$$M = \frac{R^H}{1 - 1.64 \cdot v},$$

5. с учетом однородности бетона определяют класс бетона B , МПа, т.е. прочность с обеспеченностью 0,95. Класс бетона можно определить по ГОСТ (табл. 8.1) или по соотношению $R=B/0.78$. Это соотношение между классом (B) и маркой бетона (R) применяют при $v_H=13,5\%$. v_H -нормативный коэффициент вариации прочности бетона, характеризующий технологию работ в строительстве как удовлетворительную. При проведении статистического контроля студенты получают результаты испытания бетона на сжатие (одной марки, одного состава, одинаковых условий твердения). Используют данные журналов заводов сборного железобетона, товарного бетона, журналов научных исследований и т.п. Считают среднюю прочность,

среднее квадратичное отклонение, коэффициент вариации и делают вывод об уровне технологического процесса на предприятии, достоверности проведенных научных исследований и т.д.

Контрольные вопросы

1. Что такое бетон?
2. Чем бетонная смесь отличается от бетона?
3. Что является важнейшей характеристикой бетона?
4. Какой состав бетона считается рациональным?
5. Чем различаются лабораторный и производственный составы бетона?
6. Из каких этапов состоит проектирование состава бетона?
7. Какие условия следует выполнить при расчете состава тяжелого бетона по методу абсолютных объемов?
8. Как определяют подвижность бетонной смеси?
9. Изложите методику определения жесткости бетонной смеси.
10. Изложите последовательность определения марки бетона.
11. Назовите основные методы неразрушающего контроля прочности бетона.
12. Назовите приборы механического действия для определения прочности бетона.
13. Какие вы знаете физические методы исследования бетона.
14. В чем заключается статистический метод контроля прочности бетона?
15. Что такое «однородность бетона по прочности», и каким показателем она характеризуется?
16. Что такое марка и класс бетона.

Литература [1, 2, 3, 4, 8, 10, 11, 12, 13, 14].

Глава 11 ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

11.1 ТЕРМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

В последние годы в связи с резким развитием химии синтетических материалов возрос интерес к методам термического анализа, которые позволили получить разностороннюю информацию о широком комплексе свойств различных материалов.

В исследовательской практике, а также для контроля технологических процессов методы термического анализа (табл. 11.1) применяют самостоятельно или в сочетании с другими наиболее эффективными для конкретных целей физико-химическими методами анализа.

Таблица 11.1 - методы термического анализа

Вид анализа	Физический параметр, изменяющийся в зависимости от температуры	Используемый прибор
Термический анализ	Энтальпия	Калориметры, аппараты для ДТА
Дифференциальный термический	Разность температур между образцом и эталоном	Аппараты для ДТА
Производный дифференциальный термический	Первая производная от разности температур	Аппараты для ДТА
Термогравиметрический	Масса	Термовесы
Дифференциальный термогравиметрический	Первая производная от разности температур	Термовесы или дифференциальные термовесы
Дифференциальная сканирующая калориметрия	Теплота, подводимая к образцу	Дифференциальный калориметр
Изменение удельной теплоемкости	Удельная теплоемкость	Дифференциальный калориметр
Динамическая отражательная спектроскопия	Отражение образца	Спектрорефлектометры
Термолюминесцентный	Эмиссия света	Термолюминесцентные аппараты
Термооптический	Оптические константы	Световой микроскоп с нагревом
Дилатометрический (термомеханический)	Линейные размеры или объем	Дилатометр

Электропроводность	Электрическое сопротивление	Мост сопротивления
Высокотемпературная рентгенография	Межплоскостные расстояния	Рентгеновский рефрактометр с нагревом
Термометрическое титрование	Концентрация вещества	Термометрический титрометр
Газовольюмометрия	Объем газа	Газовый волюмометр
Дифференциальная газовольюмометрия	Скорость газовой выделения	Дифференциальный газовый волюмометр

Почти во всех современных термоаналитических приборах предусмотрен узел дифференциального термического анализа (ДТА), позволяющий качественно и количественно определить изменение характеристической энтальпии (теплосодержания) вещества.

При физических и химических процессах превращения вещества энергия в виде теплоты может поглощаться или выделяться из него.

Регистрация изменения теплосодержания вещества осуществляется с помощью «простой» термопары. Но вследствие того, что отклонения, появляющиеся на кривой «температура — время» незначительны, Н. С. Курнаковым была предложена дифференциальная термопара. На дифференциальной кривой при этом фиксируются те же изменения теплосодержания, но в виде более глубоких пиков, т. е. чувствительность метода резко повысилась

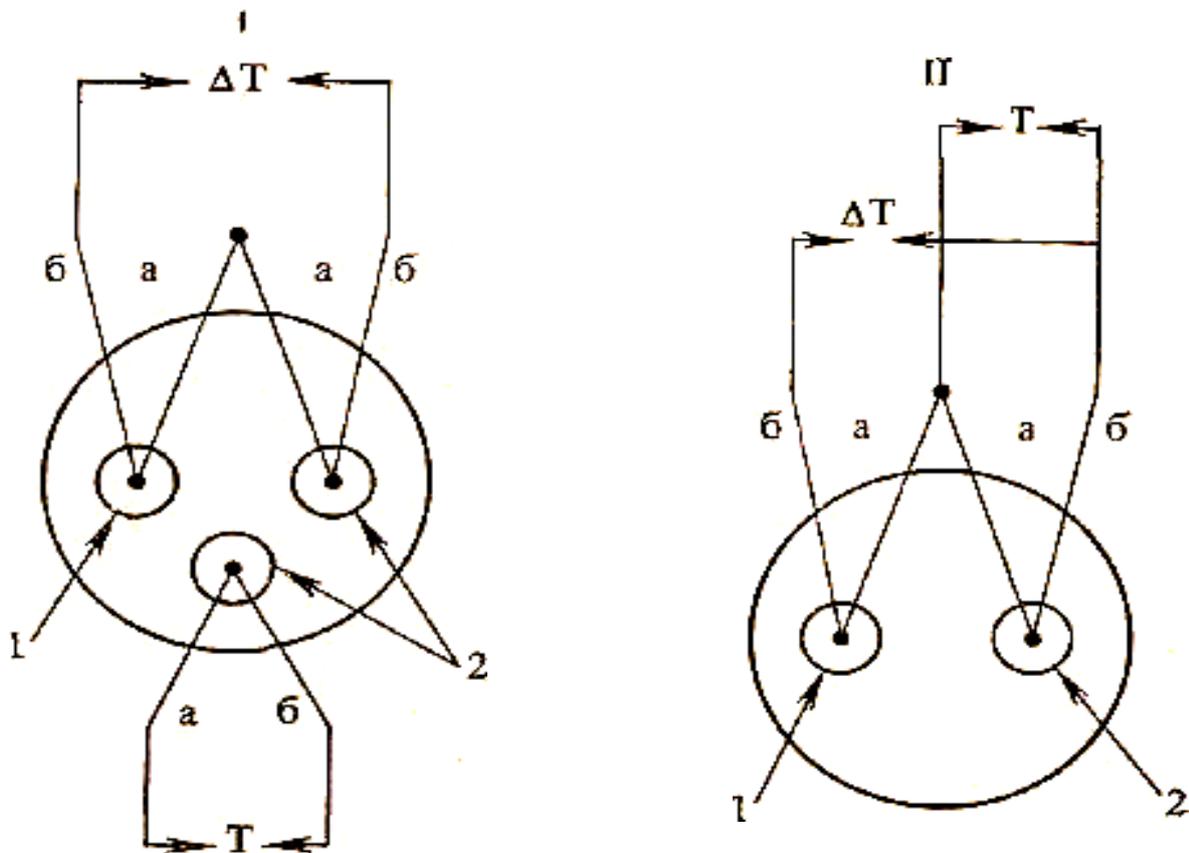
В этом методе одним и тем же способом нагревают исследуемое вещество и эталон, который не должен претерпевать никаких превращений.

Изменение температуры обеих проб измеряется, и их разность регистрируется в виде функции температуры.

Дифференциальная термопара состоит из двух термопар, которые соединены одноименными концами проволоки и подключены к прибору, фиксирующему изменение в цепи электродвижущей силы, образующейся при нагревании спаев термопар.

Один спай такой комбинированной термопары помещают в исследуемое вещество, а другой — в инертное.

На рис. 11.2 приведены различные схемы дифференциальной термопары.



I — с отдельной термопарой для замера температуры (T) инертного вещества (эталона); II — одна из ветвей дифференциальной термопары, используется для замера температуры (T) эталона; 1 — образец; 2 — инертное вещество

Рисунок 11.2 - Схема дифференциальной термопары:

При одинаковой температуре горячих спаев в термопарах возникает электродвижущая сила, которая взаимно компенсируется в дифференциальной термопаре, не вызывая отклонения стрелки гальванометра или каретки потенциометра. Если горячие спаи имеют различную температуру, то в цепи возникает некомпенсированный термоток. По мере начала процесса в анализируемом веществе температура повышается или понижается по сравнению с эталонным.

На дифференциальной кривой появляется температурный пик. Термограмма (рис. 11.3) имеет на дифференциальной кривой один эндотермический эффект, который начинается в точке A , давая пик AB с минимумом в точке B , и один экзотермический эффект (5). Конец одного из физико-химических процессов, начавшихся в точке A , находится на кривой BB в точке D .



1 — кривая повышения температуры (Т);
 2 — дифференциальная кривая; 3 — нулевая линия; 4 — эндотермический эффект;

5 — экзотермический эффект

Рисунок 11.3 – Термограмма

В точке В (рис. 11.3) температуры образца и эталона одинаковы, а поэтому разность между ними равна нулю. Тот или иной физико-химический процесс обычно характеризуется соответствующим температурным максимумом или минимумом. Принято, что при эндотермических процессах дифференциальная кривая отклоняется от нулевой линии вниз, а при экзотермических — вверх.

Амплитуда отклонения от нулевой линии отражает разницу температур исследуемого и эталонного образцов, являясь показателем интенсивности термического процесса.

Полиморфные превращения энантиотропного характера сопровождаются эндотермическим эффектом, а монотропного, т. е. переходом неустойчивой при данной температуре модификации в устойчивую, - экзотермическим эффектом.

Термические эффекты характеризуются площадью, которая прямо пропорциональна тепловому эффекту превращения и обратно пропорциональна коэффициенту теплопроводности образца; амплитудой; температурами начала термического эффекта, его максимума и конца.

Термические эффекты обуславливаются физическими и химическими превращениями (табл. 11.2). Возникающие в результате химических

превращений эффекты в большинстве своем сопровождаются изменением массы вещества.

Форма пиков определяется скоростью нагревания (при медленном нагревании пики получаются округлые и широкие, при быстром — острые); количеством используемого материала (при малом количестве пики имеют заостренную форму).

Таблица 11.2 – Физические и химические превращения термических эффектов

<i>Физический</i>		
Абсорбция	–	+
Адсорбция	–	+
Полиморфное превращение	+	+
Укрупнение кристаллов	–	+
Десорбция	+	–
Плавление	+	–
Переход из аморфного состояния в кристаллическое (расстекловывание)	–	+
Сублимация	+	–
Испарение	+	–
<i>Химический</i>		
Хемосорбция	–	+
Реакция разложения	+	–
Дегидратация	+	–
Десольватация	+	–
Окисление в среде газа	–	+
Реакции окисления, сопровождающиеся уменьшением молекул	+	+
Реакции окисления и восстановления	+	+
Восстановление в среде газа	+	+
Реакция в твердой фазе	+	+
Реакция соединения и взаимодействия (обмена)	–	+
Изомеризация	–	+

Наиболее широко распространен метод нагревания исследуемого вещества при постоянной скорости повышения температуры.

Термический анализ можно также проводить путем внесения исследуемого вещества в разогретую до определенной температуры печь.

Кривые охлаждения могут быть получены быстрым охлаждением нагретого вещества на воздухе или в пространстве с постоянной температурой; медленным охлаждением при равномерном снижении силы тока; охлаждением образца с постоянной разностью температур между стенками печи и образцом.

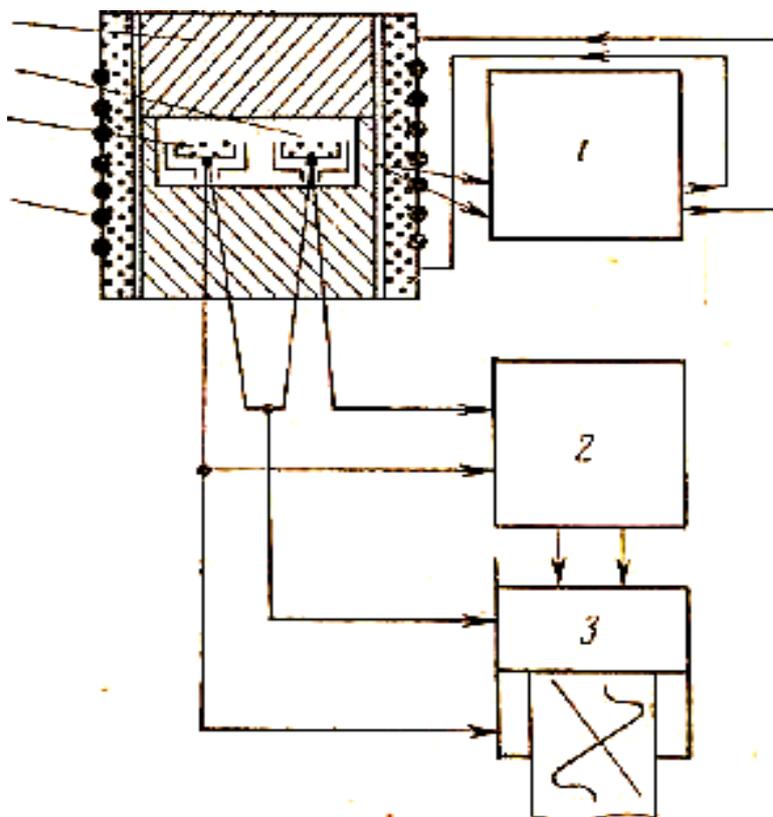
Аппаратура для ДТА и техника его проведения

Основными узлами установок для ДТА служат держатели образцов (блоки и тигли), термодпары, нагревательные печи, терморегуляторы, усилители электродвижущей силы и регистрирующие приборы. Принципиальная схема установки для ДТА приведена на рис. 11.4.

Держатели образцов. Материал для изготовления держателей образцов (блоки и тигли) определяется видом исследуемых материалов.

Для изготовления держателей образцов используют различные материалы — глинозем, кварц, цирконий, бериллий, графит, никель, платину, серебро, медь, бронзу, нержавеющую сталь.

При исследовании вязких веществ применяют блоки из нержавеющей стали, керамические и кварцевые, а тигли — платиновые, кварцевые, керамические и др.



1 – программный регулятор температуры; 2 – усилитель ЭДМ; 3 – самописец «Т» и «ДТА»; 4 – нагреватель; 5 – эталонный образец; 6 – образец; 7 – крышка.

Рисунок 11.4 Схема установки для ДТА:

Нагревательные печи. Равномерность нагревания анализируемого образца при проведении термического анализа — один из основных факторов, определяющих качество термограмм.

Применяемые для термоанализа печи выполнены в основном по одной схеме: металлический кожух с изоляцией, внутри которого находится нагревательный элемент.

В зависимости от требуемой конечной температуры анализа нагревательные элементы для печей сопротивления могут быть изготовлены из нихрома — до 1000°C, хромеля — до 1100, молибдена — до 1200, тантала — до 1330, платины — до 1400, глобара — до 1500, платины с 10 или 20% родия — до 1500, силита — до 1500, родия — до 1800, электрографита — до 2000, вольфрама — до 2800°C.

Наряду с этим используют так называемые каскадные печи — печи с двойным обогревом. Например, нихромовая и платиновая спирали, уложенные в одной печи.

В качестве нагревателей в печах используют инфракрасные нагреватели, высокочастотные индукторы и даже сфокусированное солнечное излучение.

Для быстрого подъема температуры применяют инфракрасные отражательные печи, в которых источником теплоты служит вольфрамовая нить, помещенная в вакуумную трубку из кварцевого стекла.

Эта трубка помещается в одной фокусной точке позолоченного эллипсоидного зеркала, а в другой фокусной точке собираются лучи от инфракрасной лампы. В этой же точке помещается исследуемый образец, температура которого контролируется термопарой, связанной с программным регулятором подъема температуры.

Преимущество такой печи заключается в малой теплоемкости и возможности линейного повышения температуры со скоростью 80 — 160°C/мин. Описанная печь изготовлена из алюминия и охлаждается водой со скоростью от 500 до 1000°C/мин.

В ряде случаев термический анализ проводят при отрицательных температурах. Охлаждающим агентом в такой системе является в основном жидкий азот, пропускаемый по змеевику, уложенному в блоке. За счет испарения азота охлаждается блок, в который помещен анализируемый образец. Скорость протекания жидкого азота регулируют, а давление в системе контролируют манометром.

Имеются печи, в которых предусмотрена непрерывная подача различных газов, обеспечивающих окислительную (кислород), нейтральную (аргон, азот, гелий) или восстановительную (водород) среду.

При этом в печи может быть создано желаемое парциальное давление газа. Термоанализ при повышенных давлениях дает наибольший эффект при исследовании веществ, диссоциирующих с образованием газообразного продукта.

Вещества, способные к окислению в процессе нагревания на воздухе, на кривой ДТА имеют интенсивный экзотермический пик. Процесс окисления, таким образом, маскирует эффекты, отражающие истинные превращения в веществе. При проведении ДТА в вакууме или в среде инертного газа такое явление устраняется. Применение вакуума позволяет получить на термограмме эффекты большей интенсивности, чем на воздухе, что повышает точность анализа. Однако в отличие от кривых, фиксируемых при атмосферном давлении, базисные кривые в условиях вакуума менее линейны. Эндотермические реакции, сопровождающиеся выделением газовой фазы, протекают в вакууме при более низких температурах, чем на воздухе.

Использование инертных газов, вольфрамовых нагревателей и вольфрам-ренийевых термопар позволило создать аппарат ВДТА высокотемпературного дифференциального термического (анализа) для решения задач ДТА до 2500°C.

Терморегуляторы. Регулирование нагрева печей в процессе термоанализа осуществляется автоматическими ползунковыми реостатами, автотрансформаторами и потенциал-регуляторами. Совершенствование процесса нагрева печи достигается за счет применения программного регулирования с помощью управляемой термопары, помещенной в нагревательное пространство.

В качестве прибора, регулирующего подачу тока на печь, используют контактный гальванометр или потенциометр, а также управляемую дифференциальную термопару, спаи которой помещены у внутренней и наружной стенок футеровки печи.

Задавая определенный градиент между спаями, можно осуществлять нагрев с желаемой скоростью.

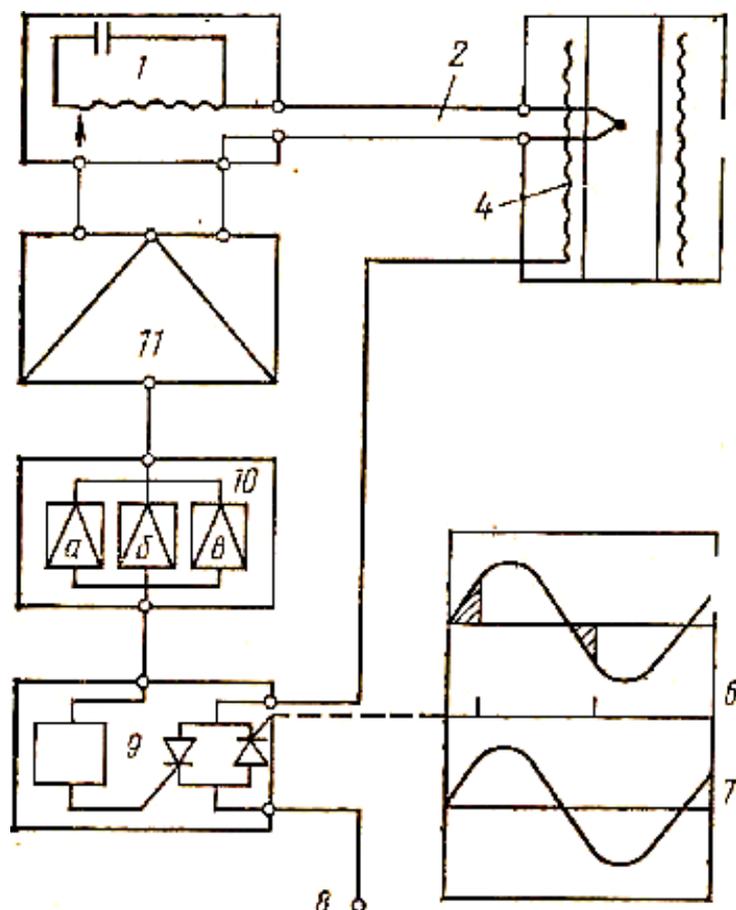
В последнее время используют программные регуляторы температуры различных типов. Схема одного из таких прецизионных регуляторов блочно-модульного типа приведена на рис. 5.

Данный регулятор, позволяющий получать 300 видов программирования режима нагрева с точностью до $\pm 0,2^\circ\text{C}$, состоит из блока программирования, усилителя, блоков пропорционально-интегрально-дифференциального регулирования и блока с кремниевыми управляемыми диодами.

Термопары. В процессе проведения термоанализа термопары не должны химически взаимодействовать ни с исследуемым веществом, ни с продуктами его разложения. Изменение электродвижущей силы термопары по мере повышения температуры в исследуемом диапазоне должно иметь прямолинейный характер, что и определяет температурные области ее применения.

Так, например, для температур ниже нуля может быть использована железоконстантановая термопара, медьконстантановая – от 185 до 370,

хромель-алюмелевая – до 1200, платина-платинородиевая – до 1400°С. Для изготовления термопар, работающих при температурах свыше 1400°С, рекомендуется использовать вольфрам, молибден, рений, тантал, ниобий и их сплавы.



1 — цепь программирования с потенциометром; 2 — термопара; 3 — печь; 4 — нагреватель; 5 — ток вывода; 6 — импульс триггера; 7 — напряжение

Рисунок 11.5 - Схема программного регулятора температуры

Величины электродвижущей силы различных термопар, в зависимости от температуры используемые для градуировки термопар.

Толщина термопарной проволоки должна быть минимальной, что снижает ее теплопроводность и теплоемкость.

При возможном химическом взаимодействии термопары с исследуемым веществом рабочая часть проволоки изолируется оболочкой, например, из ванадия, нитрида циркония или вольфрама.

Регистрирующие приборы. Используемые для регистрации результатов термоанализа системы должны иметь пишущий механизм с минимальной инерционностью.

- Регистрация термограмм осуществляется как фоторегистрирующими приборами (пирометр Курнакова различных моделей, дериватограф), так и

осциллографический (установка для высокотемпературного дифференциального термического анализа — ВДТА).

Указанные методы регистрации имеют ряд недостатков — низкая точность измерений, большая инерционность записывающих механизмов и большой объем работ, связанных с обработкой термограмм и расчетом тепловых и фазовых характеристик. Чувствительность термоанализа ограничена возможностью фотозаписи, а при использовании осциллографов — их механической системой.

С помощью аппаратуры серийного производства этот метод можно реализовать в термографическом эксперименте. Например, в качестве измерительных приборов могут быть использованы цифровые вольтметры с чувствительностью от 1 до 10 мкВ и нижним пределом измерений 0,1 или 0,2 В, а регистратором может служить цифropечатающий механизм, ленточный перфоратор или цифровой магнитофон. Перфолента или магнитная лента с записанной на них термограммой может быть непосредственно введена в ЭВМ для проведения расчетов. Такая система позволяет регистрировать показания простой и дифференциальной термопар с точностью до 0,10С с интервалом между отдельными точками измерения от нескольких секунд до десятых долей секунды. Цифровое преобразование сигналов и подключение к экспериментальной установке быстродействующей установки ЭВМ исключает инерционность аппаратуры регистрации и обеспечивает точность фиксирования на очень больших температурных изменений, происходящих за чрезвычайно короткий отрезок времени.

Такая система эффективно применяется с использованием машин „Минск-22», «Минск-32». Обработка данных одного термоанализа занимает несколько минут машинного времени.

В последнее время для общей обработки термографических данных была применена вычислительная техника, с помощью которой

разработан метод математического описания участка кривой ДТА, характеризующегося экстремальным отклонением от базисной линии, и расчет площади теплового эффекта. Экстремальный участок кривой ДТА описывается уравнением (1).

$$y = a + bx + \frac{a}{e^{n(M-x)} + e^{-n(M-x)}},$$

где M — значение x , отвечающее максимальному отклонению y от прямой линии;

a и b определяются способом среднеарифметических; n находится из видоизмененного уравнения гиперболического косинуса;

a вычисляется графически.

Площадь пика рассчитывается по величинам a , n и M :

$$S = \int_{x_1}^{x_2} \frac{adx}{e^{n(M-x)} + e^{-n(M-x)}},$$

где x_1 и x_2 — начало и конец отклонения от базисной линии.

После введения переменной $Z=(M-x)$ получается табличный интеграл.

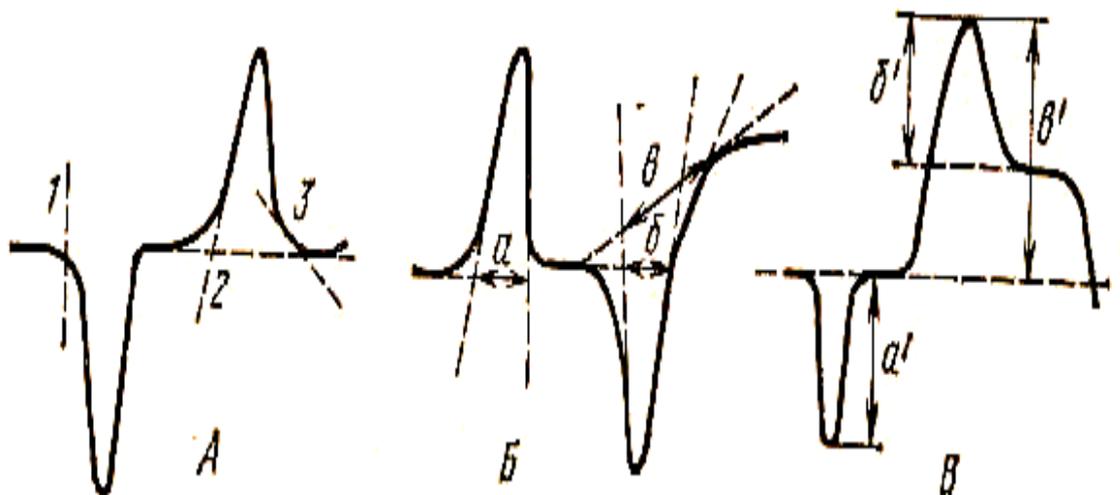


Рисунок 11.6 Определение температуры начала и конца пика (а), ширины пика (б), глубины пика (в)

Характеристические температуры определяются той температурой, по которой кривая отклоняется от базисной линии, давая эндо- или экзотермический пик.

Определение характеристик термических эффектов

В зависимости от формы пика существуют различные методы определения температуры его начала и конца. При резких перегибах кривой температура находится по точке перегиба 1 (рис. 11.6), при плавном перегибе кривой ДТА начало или конец эффекта устанавливаются пересечением прямой ветви пика с базисной линией (в точке 2) или по точке касания прямой, проведенной к базисной линии под углом 45° (точка 3).

Ширина пика — расстояние между его началом и концом. Если начало и конец пика находятся на уровне базисной линии, то ширина пика соответствует расстоянию между точками пересечения прямых ветвей пика с базисной линией (расстояние a , рис. б).

Если же начало или конец пика расположен выше или ниже базисной линии, то ширина пика равна расстоянию между точками пересечения прямой ветви кривой ДТА с базисной линией (отрезок b) или расстоянию

между точками пересечения прямой ветви кривой ДТА с линией, проведенной из точки касания кривой пика с базисной линией (отрезок v).

Величина глубины пика необходима при количественной оценке термограммы. Острый пик прямо пропорционален количеству теплоты, выделившейся или поглощенной при реакции.

Глубина пика равна расстоянию от наивысшей точки его до базисной линии. В случае отсутствия базисной линии глубина пика соответствует расстоянию a' (рис. 11.6). При наличии у основания пика базисной линии глубина устанавливается двойко — расстоянием b' и v' (рис. 11.6).

Вычисление площади пика, так же как и определение его глубины необходимо при количественном термоанализе. В зависимости от формы кривой ДТА площадь пика находится графически так, чтобы наиболее точно была установлена величина экзо- или эндотермического эффекта.

Факторы, влияющие на результаты ДТА, и подготовка образцов к термическому анализу. Различие в методике подготовки анализируемого вещества и техника проведения эксперимента обуславливают существенную разницу в результатах термоанализа одного и того же вещества.

При подготовке образца к анализу могут быть допущены различия в методах сушки, количестве анализируемого вещества и его разбавлении инертным материалом, в размере частиц и степени их кристалличности, плотности укладки образца в тигель, теплопроводности и теплоемкости образца, увеличении или уменьшении объема образца при нагревании, разновидности инертного материала.

Техника проведения термоанализа также может отличаться вследствие неодинаковости конструкции держателей образца (блоки и тигли), печей, термопар (уменьшения размеров), скорости нагрева, чувствительности регистрирующей системы.

В зависимости от вида материала образцы для термоанализа могут быть подготовлены различными способами. Во всех случаях для получения воспроизводимых результатов анализируемый материал должен быть однородным. Вследствие большого колебания влажности в атмосфере не следует брать для термического анализа глинистые вещества в воздушно-сухом состоянии. Выдерживание глин в среде над насыщенными растворами солей обеспечивает их постоянную влажность.

Насыщенный раствор азотнокислого кальция $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ при 18°C обеспечивает относительную влажность среды, равную 55%, а при 30°C — 47%. Лучшие результаты делает азотнокислый магний $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, насыщенный раствор которого при 18°C создает приблизительно ту же влажность, что и $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (55%), а при 30°C она понижается только до 51,5%.

Практикой установлено, что при анализе глин целесообразно прессованные образцы предварительно выдерживать под вакуумом над

насыщенным раствором азотнокислого кальция в течение минимум 4 суток.

Предварительная выдержка глинистых образцов обеспечивает, кроме того, четко выраженный первый эндотермический эффект, характеризующий адсорбционные свойства материала.

С целью уменьшения количества примесей в глинах, нивелирующих тепловые эффекты, необходимо тем или иным путем выделить фракцию размером менее 1 мкм.

Характер термограмм искажают органические вещества, представляющие собой обуглившиеся растительные остатки и битуминозные вещества, которые присутствуют даже в самых мелких фракциях глинистых пород. Окисление органического вещества сопровождается экзотермическим эффектом в широком диапазоне температур, маскируя собой термические эффекты глинистого материала.

Для анализа гидратированных вяжущих материалов образцы обычно готовят измельчением в ступке 1—2 г исследуемого вещества, остаточную влажность из которого удаляют путем обработки его под вакуумом, создаваемым водоструйным насосом, последовательно этанолом и серным эфиром.

Обезвоженный порошок просеивают через сито 10 тыс. отв/см². Из порошка отбирают навеску 0,3—0,5 г и помещают в платиновый, корундовый или какой-либо иной тигель. При этом навеска исследуемого порошка, а также степень уплотнения его и эталонного материала должны быть одинаковы для всей серии опытов.

Наиболее сложным оказывается подобрать метод подготовки образца для ДТА различных полимеров. Если при термическом анализе минеральных веществ по обычной методике готовят порошкообразные образцы, то из большинства полимерных материалов такие образцы получить трудно. Поэтому для каждого вида полимерных материалов применяют свой метод подготовки пробы.

Для анализа жидкостей препараты готовят путем предварительной засыпки в тигель прокаленного глинозема при последующем введении в тигель порции (0,15—0,2 см³) исследуемой жидкости, а затем вновь слоя глинозема.

Величина навески. При термическом анализе используют образцы массой от 50—300 мг до 10—12 г. Величину взятой для анализа навески определяют тепловым эффектом реакций, протекающих при нагревании вещества.

Для глинистых материалов при скорости нагревания 5—10°С/мин величина навески должна составлять от 0,3 до 2 г, а при скорости нагревания 50—60°С/мин четкие кривые получаются при навеске 0,1 г.

Большая по сравнению с эталоном навеска или значительная теплоемкость исследуемого вещества вызывает отклонение

дифференциальной кривой к оси абсцисс, в то время как большая теплопроводность испытуемого образца по сравнению с эталоном или малая по сравнению с эталоном навеска образца вызывает отклонение дифференциальной кривой в противоположном от оси абсцисс направлении.

Уменьшение навески исследуемого образца дает следующие преимущества; повышает разрешающую способность метода; способствует равномерному распределению температурного поля в образце, а отсюда резко снижается время фазовых превращений; уменьшается влияние на результаты анализа парциального давления газа, выделяющегося из образца в процессе его нагревания. Использование малых навесок, кроме того, весьма ценно в случаях анализа образцов, получаемых в макроколичествах.

С точки зрения теплопередачи наилучшей формой образца является шарообразная, которая практически может быть заменена цилиндрической с высотой образца, равной его диаметру. В связи с совершенствованием конструкции приборов (главным образом вследствие применения прецизионных установок с регистрирующей электронной аппаратурой, позволяющей, в частности, при ДТА фиксировать разность температур около $0,005^{\circ}\text{C}$) величина навески снижена до нескольких миллиграммов.

Размер частиц, степень их кристалличности и плотность упаковки. Размер частиц существенным образом влияет на температуру пика и его площадь. Так, например, при изучении частиц, размер которых меняется от 200 до 2 мкм, температура пика снижается почти на 100°C .

ДТА различных фракций каолина показал, что интенсивность пика, связанного с удалением сорбированной воды, возрастает по мере снижения размера частиц, в то же время уменьшается интенсивность эндотермического пика при 600°C и экзотермического пика при 980°C при одновременном смещении их в сторону низких температур.

Для реакций, связанных с инверсионным превращением, размер частиц не оказывает существенного влияния.

Увеличение тонкости помола частиц в ряде случаев сопровождается появлением новых эффектов и исчезновением эффектов обычных, свойственных данному веществу. Такое явление обусловлено различной степенью нарушения кристаллической решетки вещества во время его помола.

Анализируемые частицы по возможности должны быть близки по размеру, а плотность упаковки их в тигель однородна.

На характер кривых ДТА существенное влияние оказывает степень кристалличности анализируемого вещества. Так, слабокристаллический каолинит дает широкий, но небольшой эндотермический эффект в интервале $100\text{—}200^{\circ}\text{C}$, в то время как у каолинитов с высокой степенью кристалличности этого эффекта не наблюдается.

Для веществ с низкой степенью кристалличности (гидроксиды железа) отмечается смещение термических эффектов в сторону низких температур.

Различная степень уплотнения исследуемого и эталонного веществ приводит к тому, что в процессе нагревания теплопроводность их будет различной, в результате чего дифференциальная кривая отклонится от своего базисного положения.

Влияние различной степени уплотнения исследуемого и эталонного веществ на характер дифференциальной кривой наиболее резко сказывается при низких температурах, т. е. в начале процесса нагревания образцов.

Теплопроводность и теплоемкость. Коэффициенты температуропроводности образца и инертного вещества всегда между собой отличаются, в результате чего наблюдается отклонение дифференциальной кривой от базисной линии. Даже если образец перед анализом имел те же самые термические характеристики, что и инертное вещество, то в процессе нагревания происходит изменение их вызывая, в свою очередь, отклонение кривой ДТА от базисной линии.

Таким образом, практически почти невозможно устранить факторы, вызывающие отклонение дифференциальной кривой в ту или другую сторону от базисной линии.

Одним из основных методов, частично исключаящих такое отклонение, является достаточно большое разбавление исследуемого вещества эталонным материалом. Однако очень большое разбавление резко снижает интенсивность термических эффектов, а порой полностью маскирует их.

Усадка и вспучивание образцов. В процессе термоанализа многие вещества претерпевают усадку или вспучивание, а иногда последовательно и то и другое. Изменение размеров образца вызывает изменение его тепловых характеристик, поэтому происходит отклонение дифференциальной кривой от базисной линии. При больших усадках образца образуется зазор между стенкой тигля и образцом, что вызывает появление на кривой ДТА так называемого ложного эффекта. В ряде случаев термоанализ сопровождается выделением из образца газовой фазы, которая, вспучивая его, также способствует значительному отклонению кривой ДТА от базисного положения.

Частичное устранение усадочных явлений и вспучивания образца в процессе термоанализа возможно разбавлением исследуемого вещества инертным материалом (например, глиноземом).

Скорость нагревания. Для получения воспроизводимых результатов скорость нагревания должна быть постоянной во всем исследуемом интервале температур.

Установлено, что эндотермический эффект дегидратации каолинита и экзотермический эффект его фазового превращения по мере повышения

скорости нагревания от 10 до 50°С/мин смещаются сторону высоких температур:

Температура	10	20	30	40	50
Каолинит :					
дегидратация	549±6	570±7	580±7	587±7	597±4
фазовое превращение.....	1015±2	1025±2	1034±1	1041±3	1044±3

При медленной скорости нагревания на кривой ДТА фиксируются широкие пики, смещенные в сторону низких температур.

Образцы с незначительной величиной энергии фазового превращения при термическом анализе дают асимметричные пики, т. е. с постепенным достижением максимума и относительно быстрым возвращением к базисной линии.

Исследование полимеров методом ДТА показало, что при увеличении скорости нагревания от 1 до 10°С/мин температурные максимумы эффектов кристаллизации и разложения значительно возрастают, в то время как максимумы эффектов, отвечающих стеклованию и плавлению, смещаются в сторону высоких температур незначительно.

Для быстропротекающих превращений, а также превращений, сопровождаемых потерями массы, температура начала превращения в зависимости от скорости нагревания изменяется незначительно. При медленном нагревании термические эффекты характеризуются максимальной площадью и максимум эффекта отмечается при низких температурах.

Между скоростью нагревания и величиной навески установлена зависимость $t = km$, где t — продолжительность записи при нагреве от комнатной температуры до 1000°С; m — навеска конечного продукта, мг; k — константа, равная 0,3.

В соответствии с этой зависимостью при регистрации термограммы за 15 мин, т. е. при скорости нагревания, равной 67°С/мин, масса навески должна составлять 50 мг.

При высоких скоростях нагревания, в частности минералов и горных пород, требуется особая тщательность проведения эксперимента.

Обычно в практике термоанализа глин и глинистых минералов при навеске от 0,2 до 0,5 г скорость нагревания составляет 10±1°С/мин. Анализ различных видов гидратированных вяжущих веществ целесообразно проводить со скоростью нагревания от 7 до 15°С/мин при навеске, от 0,2 до 0,5 г.

Среда в печи. Среда в печи (нейтральная, окислительная или восстановительная) оказывает существенное влияние на характер кривых ДТА, которые сопровождаются изменением массы исследуемого вещества.

Начало и продолжительность реакций дегидратации зависят от парциального давления паров воды. Разложение карбонатов определяется

парциальным давлением CO_2 и O_2 в печи, обуславливающим окислительные реакции.

В термоанализе веществ, склонных в процессе нагревания окисляться, необходимо соблюдать однородную степень окисления. При исследовании карбонатных пород пространство печи обычно заполняется инертным газом, препятствующим реакции окисления, которая способствует возникновению достаточно длительного и сильного экзотермического эффекта, накладывающегося на другие термические реакции в образце. Требуемая среда в пространстве печи создается за счет нагнетания в нее соответствующего газа.

При проведении ДТА в условиях изменяющихся параметров (температуры, давления и газовой среды печи) необходимо их точно контролировать, так как они влияют на характер кривой ДТА.

Присутствие органических веществ в тонкой фракции глин или почв затрудняет идентификацию содержащихся в них минералов из-за экзотермического эффекта. Химическая обработка таких глин соответствующими растворителями или частичное окисление различными окислителями не обеспечивает полного удаления органических веществ. Эта проблема может быть разрешена созданием в печи нейтральной атмосферы. Для этого в печь подают азот, аргон и другие инертные газы, которые предотвращают окисление органических веществ, вызывая их пиролиз или испарение. В зависимости от конструкции печи расход газа изменяется в широких пределах.

В дополнение к использованию инертных газов, предотвращающих окисление органических веществ, ДТА карбонатсодержащих веществ может быть улучшен введением в атмосферу печи CO_2 .

В начале реакции концентрация CO_2 в среде, окружающей CaCO_3 , незначительна. По мере увеличения диссоциации CaCO_3 концентрация CO_2 возрастает. Если в печи создается давление CO_2 , равное ≈ 105 Па, то процесс диссоциации CaCO_3 не начнется до тех пор, пока температура не достигнет 925°C , после чего процесс диссоциации протекает быстро.

При анализе вещества возможно наличие термоэффектов в близких между собой температурных интервалах, что затрудняет идентификацию этих эффектов. Некоторое улучшение записи кривой ДТА в этих случаях можно достичь снижением скорости нагревания и уменьшением массы образца. Для устранения побочных эффектов, свойственных окислению, рекомендуется проведение ДТА в защитной атмосфере (N_2 или CO_2), а для идентификации эффектов дегидратации — проведение ДТА в парах воды.

Эталонные вещества. Термоинертные в исследуемом температурном интервале вещества, часто называемые эталонными, в идеальном случае должны иметь такие же величины удельной теплоемкости, теплопроводности и температуропроводности, как и исследуемый образец. Однако практически это почти невозможно. Поэтому для того чтобы

тепловые характеристики образца и эталона были близки, последний разбавляют каким-либо другим термоинертным веществом, не реагирующим с основным эталонным веществом.

Обычно при анализе неметаллических веществ в качестве эталонного вещества используют прокаленные при 1300°C $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ и MgO , а для низкотемпературных анализов — NaCl и KCl .

Размер частиц инертного вещества должен быть таким же, как и исследуемого вещества. В ряде случаев в качестве эталонного используют термически активное вещество (так называемый «бидифференциальный» термоанализ) с известной характеристикой. Например, чистый необожженный каолинит, который имеет такие же термические характеристики, как и исследуемый образец, может быть использован в качестве эталонного вещества при ДТА каолинитовых глин. Результаты этого метода показывают тепловую разницу между двумя материалами, повышая тем самым чувствительность прибора.

При неправильном подборе инертного материала теплопроводность его будет отличаться от теплопроводности исследуемого вещества, в результате чего дифференциальная кривая будет отклоняться от нулевой линии вверх или вниз.

Градуировка термопар. Градуировка термопар с целью определения температур и теплот реакций проводится по веществам с точно определенными константами. Для этого необходимо записать кривые нагревания ряда веществ, температуры фазовых превращений которых сравнительно равномерно расположены по всему исследуемому интервалу температур. При градуировке термопар чаще всего применяют вещества, эффекты фазовых превращений (Ф), плавления (П), разложения (Р) которых имеют четкие горизонтальные отрезки кривых простой записи.

Кроме того, для градуировки термопар в инертное вещество (эталон) подмешивают небольшое количество кварца, что позволяет на каждой кривой ДТА получать эффект с известной температурой (инверсионное превращение β - в α -кварц при 573°C).

Иногда в эталонный тигель послойно засыпают два или три различных градуировочных вещества, отделяя их друг от друга слоем инертного материала.

Для эталонирования всей температурной шкалы используют также сразу несколько эталонных веществ (например, AgI и Ag_2SO_4 или NH_4NO_3 и AgNO_3), помещаемых либо в один, либо сразу в оба тигля. Во всех случаях в исследуемом температурном интервале не должно иметь место взаимодействие глинозема с эталонным веществом.

Некоторые вещества, используемые при эталонировании температурной шкалы, могут быть применены при определении теплоты реакции термографическим методом. Однако для получения сравнительно больших площадей пиков здесь требуется значительно большее

количество эталонного вещества. При эталонировании кривых ДТА для определения теплоты реакций рекомендуется использовать следующие вещества: *m*-, *o*-динитробензол или бензойную кислоту в диапазоне температур от 25 до 150°C; AgNO₃ и AgCl в интервале 150—500°C; NaCl и Ag в интервале 500—1000°C.

Для определения теплоты реакции устанавливают шкалу, выраженную в джоулях на массу бумаги, пропорциональную площади пика термической реакции, выраженной в джоулях на данную площадь. С этой целью вырезают площадь, соответствующую пику, и взвешивают бумагу.

Рекомендуется использовать прозрачную, однородную по плотности миллиметровую бумагу. Кроме того, для определения теплоты реакции по кривой ДТА площади соответствующих пиков измеряют нанесенной на кальку сеткой и получают величину площади пика, которую сопоставляют с площадью пика эталонного вещества. Эталонное вещество должно иметь близкий к исследуемому веществу коэффициент теплопроводности, а эффект в обоих веществах должен быть в одном температурном интервале.

При проведении ДТА необходимо предусматривать следующее:

Термопары должны по возможности чаще градуироваться, используя при этом в качестве эталона стандартную термопару или вещество с известными температурами превращений.

Спаи холодных концов термопар необходимо помещать в условия с постоянной температурой — в термос со льдом или термостат при постоянной температуре.

Горячие спаи термопар должны находиться или в веществе, или хорошо с ним контактировать.

Использовать термопары с максимальной чувствительностью, не взаимодействующие в процессе нагревания с анализируемым веществом.

Во избежание коррозии атмосфера в печи (воздух, инертный газ и др.) не должна взаимодействовать с термопарой.

Скорость нагревания образца должна быть такой, чтобы можно было зафиксировать максимальное число термоэффектов.

Для расшифровки термограмм и подтверждения данных ДТА применяют комплекс методов физико-химического анализа: микроскопический, рентгеновский, химический, дилатометрический, термогравиметрический и др.

Рентгеновский анализ используют для определения фазового состава вещества перед термическим эффектом и после него. При этом вещество нагревают до температуры, отвечающей началу эффекта, и подвергают рентгенофазовому анализу, после чего нагревают до более высокой температуры, отвечающей концу фазового превращения, и вновь снимают рентгенограмму.

Для идентификации термоэффектов применяют также оптическую и электронную микроскопию. При изучении фазовых превращений в керамических, вязущих и металлических материалах для идентификации термоэффектов большую информацию дает дилатометрический анализ, позволяющий установить изменение линейных размеров образца до термоэффекта и после него.

Кроме указанных методов применяют методы определения изменения физических свойств материала в период термических превращений (изменение удельной массы, пористости, электропроводности, магнитных свойств и т. д.).

11.1.1 Качественный термографический фазовый анализ

Качественный фазовый анализ основан на том, что большинство тепловых эффектов, протекающих в веществе, остается неизменным независимо от того, находится взятое вещество в чистом виде или же в смеси с другими веществами, если только вещества, входящие в данную смесь, не вступают в химическое взаимодействие.

Тепловые эффекты плавления и кипения не могут быть использованы для идентификации того или иного вещества в смеси, так как они зависят от наличия примесей. При нагревании смеси двух веществ, обладающих не совпадающих по температуре термическими эффектами, могут быть определены термографически. Для того, чтобы по термограммам определив состав смесей различных веществ, необходимо предварительно знать характер термограмм индивидуальных веществ.

Совпадение температур некоторых эффектов для ряда минералов, имеющих по несколько эффектов, не вызывает опасений, так как другие фазовые превращения позволяют эти минералы идентифицировать. Для многих из них существуют термоэффекты, являющиеся наиболее типичными для них. Из прочих факторов, затрудняющих расшифровку фазового состава механических смесей минералов, следует отметить способность легко отдавать твердые растворы. При образовании твердых растворов температуры соответствующих тепловых эффектов смещаются, а иногда исчезают совсем.

Химическое взаимодействие веществ, входящих в состав механической смеси, приводит к значительному изменению характера термограмм, появлению новых эндо- и экзоэффектов и исчезновению эффектов, присущих отдельным минералам смеси. Химическое взаимодействие позволяет делать определенные выводы. Иногда полезно намеренно вводить некоторые вещества, которые реагировали бы с искомой фазой.

Природные объекты представляют собой смеси веществ, находящихся между собой в устойчивом равновесии, поэтому на термограммах различ-

ных природных смесей, даже очень сложных, экзотермические эффекты не наблюдаются. Ценным в этом методе является то, что аморфное или высокодисперсное состояние фаз не препятствует их определению термографическим методом.

В табл.11.3 приведены температуры термоэффектов некоторых минералов.

Таблица 11.3 - Термические эффекты некоторых минералов

Минерал	Формула	Температура эффекта, °С	Природа термоэффекта
Аноксит (группа каолина)	Содержит 63% SiO ₂	600-605 986 (экз.)	Дегидратация конституционной воды Перестройка решетки
Арагонит	CaCO ₃	~450 (энд.) 900	Монотропное превращение Диссоциация
Вермикулит (группа слюд)	-	120-170 270-300 860	Дегидратация -" Необратимое превращение
Галлуазит	Al ₂ O ₃ ·3SiO ₂ ·3H ₂ O	125-170 560-600 960(экз.)	Дегидратация -" Перестройка решетки
Гипс	CaSO ₄ ·2H ₂ O	110-120 170-190 360(экз.)	Дегидратация (15,8%) -" Перестройка решетки
Доломит	CaMg(CO ₃) ₂	730-740 900	Распад доломита и диссоциация MgCO ₃ (23,9%) Диссоциация CaCO ₃ (23,9%)
Кальцит	CaCO ₃	900	Диссоциация (44%)
Кварц	SiO ₂	575	Полиморфное превращение
Ксонолит	6CaO·6SiO ₂ ·H ₂ O	775-800 880	Дегидратация -"
Монтмориллонит	H ₂ Al ₂ Si ₄ O ₁₂ ·nH ₂ O	160-240 660-700 900	Потеря адсорбционной воды Потеря конституционной воды с последующим экзоэффектом
Мусковит	K ₂ O·Al ₂ O ₃ ·6SiO ₂ ·2H ₂ O	125 450-650 850-900	Потеря гигроскопичной воды Потеря конституционной воды Разрушение решетки
Нонтронит	(Fe,Al) ₂ (Si ₄ O ₁₀)(OH) ₂ ·nH ₂ O	300 515 752 (экз.) 940 (экз.)	Дегидратация -" Необратимые превращения

Продолжение таблицы 11.3

Минерал	Формула	Температура эффекта, °С	Природа термоэффекта
Пирофиллит	$Al_2O_3 \cdot 4SiO_2 \cdot H_2O$	710-800	Дегидратация (5% H_2O)
Тальк	$3MgO \cdot 4SiO_2 \cdot H_2O$	850-950	Дегидратация (5% H_2O)
Ларнит	$\beta\text{-}2CaO \cdot SiO_2$	700-720 1160 1440-1450	Полиморфные превращения: ($\beta \rightarrow \alpha'_L$) $\alpha'_L \rightarrow \alpha'_H$ $\alpha'_H \rightarrow \alpha$
Шеннонит	$\gamma\text{-}2CaO \cdot SiO_2$	780-830 1160 1440-1450	Полиморфные превращения: ($\gamma \rightarrow \alpha'_L$) $\alpha'_L \rightarrow \alpha'_H$ $\alpha'_H \rightarrow \alpha$
Трехкальциевый силикат	$3CaO \cdot SiO_2$	600-620 920-925 970-980 990-1000	Переходы триклинной (Т) формы): $T_I \rightarrow T_{II}$ $T_{II} \rightarrow T_{III}$ $T_{III} \rightarrow M_I$ (моноклинную форму I) $M_I \rightarrow M_{II}$
Алит	$54CaO \cdot 16SiO_2 \cdot Al_2O_3 \cdot MgO$	920-925 980-990 990-1000	Полиморфное превращение: "-" "-"
Риверсайдит	$5CaO \cdot 6SiO_2 \cdot 3H_2O$	800-850	Кристаллизация
Пломбиерит	$CaO \cdot SiO_2 \cdot 2H_2O$	90-120 220-240 800-900	Дегидратация "-" Кристаллизация
Твердый раствор	C-S-H(I) CSH(B) $0,8\text{-}1,5CaO \cdot SiO_2 \cdot 0,5\text{-}2,5H_2O$	20-500 830-860	Переход продукта обезвоживания и волластонит Дегидратация
Твердый раствор	C-S-H(II) CSH(B) $1,5\text{-}2,0CaO \cdot SiO_2 \cdot (1\text{-}4)H_2O$	120-150 300 600-700	Дегидратация "-" Переход структуры в волластонит
α – Гидрат двухкальцевого силиката	$2CaO \cdot SiO_2 \cdot H_2O$	420-440 480 600 и выше	Дегидратация Дегидратация Переход структуры в структуру неориентированного $\beta\text{-}C_2S$
Гиллебрандит	$2CaO \cdot SiO_2 \cdot H_2O$	540-600	Дегидратация
γ – Гидрат C_2S	$2CaO \cdot SiO_2 \cdot (0,26\text{-}1)H_2O$	727-800	Дегидратация
Гиролит	$2CaO \cdot 3SiO_2 \cdot 2H_2O$	140-150 700-780 820	Ступенчатая дегидратация: "-" "-" Кристаллизация $\alpha\text{-}CS$

Продолжение таблицы 11.3

Минерал	Формула	Температура эффекта, °С	Природа термоэффекта
Афвиллит	$3\text{CaO}\cdot 2\text{SiO}_2\cdot 3\text{H}_2\text{O}$	240 320 470 820	Дегидратация -" -" Образование C_3S_2 или $\beta\text{-C}_2\text{S}$
Окениит	$3\text{CaO}\cdot 6\text{SiO}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$	700-730	Дегидратация
Некойт	$3\text{CaO}\cdot 6\text{SiO}_2\cdot 8\text{H}_2\text{O}$	700-750 750-780	Дегидратация Кристаллизация продуктов гидратации
Фошагит	$4\text{CaO}\cdot 3\text{SiO}_2\cdot \text{H}_2\text{O}$	650-700	Дегидратация
Тоберморит 14Å	$5\text{CaO}\cdot 6\text{SiO}_2\cdot 9\text{H}_2\text{O}$	128 220-230 250-450 700 и выше	Дегидратация Переход в Тоберморит 11,3Å Переход в Тоберморит 9,3Å Переход в волластонит
Тоберморит 11,3Å	$5\text{CaO}\cdot 6\text{SiO}_2\cdot 5\text{H}_2\text{O}$	230-240 830-850	Дегидратация Переход структуры в структуру волластонита
Тоберморит 9,3Å	$5\text{CaO}\cdot 6\text{SiO}_2\cdot (0-2)\text{H}_2\text{O}$	800-850 (слабо выраженный эффект)	Переход в структуру волластонита
Тоберморитовый гель	$\text{CaO}/\text{SiO}_2 \geq 1,5$	120	Дегидратация
Гидрат трехкальциевого силиката	$6\text{CaO}\cdot 2\text{SiO}_2\cdot 3\text{H}_2\text{O}$	500-565 720	Ступенчатая дегидратация: -" -"
Деллаит	$6\text{CaO}\cdot 2\text{SiO}_2\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (фаза Y; $\text{C}_2\text{SH}(\text{D})$)	690 980	Дегидратация Образование неориентированного $\beta\text{-C}_2\text{S}$
Трускорит	$6\text{CaO}\cdot 10\text{SiO}_2\cdot 3\text{H}_2\text{O}$	600-700 800-850	Дегидратация Кристаллизация продукта дегидратации
Бассонит (полуводный гипс)	$\text{CaSO}_4\cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$	200-210	Дегидратация
Гидросульфферрит кальция (низкосульфатная форма)	$3\text{CaO}\cdot \text{Fe}_2\text{O}_3\cdot \text{CaSO}_4\cdot 12\text{H}_2\text{O}$	100-120 150 190-200 300-320	Ступенчатая дегидратация: -" -" -"
Гидросульфферрит кальция (высокосульфатная форма)	$3\text{CaO}\cdot \text{Fe}_2\text{O}_3\cdot 3\text{CaSO}_4\cdot 32\text{H}_2\text{O}$	170-190 300-330 750	Ступенчатая дегидратация: -" Образование твердого раствора с этрингитом
Портландит	$\text{Ca}(\text{OH})_2$	585	Дегидратация и переход в CaO

Окончание таблицы 11.3

Минерал	Формула	Температура эффекта, °С	Природа термоэффекта
Гидросульфоалюминат кальция (низкосульфатная форма)	$3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{CaSO}_4\cdot 12\text{H}_2\text{O}$	100-150 190-220 300-320 500(экз.) 800(энд.) слабый пик	Ступенчатая дегидратация: -" -"
Этtringит (высокосульфатная форма гидросульфоалюминат кальция)	$3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 3\text{CaSO}_4\cdot 32\text{H}_2\text{O}$	100-200 Максимум при 150	Ступенчатая дегидратация:

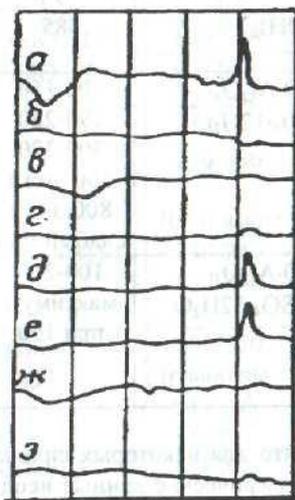
Следует отметить, что для некоторых силикатов и особенно гидросиликатов кальция термографические данные неоднозначны. Например, для гиллебрандита по одним данным дегидратация возникает при 540-560°C и отвечает удалению воды из β-гидрата, превращающегося в β-C₂S. По другим данным - при 540-630 или 540-600°C. Для гидросиликата кальция ксоонотлита по одним данным дегидратация протекает в интервале 775-800°C, по другим данным эффект дегидратации соответствует температурам 800, 880 и 775°C.

На кривой ДТА гидросиликата кальция $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ имеется отчетливый эндотермический эффект при 565°C. По другим данным на кривой ДТА этого гидросиликата кальция наблюдаются два эндотермических эффекта при 500°C и 720°C.

По одним данным на кривых ДТА для 3CaOSiO_2 , гидратированного в виде теста с В/Ц=0,32-0,95, наблюдаются эндоэффекты в интервалах: 100-200°C, 500-600°C и между 750-820°C. Первый эффект отвечает обезвоживанию C₃S, второй эффект - разложению Ca(OH)₂, а третий при 800°C - удалению химически связанной воды из CS·aq и C₂S·aq. По другим данным, первый эндотермический эффект на кривой ДТА наблюдается в интервале 490 и 500-540°C, а второй - 770°C и 820°C.

Разноречивые данные по термоэффектам силикатов и гидросиликатов кальция объясняются переменностью их химического состава, зависящего от условий их получения. Термоэффекты на термограммах многих гидросиликатов кальция выражены слабо. Это видно на рис. 11.7, особенно на термограммах ксоонотлита, тоберморита, твердых растворов C_{0,8}SH(B), CSH(B), C_{1,25}SH(B).

Слабо выраженные термоэффекты гидросиликатов кальция объясняются слабой степенью закристаллизованности и их переменным составом.



а - гиролит; б - ксонотлит; в - тоберморит; г - $C_{0,8}SH(B)$; д - $CSH(B)$;
е - $C_{1,25}SH(B)$; ж - C_2SH_2 ; з - тоберморит

Рисунок 11.7 - Термограммы гидросиликатов кальция

Термический анализ природных сырьевых материалов

Карбонатные породы. Диагностика карбонатных пород (известняков, доломитов, магнезита) имеет важное значение, так как их применяют в производстве вяжущих веществ, в технологии керамики, огнеупоров, стекла. При этом специфика каждой технологии предопределяет требования к сырьевым материалам. В частности, в производстве портландцемента нельзя использовать известняки с повышенным содержанием MgO . С помощью ДТА и ДТГ в известковых породах можно идентифицировать различные примеси. В качестве последних могут присутствовать доломит, магнезит, пириты и оксид железа. В табл. 11.4 приведены результаты исследований карбонатных материалов, применяемых в производстве природных и искусственных строительных материалов [18].

Таблица 11.4 - Основные термические эффекты карбонатных материалов

Минерал	Формула	Знак и температура эффекта, °C	Природа эффекта и продукты разложения
Кальцит	$CaCO_3$	(-) 860...1010	Диссоциация (44 % CO_2)
Арагонит	$CaCO_3$	(-) 440...450	Полиморфное превращение в кальцит
		(-) 860...1100	Диссоциация (44 % CO_2)
Магнезит	$MgCO_3$	(-) 540...710	Диссоциация (52,2 % CO_2)
Гидрокарбонат магния	$MgCO_3 \cdot 3H_2O$	(-) 170...210	Дегидратация $2H_2O$
		(-) 400...450	Дегидратация H_2O
		(-) 500...530	Диссоциация $MgCO_3$
		(+) 530...600	Кристаллизация аморфного MgO

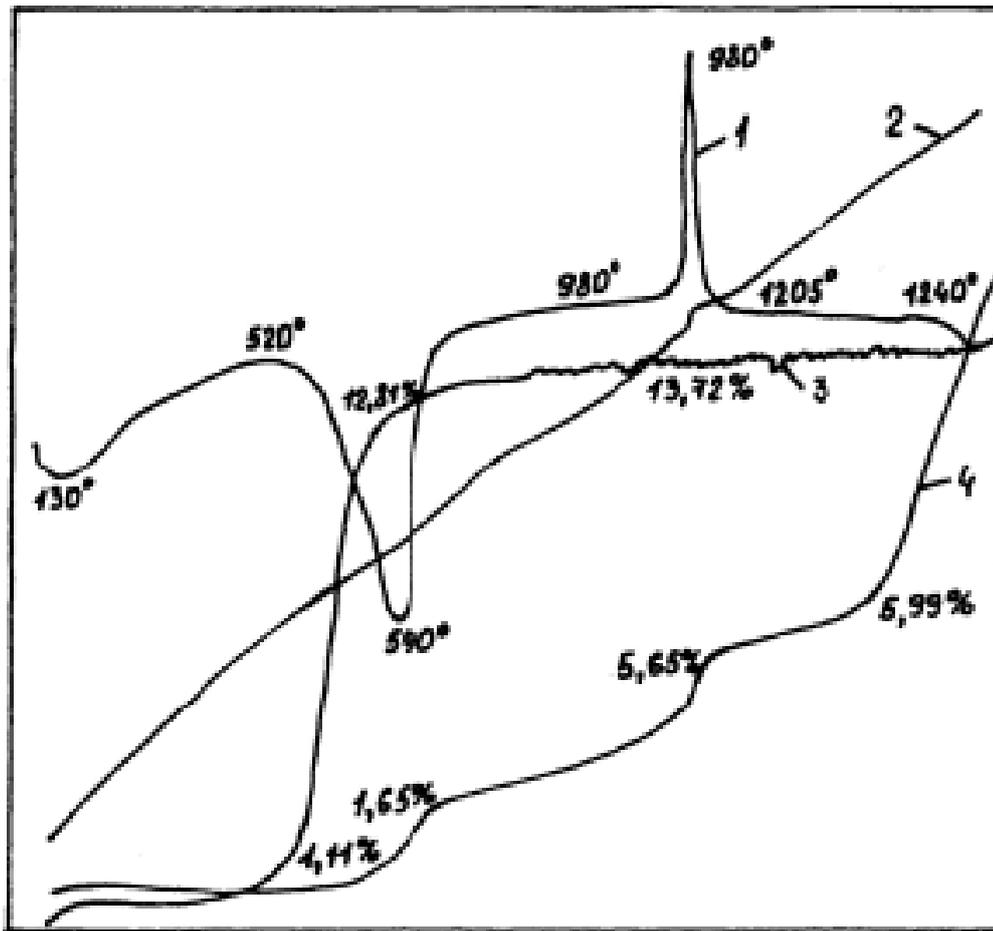
Окончание таблицы 11.4

Минерал	Формула	Знак и температура эффекта, °С	Природа эффекта и продукты разложения
Доломит	$\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$	(-) 600...780 (-) 830...940	Распад на CaCO_3 и MgCO_3 и диссоциация MgCO_3 (23,9 % CO_2) Диссоциация CaCO_3
Анкерит	$(\text{Mg, Fe})\text{CO}_3 \cdot \text{CaCO}_3$	(-) 730 (-) 810...830 (-) 900...930	Диссоциация MgCO_3 Диссоциация FeCO_3 и образование $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaCO}_3$ Диссоциация CaCO_3
Сидерит	FeCO_3	(-) 350...585 (+) 600 (+) 830	Диссоциация (38 % CO_2) Окисление FeO до Fe_2O_3
Стронцианит	SrCO_3	(-) 930...1200	Диссоциация
Витерит	BaCO_3	(-) 835 (-) 970...980 (-) 1200	Полиморфизм BaCO_3 Диссоциация
Родохрозит	MnCO_3	(-) 100...350	Потеря адсорбционной воды
		(-) 425...600	Диссоциация (38,4 % CO_2)
		(+) 730...800	Окисление MnO
		(-) 950	Восстановление до Mn_3O_4
		(-) 1175	Полиморфное превращение Mn_3O_4 из тетрагональной в кубическую форму
Железистый магнезит	$(\text{Mg, Fe})\text{CO}_3$	(-) 500...590 (+) 750	Диссоциация Окисление FeO до Fe_2O_3

Глинистые породы. Представляют собой смесь глинистой части и примесей. Глинистую часть составляет особая группа минералов – тонкозернистые водные алюмосиликаты, которые и определяют основные свойства глин: пластичность, связующую способность, чувствительность к сушке и обжигу, фазовый состав продуктов обжига, структуру керамического черепка. В то же время свойства глин определяют выбор способа приготовления керамической массы и формования изделий или способа производства цемента.

Результаты термографических исследований основных глинистых минералов представлены в табл. 11.5.

Изменения при нагревании каолинита (глинообразующего минерала с наиболее упорядоченной кристаллической решеткой) удобней всего проследить на комплексной термограмме нагрева глинистой породы – каолина (рис. 11.8).



1 – ДТА; 2 – Т; 3 – ТГ; 4 – кривая усадки

Рисунок 11.8 - Комплексная термограмма нагрева Глуховецкого каолина (по Г. Н. Воронкову):

Таблица 11.5 - Основные термические эффекты глинистых минералов

Минерал	Формула	Знак и температура эффекта, оС	Природа эффекта
Каолинит	$Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$	(-) 550...700	Дегидратация
		(+) 925...1000	Кристаллизация
		(+) 1150...1250	Кристаллизация муллита
Накрит		(+) 1320	Кристаллизация кристобалита
Галлуазит	$Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 4H_2O$	(-) 110...125	Удаление межслоевой воды
		(-) 540...560	Дегидратация
		(+) 925...1000	Кристаллизация
Монтмориллонит	$(Al, Mg)_2(OH)_2 \cdot (Si_4O_{10}) \cdot H_2O$	(-) 150...175	Удаление адсорбционной воды
		(-) 500...700	Дегидратация
		(-) 800...900	-
		(+) 915...1000	Кристаллизация

Окончание таблицы 11.5

Минерал	Формула	Знак и температура эффекта, оС	Природа эффекта
Бейделлит	$Al_2[Si_4O_{10}] \cdot (OH)_2 \cdot nH_2O$ или $Al_2O_3 \cdot 4SiO_2 \cdot H_2O \cdot nH_2O$	(-) 100...190	Удаление адсорбционной воды
		(-) 500...600	Дегидратация
		(-) 800...900	–
		(+) 900...925	Кристаллизация
Нонтронит	$m[Mg_3(Si_4O_{10}) \cdot (OH)_2] \cdot p(Fe, Al)_2 \times$ $\times [Si_4O_{10}] \cdot (OH)_2 \cdot nH_2O$	(-) 100...200	Удаление адсорбционной и цеолитной воды
		(-) 400...625	Дегидратация
		(+) 810...920	Кристаллизация
		(+) 925...1180	–
Монотермит	$0,2RO \cdot Al_2O_3 \cdot 3SiO_2 \cdot 1,5H_2O$	(-) 50...100	Удаление адсорбционной воды
		(-) 450...550	Дегидратация
		(+) 955...975	Кристаллизация
Хлорит	$Mg_5Al(AlSi_3O_{10}) \cdot (OH)_8$	(-) 570...640	Дегидратация
		(+) 810...840	Кристаллизация
Иллит	$K, Al_2[(Al, Si)_4O_{10}] \cdot (OH)_2 \cdot nH_2O$	(-) 100...170	Удаление адсорбционной воды
		(-) 500...650	Дегидратация
		(-) 840...900	Разрушение кристаллической решетки
		(+) 900...980	Кристаллизация

Положительные эффекты на дифференциально-термической кривой 1 свидетельствуют об экзотермии процесса, т.е. выделении теплоты в исследуемом образце и вследствие этого увеличении его температуры в сравнении с эталонным образцом. «Провалы», или отрицательные эффекты, соответствуют эндотермическим процессам, которые сопровождаются поглощением теплоты и, следовательно, понижением температуры образца в сравнении с эталонным.

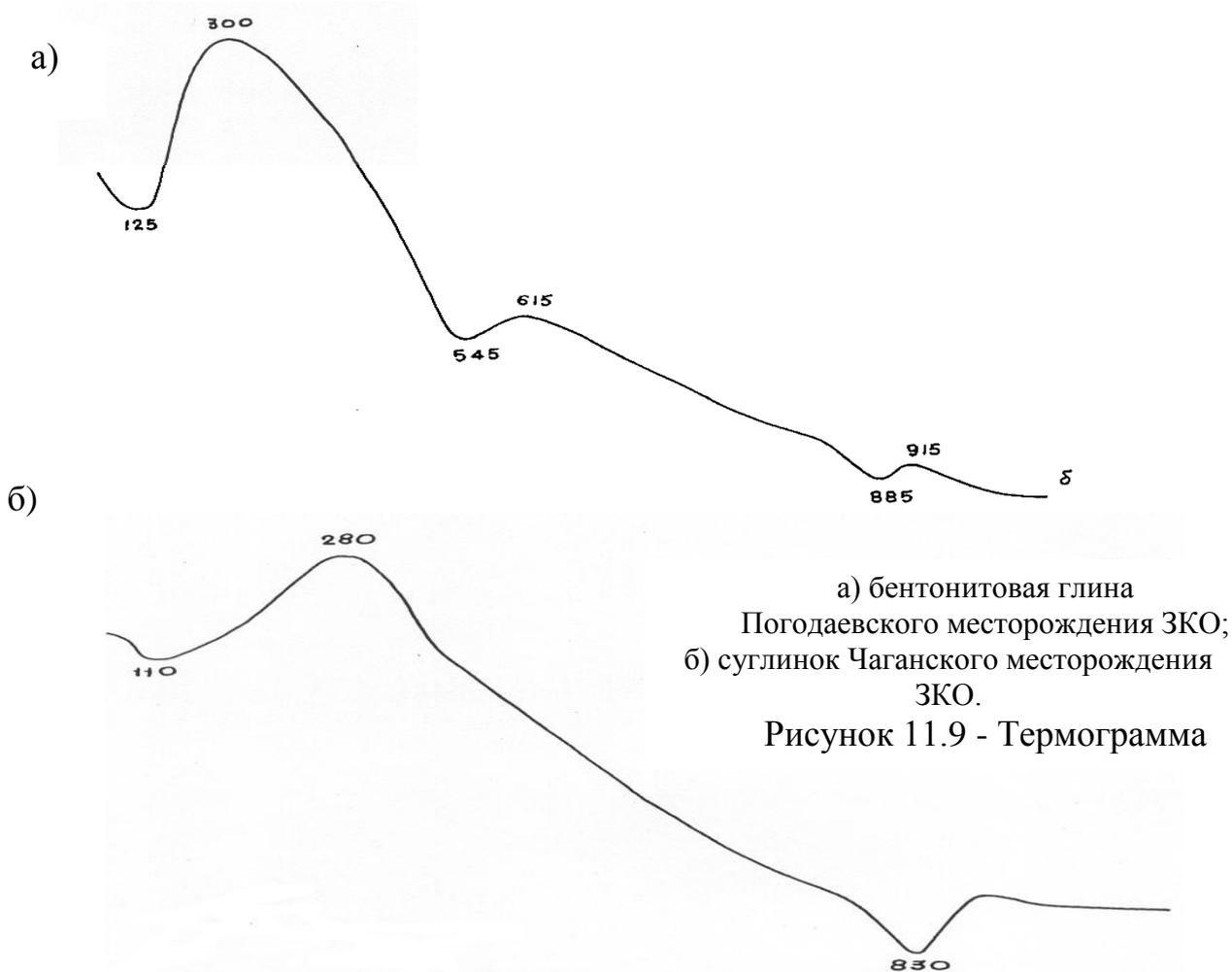
Рассмотрим эту диаграмму. Первый «провал» (эндоэффект) на дифференциальной кривой ДТА (1) появился при температуре 130 °С, он соответствует испарению из каолина адсорбционно связанной воды. В интервале 520...590°С отмечается другой глубокий отрицательный эффект, соответствующий отщеплению и удалению из каолина химически связанной (гидратной) воды. Об этом же свидетельствует кривая потери масс ПГ(3).

Удаление гидратной воды сопровождается небольшой усадкой материала (кривая 4). В результате дегидратации каолинита образуется метакаолинит $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$, имеющий скрытокристаллическое, почти аморфное строение. В интервале температур 550...830 °С метакаолинит

распадается на первичные оксиды с образованием γ -глинозема и кремнезема. Этот процесс на диаграмме не отражен. В интервале температур 920...980 °С на диаграмме отмечается резкий экзотермический пик (экзоэффект). В этом интервале γ -глинозем перекристаллизовывается в α -глинозем и начинает образовываться новый минерал – муллит $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$, содержание которого возрастает с повышением температуры. Муллит придает наиболее ценные качества (прочность, термостойкость, ударную вязкость) керамическому материалу. Как показывает кривая 4, в этом же температурном интервале наступает второй этап усадки.

Существенное влияние на качество глин оказывают примеси, не входящие в состав глинообразующих материалов. К минералам-примесям относят кварц, карбонаты, гипс, железистые соединения. Кроме того, в глинистых породах встречаются органические примеси и растворимые соли (например Na_2SO_4). Примеси придают индивидуальные свойства глинистым породам и способствуют сдвигу температурных интервалов, свойственных чистым глинообразующим минералам.

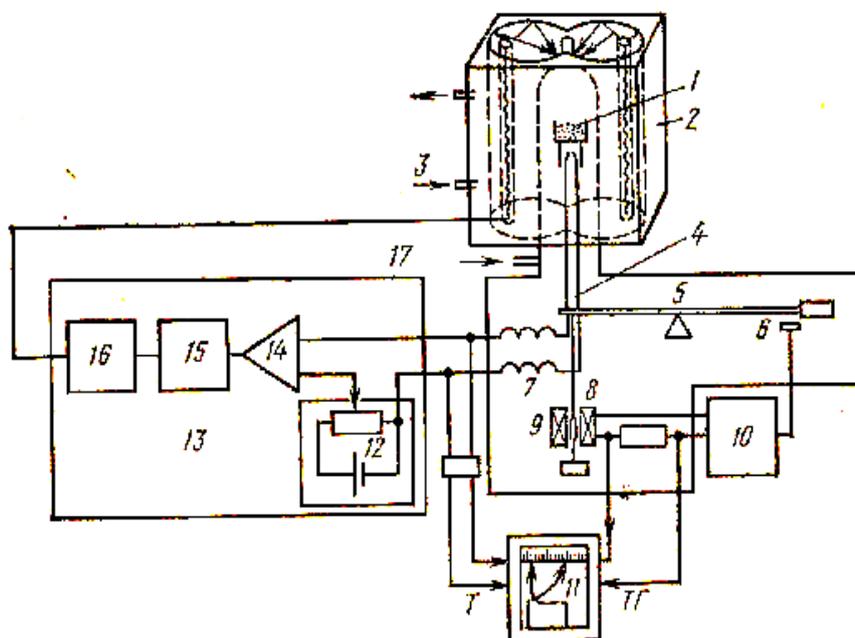
На примере (рис. 11.9) представлены термограммы бентонитовой глины Погодаевского месторождения и глины Чаганского месторождения Западно-Казахстанской области, где видны температурные пики на дифференциальной кривой, соответствующие происходящим эндо- и экзотермическим эффектам.



11.1.2 Метод термогравиметрии

При воздействии на вещество температуры, давления, магнитного поля или радиации независимо от статической или динамической формы изменяющегося параметра в большинстве случаев происходит изменение массы вещества. Непрерывная фиксация изменения массы позволяет с высокой степенью точности анализировать физические, химические или физико-химические процессы, протекающие в веществе под воздействием указанных факторов.

Метод непрерывной регистрации изменения массы вещества, вызванной воздействием тех или иных факторов, называется термовесовым или термогравиметрическим (ТГ). Регистрация изменения массы вещества осуществляется различными по своей конструкции весами, фиксирующими относительное изменение массы вплоть до величины 10^{-7} . Принципиальная схема термогравиметрической установки, где для нагревания применена инфракрасная отражательная печь, приведена на рис. 11.10.

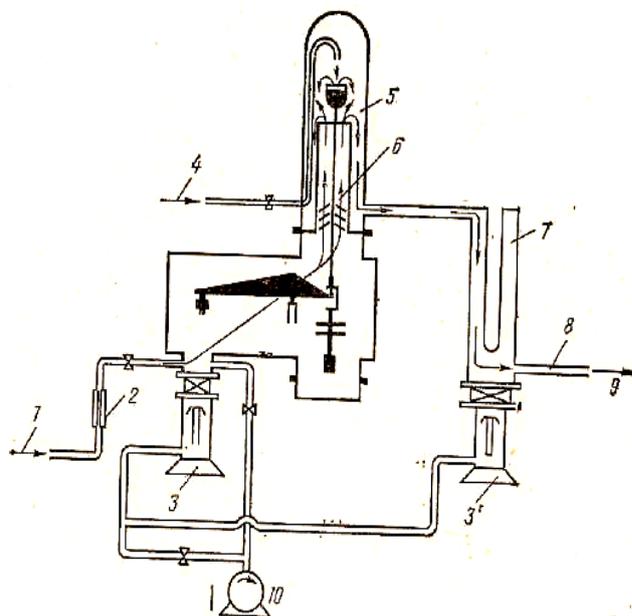


1 – образец; 2 – инфракрасная отражательная печь; 3 – охлаждающая вода; 4 – термопара; 5 – торсионные весы; 6 – фотозлемент; 7 – сопротивление; 8 – восстанавливающий соленоид; 9 – магнитный стержень; 10 – взвешивающий блок; 11 – 2-шлейфовый самописец; 12 – программирующее устройство; 13 – программный регулятор термопары; 14 – усилитель; 15, 16 – пропорциональный, интегральный, дифференциальный регулятор; 17 – вход инертного газа.

Рисунок 11.10 - Схема термогравиметрической установки с инфракрасной отражательной печью

Определение изменения массы исследуемого при термическом анализе вещества может быть произведено следующими методами.

Методом статической термогравиметрии, т. е. регистрацией кривых потери массы в изотермических условиях. При данном методе образец нагревается до равновесия при постоянной температуре и изменяющемся давлении выделяющегося газа или пара.



1 – игольчатый клапан входа газа; 2 – измеритель расхода газа; 3 и 3' – диффузионные газовые насосы; 4 – дополнительное отверстие для входа и выхода газа; 5 – образец; 6 – замедлитель тяги, изменяющий скорость движения газа; 7 – ловушка; 8 – манометр; 9 – выход газа; 10 – ротационный насос.

Рисунок 11.11 - Схема движения газового потока через весовую систему

Методом динамической термогравиметрии, т. е. регистрацией кривых потери массы при непрерывном повышении температуры. В этом методе, называемом еще методом термобалансных кривых, изменение массы вещества фиксируется в течение всего периода динамического нагревания.

Методом изобарной термогравиметрии. Регистрация изобарных кривых осуществляется в среде с определенным постоянным давлением газа или пара. Несмотря на продолжительность эксперимента метод изобарных кривых позволяет получить ценные сведения для расшифровки комплексных, перекрывающих друг друга термических превращений, связанных с изменением массы вещества. Схема установки с движущимся через весовую систему газовым потоком приведена на рис. 11.11.

Разработана установка для регистрации изменения массы вещества в атмосфере воздуха, инертной среде и парах различных веществ в интервале 20—1200°C. Принципиальная схема установки приведена на рис. 11.12.

На данной установке можно испытывать образцы массой от 10 до 500 мг, процент убыли или привеса — от 1 до 50%, чувствительность — от 0,01 до 0,05 мг.

С целью получения информации о фазовых превращениях, сопровождающихся изменением массы, применяют комплексные

установки, позволяющие одновременно регистрировать термогравиметрическую кривую и кривую ДТА (рис. 11.12).

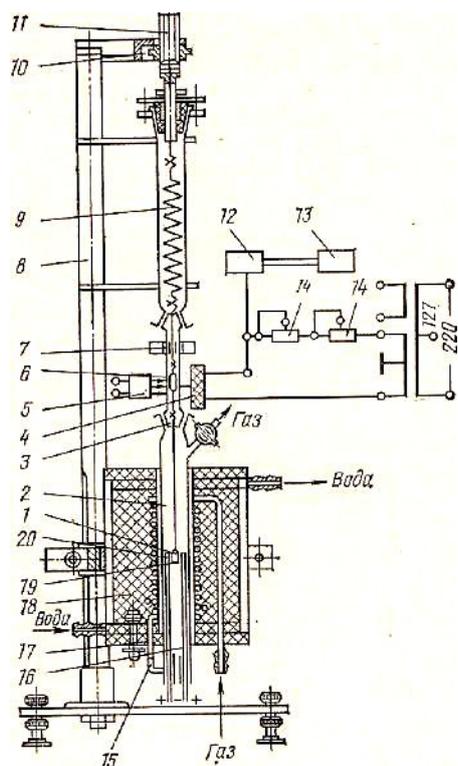


Рисунок 11.12 - Схема установки для термогравиметрического анализа в атмосфере воздуха, инертной среде и в парах различных веществ

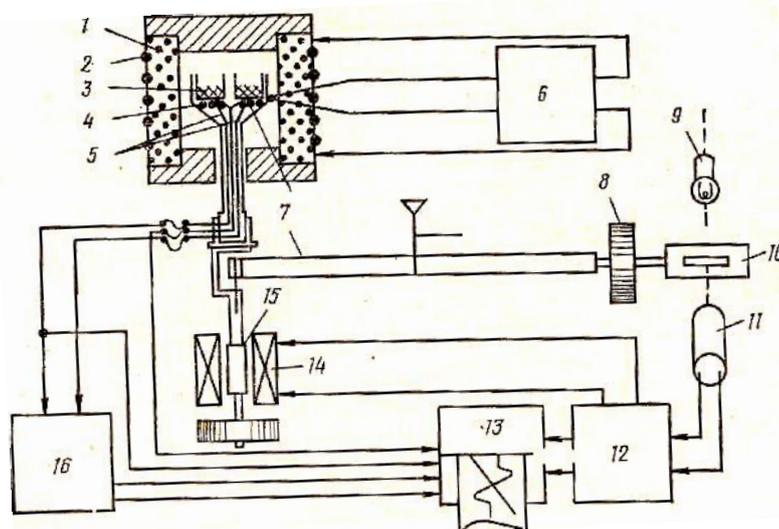
Исследуемое вещество помещается в стаканчик 1, подвешиваемый на кварцевую пружину 9. Флажок 6 устанавливается против следящей системы вращением микрометрической гайки 10 по винту 11 так, чтобы половина фотосопротивления 4 была освещена пучком света от осветителя 5. Кварцевый регистр 2 закрепляется на шлифте корпуса 3. Печь 18 поднимается и опускается по направляющим стойкам 8. Шланги для создания вакуума или подачи какого-либо газа 15 соединены рейкой. Газ в спиральной трубке нагревается и поступает в реактор. Самописец 13 устанавливают на «0» потенциометрами 14. По мере изменения массы образца флажок 6 увеличивает или уменьшает поток света, что приводит к разбалансу моста. Сигнал разбаланса усиливается усилителем 12 и подается на самописец 13, который (записывает изменение массы вещества. Для уменьшения колебаний подвески с образцом установлен магнитный демпфер 7. Образцы 19 и 20 расположены на концах термопар 17 и 16, что позволяет записывать простую и дифференциальную кривые.

С целью получения информации о фазовых превращениях, сопровождающихся изменением массы, применяют комплексные установки, позволяющие одновременно регистрировать термогравиметрическую кривую и кривую ДТА (рис. 11.12).

Квазиизотермический термогравиметрический метод. Термогравиметрический метод позволяет с высокой точностью определять количественные изменения. Однако качественная оценка процесса, т, е.

определение того вещества, разложение которого вызывает данное изменение массы, при обычном статическом или динамическом термогравиметрическом анализе далеко не надежна. Это обусловлено тем, что в процессе разложения вещества в условиях термогравиметрического анализа реакция никогда не происходит при определенной температуре, а занимает широкий диапазон температур. Кроме того, на результаты термогравиметрического анализа существенное влияние оказывают такие факторы, как скорость нагревания образца, плотность его упаковки, гранулометрический состав образца и т. д.

Увеличение периода разложения может привести к тому, что ступени двух следующих один за другим процессов разложения сливаются, образуя, в крайнем случае одну ступень, что затрудняет, а иногда и делает невозможным обобщение результатов. Эти недостатки устраняются при использовании так называемого квазиизотермического метода, заключающегося в быстром нагреве пробы до тех пор, пока не начнется процесс разложения, и созданием во время процесса разложения условий, близких к изотермическим.



1 – электрическая печь; 2 – нагреватель; 3 – образец; 4 – тигель для образца;
5 – термопара; 6 – программный регулятор температуры; 7 – балансирующее коромысло; 8 – противовес; 9 – лампа; 10 – щель; 11 – фотодетектор; 12 – весовая установка; 13 – шлейфовый самописец; 14 – соленоид; 15 – магнит; 16 – усилитель ДТА

Рисунок 11.13 - Схема установки для ДТА и термогравиметрического анализа

Квазиизотермический режим осуществляется на модифицированном дериватографе «М0М» (рис. 11.13). Исследуемое вещество, помещенное в тигель 3, посредством керамической трубки 4 воздействует своей силой тяжести на плечо весов 8. Печь 2 с помощью регулятора 1 поднимает

температуру с равномерной скоростью до тех пор, пока не начнется изменение массы образца. По мере изменения массы катушка 9, подвешенная к плечу весов 8, медленно приходит в движение в магнитном поле окружающих ее постоянных магнитов 10. Величина индуцированного в катушке напряжения пропорциональна скорости изменения массы. Если скорость изменения массы образца достигнет значения, соответствующего порогу чувствительности усилителя 5, то последний приводит в действие узел регулирования нагрева 1, уменьшая нагрев печи.

Если же скорость разложения становится меньше определенного значения, то напряжение, поддерживающее разогрев печи, увеличивается, повышая, в свою очередь, скорость разложения вещества. После окончания этапа разложения регулятор 1 повышает температуру печи до момента наступления следующей ступени разложения.

При квазиизотермическом режиме регулятор поднимает температуру сравнительно быстро (2—5°С/мин) до тех пор, пока не начнется разложение, а затем подъем температуры прекращается, т. е. прибор регулирует температуру таким образом, чтобы изменение массы образца произошло с незначительной, но в то же время постоянной скоростью. Скорость уменьшения массы устанавливается перед началом измерения.

Таким образом, Квазиизотермический режим нагревания образца при термогравиметрическом анализе позволяет устранить один из недостатков этого метода, заключающийся в том, что процесс разложения происходит в широком диапазоне температур.

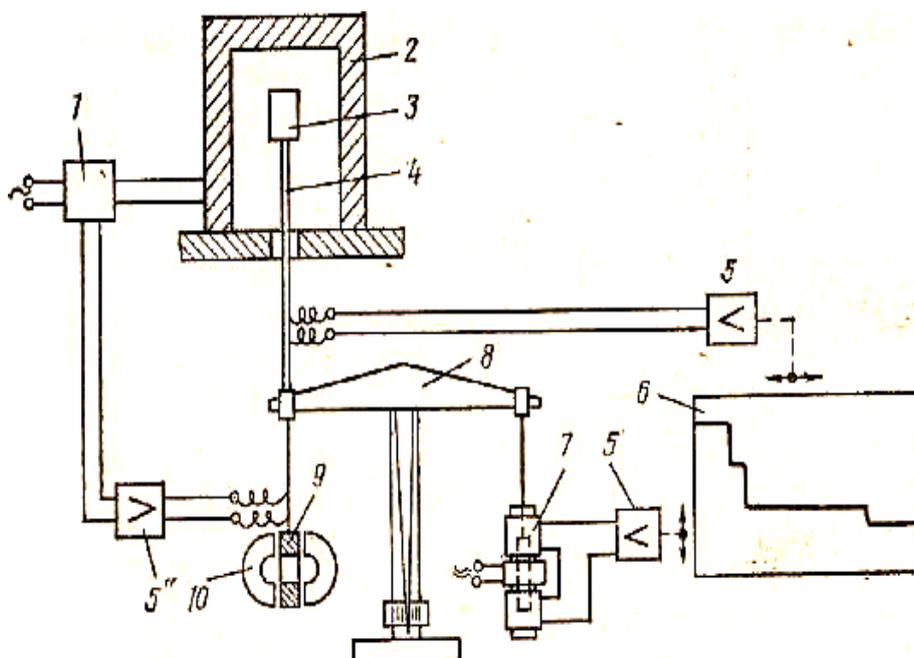
Однако в зависимости от формы держателя образца выделяющийся и процессе нагревания пробы газ будет создавать различное давление, что, в свою очередь, отразится на смещении ступени разложения в ту или другую область температур (рис. 11.14). Для устранения этого недостатка разработана (Пауликом) конструкция специального тигля (рис. 11.16), позволяющая проводить анализ в так называемой собственной атмосфере.

Тигельный держатель пробы изготовлен из платиновых трех нижних тиглей и трех верхних крышек, каждая из которых выполнена в виде колокола, входящего в воздушные зазоры, образованные нижними тиглями. Выделяющиеся при нагревании образца, помещенного во внутренний тигель, газообразные продукты разложения вытесняют воздух, присутствующий в тигле, и выходят из тигля через длинный узкий лабиринтный проход.

Таким образом, разложение вещества происходит в среде, создаваемой продуктами разложения. Если же по мере нагревания начнется другой процесс разложения, то и в этом случае процесс будет протекать в собственной атмосфере. Такой тигель называется

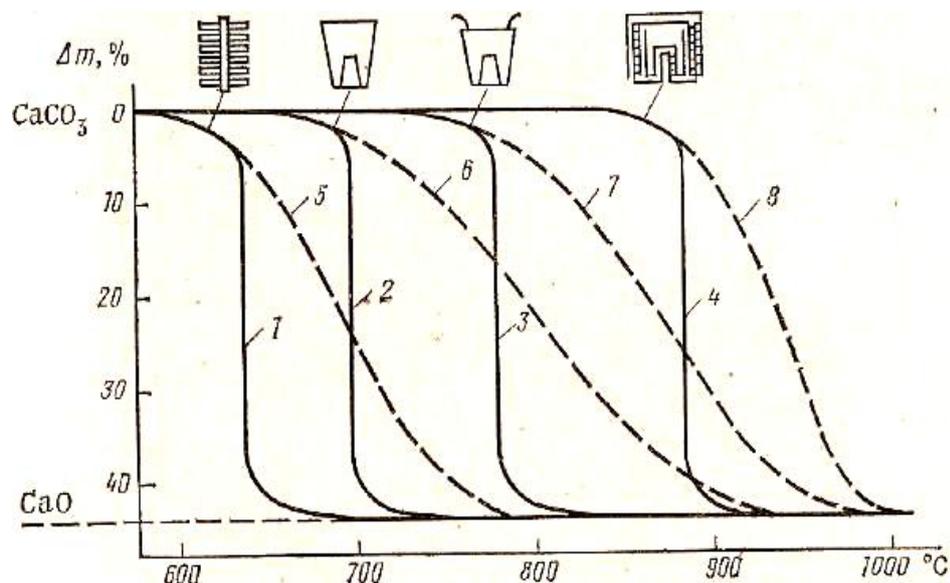
лабиринтным, а само испытание – квазиизобарным термогравиметрическим методом.

Приведенные на рис. 11.15 кривые разложения CaCO_3 , полученные при квазиизотермическом и динамическом режимах нагрева образца, иллюстрируют смещение ступени разложения как в сторону низких, так и высоких температур. Это смещение обусловлено изменением концентрации газовой фазы в окружающей пробу среде вследствие различной конструкции тигля. Кривая 4 была получена при квазиизотермическом режиме нагрева образца в квазиизобарных условиях. Эта кривая показывает, что разложение CaCO_3 происходит при температуре 890°C , т. е. при той же температуре, при которой по литературным данным парциальное давление CO_2 достигает 1 атм.



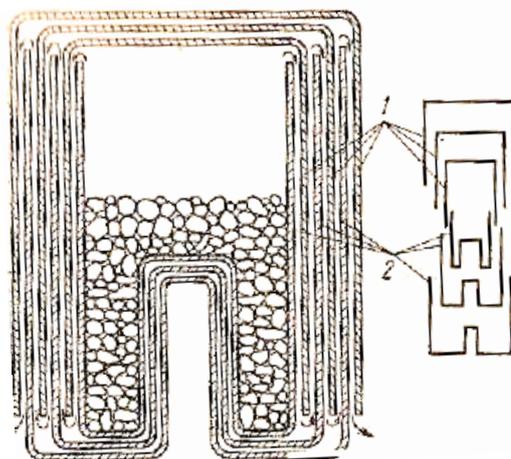
1 – устройство для регулирования нагрева; 2 – печь; 3 – держатель пробы; 4 – труба керамическая; 5, 5', 5'' – усилитель; 6 – регистрирующее устройство; 7 – дифференциальный трансформатор для преобразования сигналов; 8 – весы; 9 – катушка; 10 – постоянный магнит

Рисунок 11.14 - Схема квазиизотермического дериватографа



1 – тарельчатый держатель пробы; 2 – открытый тигель; 3 – прикрытый крышкой тигель; 4 – квазиизобарный тигель при квазиизотермических условиях; 5, 6, 7 и 8 – сняты в динамическом режиме при скорости нагрева 5°С/мин.

Рисунок 11.15 - Термогравиметрические кривые CaCO₃



1 – крышка; 2 – тигли

Рисунок 11.16 - Лабиринтный держатель пробы в виде тигля

В. Бычковым и А. Христиановым разработана термогравиметрическая установка на основе торсионных весов ТВ-200 и ТВ-500. Прибор состоит из двух частей: электронного блока и торсионных весов. Следящий привод, кинематическая схема которого приведена на рис. 11.17, смонтирован на торсионных весах.

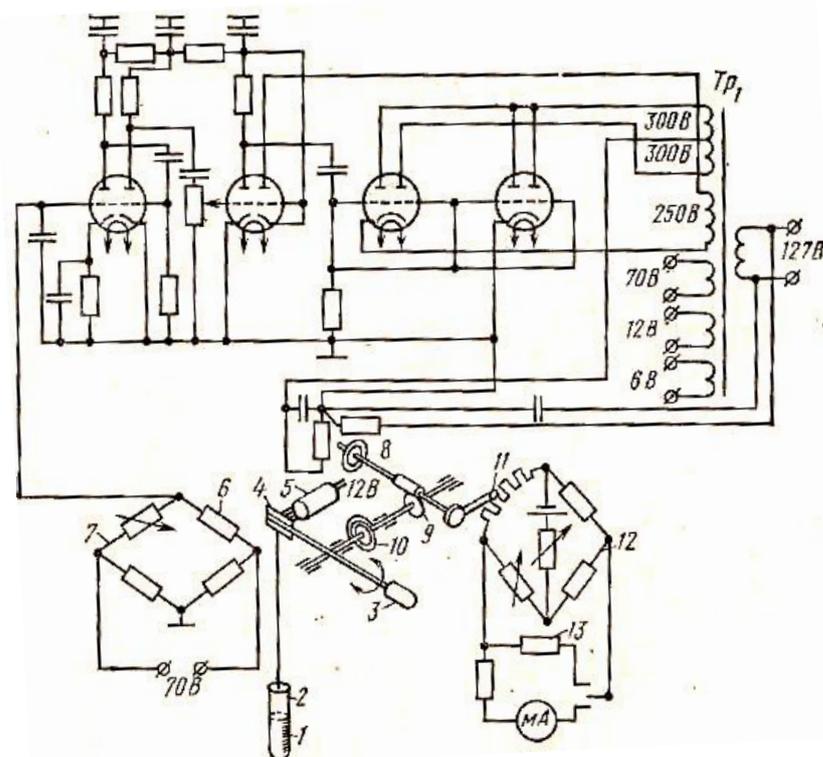


Рисунок 11.17 - Схема термогравиметрической установки для непрерывного взвешивания, смонтированный на основе торсионных весов

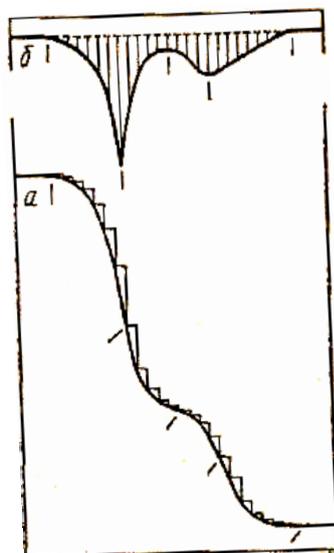
Исследуемый образец 1 помещают в тигель 2, подвешенный на кварцевой нити к коромыслу торсионных весов 3. Коромысло имеет флажок 4, который пропускает пучок света от осветителя 5 к фотосопротивлению 6, являющемуся одним из плеч моста переменного тока 7. Разбаланс подается на трехкаскадный усилитель напряжения. Обмотка 8 управляет реверсивным двигателем, который возвращает флажок в первоначальное положение, перемещая одновременно подвижные контакты 11 по реохорду 12. Это вызывает баланс моста переменного тока 7 и разбаланс постоянного тока 12, э.д.с. которого подается на самописец 13, фиксируя тем самым изменение массы образца в процессе его нагревания или охлаждения. Установка работает в диапазоне температур от -180 до $+1300^{\circ}\text{C}$.

11.1.3 Метод дифференциальных термогравиметрических кривых [ДТГ]

Один из недостатков термогравиметрического метода — сложность определения начала и конца процесса разложения особенно в тех случаях, когда реакции разложения, сопровождающиеся изменением массы образца, следуют одна за другой или перекрывают друг друга.

Указанный недостаток был устранен применением метода графического дифференцирования термогравиметрической кривой, с помощью которого устанавливается изменение массы образца в равномерные промежутки времени между отдельными по возможности ближе друг к другу расположенными точками термогравиметрической кривой. Величины изменения массы наносятся на новый график параллельно ординате, и полученные точки соединяются (рис. 11.18). Метод графического дифференцирования термогравиметрической кривой был заложен при конструировании комплексных приборов для термоанализа (дериватограф фирмы «МОМ», термофлекс фирмы «Ригаку», термоанализатор фирмы Перкен-Эльмер и др.), в которых ДТГ-кривая записывается автоматически как производная термогравиметрической кривой.

В таких приборах изменение энтальпии и потери массы регистрируются для одного и того же образца и, кроме того, фиксируется скорость изменения массы (кривая ДТГ).



а – термографическая; б – дифференциальная от термографической

Рисунок 11.18 - Графическое дифференцирование термографической кривой

При дифференциальном термоанализе температура измеряется в образце, а при термогравиметрии, как правило, — в печном пространстве, что затрудняет сопоставление соответствующих кривых и служит источником ошибок. На термогравиметрических кривых температуру реакции определить почти невозможно, поэтому находят температуры начала и конца эффекта, а затем берется среднее значение температур. Кривые же ДТА тоже не дают истинной температуры реакции, ибо

максимумы на кривой появляются с некоторым опозданием, зависящим от количества исследуемого материала и его теплопроводности, а поэтому температура эффекта получается завышенной. Пики же на дифференциальной термогравиметрической кривой (ДТГ) соответствуют максимальной скорости изменения массы, т. е. истинной температуре реакции.

С помощью кривой ДТГ становится возможным разделить налагающиеся друг на друга термические эффекты, неразделимые ни на кривых ДТА, ни на ТГ. Незначительное изменение массы, почти не наблюдаемое на термогравиметрических кривых, легко можно обнаружить по пикам на кривой ДТГ. Кривая ДТГ позволяет количественно определить долю отдельных эффектов, так как минимумы — горизонтальные участки этой кривой, соответствуют наименьшей скорости изменения массы, т. е. границе между двумя эффектами. Термогравиметрическая кривая с большей точностью информирует о процессах, сопровождающихся изменением массы исследуемого вещества. Однако при выделении двух и более различных по составу газовых фаз кривая ТГ показывает лишь их сумму. В усовершенствованном дериватографе дополнительное устройство — газотитриметр и бюретка, позволяет непрерывно определять количество и состав каждой составляющей газовую фазу. Идеальным способом определения температуры при термогравиметрическом анализе является непосредственный контакт спая термопары с исследуемым веществом.

Большие ошибки могут быть допущены при определении потерь массы в момент завершения реакций, что приводит к неправильному толкованию кинетики процесса.

Отмечаемое иногда ложное увеличение массы образца может быть следствием турбулентного движения тепловых потоков в горячей зоне печи; случайных отклонений записывающего механизма; индукционных эффектов печи; электростатических эффектов; влияния среды, окружающей исследуемый образец; изменения динамических переменных нагрузок вследствие протекающих реакций, сопровождаемых уменьшением или увеличением массы образца.

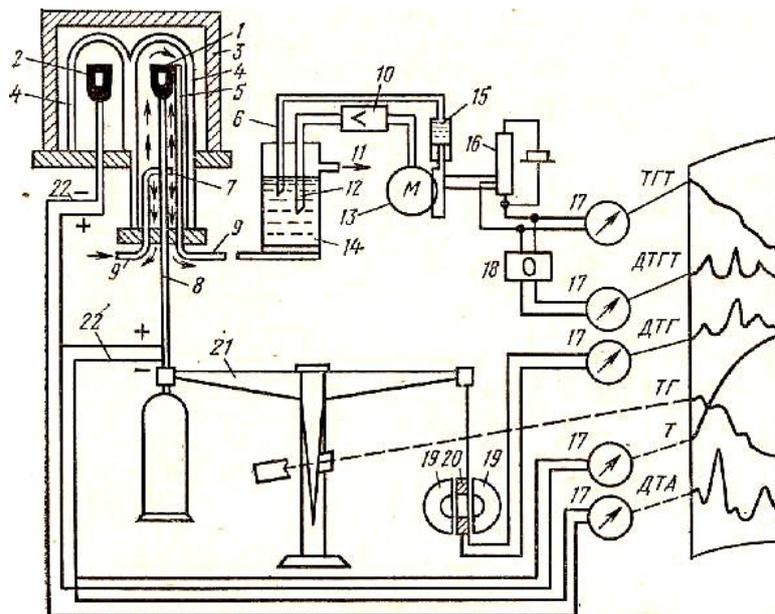
На турбулентное движение воздуха или какого-либо другого газа оказывают влияние объем тигля, в который помещается образец, масса этого тигля и его форма. Поэтому целесообразно тигель и его держатель размещать в печи по направлению движения турбулентного потока воздуха или газа.

Дериватограф (рис. 11.19) позволяет одновременно определять температуру испытуемой пробы (Т — температурная кривая), изменение ее массы (ТГ — термогравиметрическая кривая), скорости изменения массы (ДТГ — деривативная термогравиметрическая кривая, т. е.

производная термогравиметрической кривой) и изменение энтальпии (ДТА — кривая дифференциального термического анализа). Усовершенствованная конструкция дериватографа дополнена автоматическим газотитриметром и автоматической газовой бюреткой, что позволяет записывать термогазотитриметрическую (ТГТ) и дифференциальную термогазотитриметрическую (ДТГТ) кривые.

На одном плече коромысла аналитических весов жестко укреплен фарфоровая трубка, внутри которой расположена простая термопара. На спай этой термопары надевается тигель с исследуемым веществом. Рядом находится другая такая же трубка с дифференциальной термопарой, на спай которой надет тигель с эталоном. Тигли накрываются кварцевым колпаком, на который устанавливается печь с платиновой спиралью. Герметически закрывающаяся печь позволяет проводить исследования в атмосфере различных газов или при разрежении. Нагрев печи осуществляется по заранее заданной программе обычно со скоростью 10°C/мин. На другом плече коромысла подвешена двойная индукционная катушка, которая может перемещаться в поле постоянных магнитов. При изменении массы образца коромысло поворачивается, и катушка изменяет свое положение. Индуцируемое при этом в катушке напряжение, которое пропорционально изменению массы во времени, или, иными словами, скорости изменения массы, подводится к клеммам зеркального гальванометра, записывающего на фотобумаге дифференциальную термогравиметрическую кривую. Запись кривых ДТА осуществляется также с помощью зеркальных гальванометров. На стрелке весов укреплен пластинка со специальной оптической щелью, через которую световой луч от осветителя проходит на систему увеличительных линз, а затем на фотобумагу в барабане. При отклонении стрелки весов таким образом записывается кривая изменения массы.

Выделяющиеся в процесс термического анализа продукты разложения с помощью транспортирующего газа непрерывно удаляются из печного пространства, путь которых показан на рис. 11.19 (23 → 7 → 9 → 14 → 11). Затем газовая смесь пропускается через соответствующий абсорбирующий раствор 14, вследствие чего изменяется разность потенциалов между погруженными в раствор электродами 12. Имеющийся в установке автоматический газотитриметр регистрирует даже слабые отклонения от установленного значения рН (от соответствующего напряжения в милливольтках) и включает автоматическую дозирующую бюретку, которая дозирует в абсорбер эталонный раствор, эквивалентный по количеству поглощенному абсорбирующим раствором продукту разложения. В то же время автоматический газотитриметр меняет скорость дозировки у автоматической бюретки так, чтобы она в каждый момент соответствовала количеству поступающего в абсорбер газа.



1 – исследуемый образец; 2 – инертный материал; 3 – печь; 4 – кварцевые колпаки; 5, 9 – трубка для отсоса газа; 6 – выход измерительного раствора; 9 'и 7 – соответственно вход и выход транспортирующего газа; 8 – щель для выхода избытка транспортирующего газа; 10 – автоматический газотитриметр; 11 – отсос газа; 12 – электроды; 13, 15, 16, 18 – автоматическая дозирующая бюретка; 14 – абсорбер; 17 – самописцы; 19 – постоянный магнит; 20 – катушка; 21 – весы; 22 – термодары.

Рисунок 11.19 - Схема дериватографа с автоматическим газотитриметром и автоматической газовой бюреткой

Непрерывная регистрация количества дозированного эталонного раствора фиксируется в виде термогазотитриметрической кривой (ТГТ). С помощью дифференциальной части прибора можно измерить скорость дозировки эталонного раствора, которая регистрируется в виде дифференциальной термогазотитриметрической кривой (ДТГТ).

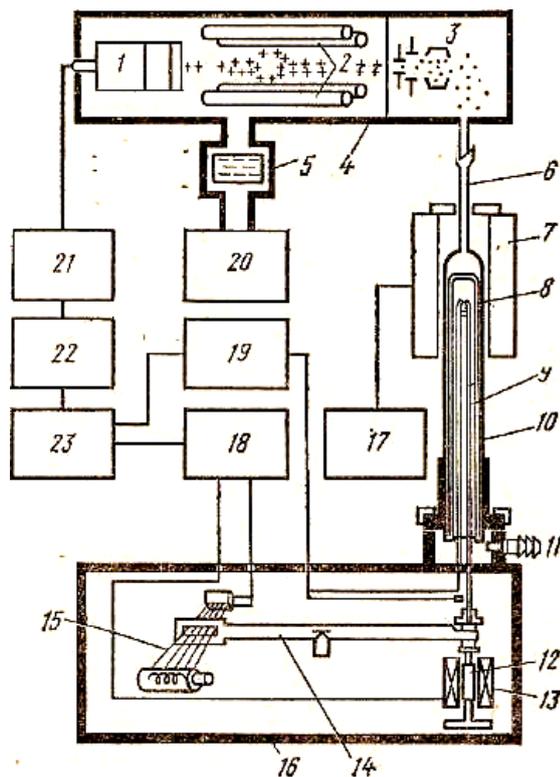
Кривая ДТГТ показывает скорость образования определяемого продукта разложения. Эта кривая позволяет контролировать скорость титрования, разделить близко следующие друг за другом ступени титрования продуктов разложения, а также определять количество эталонного раствора, расходуемого отдельно на каждый процесс титрования.

Автоматический газотитриметр работает в области от 0 до 14 рН, порог измерения 0,1 рН.

Автоматическая газовая бюретка позволяет осуществить дозировку 20 мл ($\pm 0,01$) эталонного раствора.

Разработана установка (рис. 3.20), с помощью которой можно одновременно записывать кривые ДТА, ТГ и осуществлять анализ выделяющейся газовой фазы с помощью масс-спектрометра типа

квадрупольного масс-фильтра, который упрощает измерение по сравнению с обычным масс-спектрометром магнитного поля.



1 – фотоэлектронный усилитель; 2 – квадрупольюсы; 3 – камеры ионизации; 4 – трубка анализа; 5 – трап жидкого азота; 6 – кварцевая трубка; 7 – печь; 8 – исследуемый образец; 9 – термопара; 10 – кварцевая трубка; 11 – вход носителя газа; 12 – магнит; 13 – соленоид; 14 – кварцевое коромысло; 15 – фотоэлектрический детектор; 16 – камера весов; 17 – программно-управляемый терморегулятор; 18 – цепь термогравиметрии; 19 – цепь ДТА; 20 – высоковакуумная установка; 21 – программная цепь многоканального пика; 22 – цепь масс-спектрометра; 23 – 3-шлейфовый самописец.

Рисунок 11.20 - Схема установки для ДТА, ТГ, ДТГ и масс-спектрометрии

11.1.4 Термогравиметрия при изучении кинетики процессов

Одной из сложных задач кинетики химических процессов является расчет энергии активации, т. е. определения того избыточного количества энергии, которым должна обладать молекула в момент столкновения, чтобы началась химическая реакция. Подобные исследования весьма трудоемки, и требуют высокой точности эксперимента. В последнее время для вычисления энергии активации применяются косвенные методы, которые по своей точности не уступают прямым расчетным методам.

В частности, для расчета энергии активации реакций типа $A_{тв} \leftrightarrow B_{тр} + C_{г}$ могут быть использованы кривые дифференциально-мимического

(ДТА), термогравиметрического (ТГ) и дифференциально-термогравиметрического (ДТГ) методов анализа.

Энергия активации по кривой дифференциально-термического анализа может быть рассчитана из уравнения

$$\ln \Delta t = c' - \frac{E}{RT},$$

где Δt – изменение температуры, °С, соответствующее глубине пика ДТА при заданной температуре. Вследствие того что между величиной пика и температурой существует пропорциональная зависимость, глубина пика выражается в миллиметрах; E — энергия активации, кДж/моль, т. е. энергия, которую необходимо сообщить молекуле для того, чтобы она вступила в реакцию; R — универсальная газовая постоянная (Дж/моль·К); c' — константа.

По кривой термогравиметрического анализа энергия активации рассчитывается по уравнению

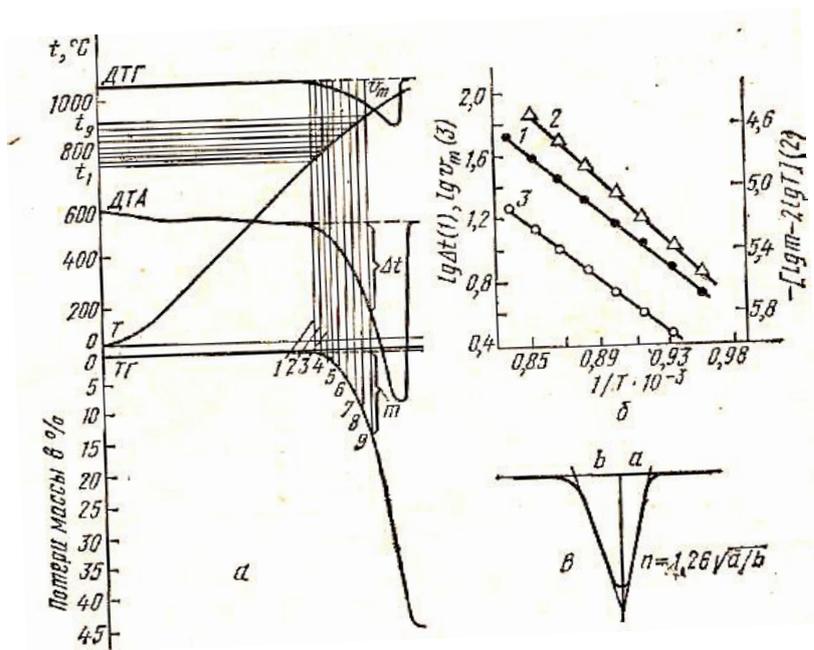
$$\ln m - 2 \ln T = A_0 - \frac{E}{RT},$$

где m — уменьшение массы вещества, определяемое по ТГ-кривой и обычно выражаемое в % или мг. Вследствие того, что между уменьшением массы вещества и глубиной ТГ-кривой существует пропорциональная зависимость, глубина ТГ-кривой выражается в миллиметрах. Глубина ТГ-кривой при температуре t °С определяется перпендикуляром, опущенным из точки на ТГ-кривой, соответствующей t °С, на базисную линию. Базисная линия ТГ-кривой — это линия, проходящая через точку нулевого превращения параллельно оси абсцисс; A_0 — константа.

Кроме того, следующее уравнение позволяет вычислить энергию активации, исходя из кривой дифференциального термогравиметрического анализа:

$$\ln vm = B - \frac{E}{RT},$$

где vm — скорость уменьшения массы исходного вещества, мг/мин или мг/°С. Существующая пропорциональная зависимость между скоростью уменьшения массы вещества и глубиной ДТГ-кривой позволяет для удобства расчета выразить глубину ДТГ-кривой в миллиметрах. Глубина ДТГ-кривой при температуре t °С представляет собой перпендикуляр, опущенный из точки на ДТГ-кривой, соответствующей температуре t °С, на базисную линию; B — константа; T — температура в градусах Кельвина ($T = tC + 273$ °С).



1 – по ДТА; 2 – по ТГ; 3 – по ДТГ

Рисунок 11.21 - Дериватограмма CaCO_3 (а); графики расчета энергии активации процесса (б); схема определения порядка химической реакции по Киссингеру (в):

Для получения более точных результатов необходимо соблюдать следующие условия: кривые, ДТА и ДТГ после окончания фазовых превращений должны выходить на базисную линию; недопустимо наложение на эффект, принимаемый для расчета энергии активации других термических эффектов; расчет необходимо проводить по первоначальной ветви эффекта на участке, отвечающем степени превращения $\alpha < 0,4 \dots 0,5$.

Пример расчета энергии активации процесса диссоциации CaCO_3 . На рис. 11.21 приведена дериватограмма, отражающая процесс диссоциации спектрально чистого CaCO_3 . Расчет проводили в интервале температур $760\text{—}920^\circ\text{C}$, что соответствует степени превращения $\alpha < 0,35$. Последовательность расчета показана в табл. 7.

1. Из дериватограммы следует, что диссоциация CaCO_3 начинается при 760°C (определяется по кривой ДТГ). Эта температура взята в качестве исходной точки. Далее через определенные интервалы температуры (в частности, в данном случае через 20°C) на кривой Т отмечаются ряд точек. В данном примере отмечено 9 точек. Последняя точка соответствует произвольно взятой температуре 920°C . С температурной кривой точки переносятся на три кривые: ДТА, ТГ и ДТГ.

2. Далее переводятся $^\circ\text{C}$ в К ($T = t^\circ\text{C} + 273$) и определяется для

каждой точки величина $1/T \cdot 10^{-3}$.

3. Находятся величины, необходимые для расчета энергии активации по кривой ДТА: а) Δt замеряется с помощью циркуля и линейки и выражается

в

мм;

б) находится $\ln \Delta t$ по таблице Брадиса, и по этим данным строится график

в

координатах $\ln \Delta t - 1/T$.

График представляет собой прямую линию, тангенс угла наклона которой показывает величину энергии активации, в частности процесса диссоциации CaCO_3 .

Расчет энергии активации по $i_{\text{га}}$ проводится следующим образом:

1. Для расчета энергии активации по дифференциальной термогравиметрической кривой (ДТГ) определяются величины: а) v_m — замеряется с помощью циркуля и линейки и выражается в мм; б) $\lg v_m$ определяется по таблице Брадиса; в) по данным таблицы строится (рис. 3.21) график в координатах $\lg v_m$ (ось ординат) — $1/T^3$ (ось абсцисс).

Полученный график представляет собой прямую линию, тангенс угла наклона которой показывает величину энергии активации.

2. По термогравиметрической кривой (ТГ) энергия активации определяется из следующих величин:

а) m — замеряется с помощью циркуля и линейки (выражается в мм); б) $\lg v_m$ находится по таблице Брадиса; в) $2 \lg T$ определяется по таблице Брадиса; г) находится разность ($\lg m - 2 \lg T$).

По расчетным данным строится график в координатах $(\lg m - 2 \lg T) - 1/T \cdot 10^{-3}$.

Тангенс угла наклона полученной прямой линии отвечает величине энергии активации.

Экспериментально получены следующие величины энергии активации процесса диссоциации CaCO_3 : 169,98 кДж/моль (по кривой ДТА), 165,38 кДж/моль (по кривой ДТГ) и 198,87 кДж/моль (по кривой ТГ).

Эти величины согласуются с данными, полученными другими методами: 146,54—203,90 кДж/моль (см. табл. 7).

Определение кинетики разложения вещества в изотермических условиях по данным, полученным в динамических условиях. В динамическом термогравиметрическом анализе уменьшение массы исследуемого вещества протекает при несколько повышенных температурах. Практически же важно знать кинетику разложения вещества при температурах, близких к истинным.

Кинетические параметры процесса разложения вещества, полученные методом динамического термогравиметрического анализа, могут быть

пересчитаны на данные, которые соответствуют результатам, установленным при нагревании того же вещества в изотермических условиях.

Для этого на основании данных, полученных этим методом, по уравнению первого порядка рассчитывают константу скорости реакции

$$K_T = \frac{dm/dt}{a_0 - m},$$

где K_T - константа скорости реакции при температуре T , мин^{-1} ; dm/dt - скорость уменьшения массы, мг/мин (определяется по ДТГ - кривой); m - уменьшение массы образца, мг (определяется по ТГ - кривой); a_0 - часть начальной массы образца, которая принимает участие в разложении, мг (определяется по ТГ - кривой).

Если разложение проходит в одну стадию, то a_0 берется как общее уменьшение массы. Если разложение проходит более чем в одну стадию, то a_0 равно тому количеству вещества, которое разлагается на данной стадии. В качестве примера на рис. 11.22, а показано определение a_0 на 1-й и 2-й стадиях процесса разложения.

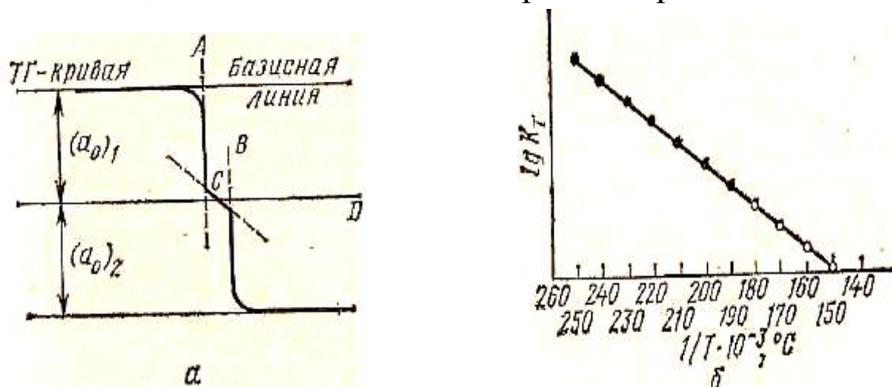


Рисунок 11.22 - Графическое определение a_0 на 1-ой и 2-й стадиях процесса разложения вещества (а). Зависимость $\lg K_1$ от $1/T \cdot 10^{-3}$ в интервале температур 190 – 200°C (б)

В данном случае для получения более четкого перегиба на ТГ-кривой рекомендуется записывать ее при малой скорости нагрева образца с целью расширения шкалы времени в области между двумя стадиями.

Половина длины касательной C , заключенной между касательными A и B , соответствует той точке на ТГ-кривой, по которой определяется $(a_0)_1$ т. е. количество вещества, участвующего в 1-й стадии. Количество вещества, участвующего во 2-й стадии разложения $(a_0)_2$, равно разнице между общим уменьшением массы и $(a_0)_1$. Для более точного определения стадий необходимо использовать данные ДТГ-кривой.

На основании уравнения (1) находим константы скорости при нескольких температурах и строим график зависимости в координатах

$\lg K_T$ от $1/T \cdot 10^{-3}$ при высоких температурах. Температуры берем через интересующий исследователя интервал.

На рис. 1122,б изображена часть такой зависимости, например, от 190 до 260°C (темные кружки).

В координатах $\lg K_T$ от $1/T \cdot 10^{-3}$ точки, рассчитанные для изотермических условий, достаточно точно укладываются на прямую, построенную по результатам ТГ- анализа.

Продолжаем прямую на графике в область более низких температур, для которой по ТГ-кривой нельзя определить уменьшение массы [например, при 140—180°C (светлые кружки)].

Находим K_T при низких температурах. Энергия активации устанавливается по тангенсу угла наклона прямой к положительному направлению оси абсцисс.

Уменьшение массы вещества при изотермических условиях по данным динамического термогравиметрического анализа рассчитывается по уравнению

$$m = [1 - \exp(-K_T t)] 100,$$

которое после математических преобразований имеет следующий вид:

$$2,0 - K_T t \cdot 0,4343 = \lg(100 - m),$$

где m – уменьшение массы вещества в изотермических условиях, %; K_T – константа скорости реакции разложения при температуре T (задана опытом); t – время прогрева в изотермических условиях (через исследуемый интервал времени).

Предложен метод определения летучести веществ по данным дериватографического анализа, используя при этом логарифмическое уравнение скорости испарения в изотермических условиях:

$$\lg\left(\frac{dm}{dT} \beta\right) = \lg B - \frac{E}{RT} \lg e,$$

где m – потеря массы, г; B – предэкспонента, г/мин · см²; E – энергия активации, Дж/моль; T – температура, К; β – скорость нагрева, °С/мин.

Приведенное уравнение дает линейную зависимость в координатах:

$$\lg\left(\frac{dm}{dt} \beta\right) - \frac{1}{T}.$$

Из кривой скоростей изменения массы в произвольных единицах определяют отклонения h от нулевой линии для соответствующих температур T . Строят график зависимости $\lg h$ от $1/T$, представляющий собой прямую с тем же наклоном, что и в уравнении (2), так как $\lg h$ прямо пропорционален $\lg[(dm/dT)\beta]$.

Из угла наклона полученной прямой находят температурный коэффициент и рассчитывают E .

Для нахождения значения IgB в узком температурном интервале определяют из кривой изменения массы отношение Δm к ΔT , которое умножают на темп нагрева β . Полученное значение для соответствующей температуры подставляют в уравнение и вычисляют IgB . Вычисления повторяют для нескольких температурных интервалов в области испарения вещества и вычисляют среднее значение IgB .

На рис. 11.23 приведена кривая ДТГ и ДТА на примере бентонитовой глины.

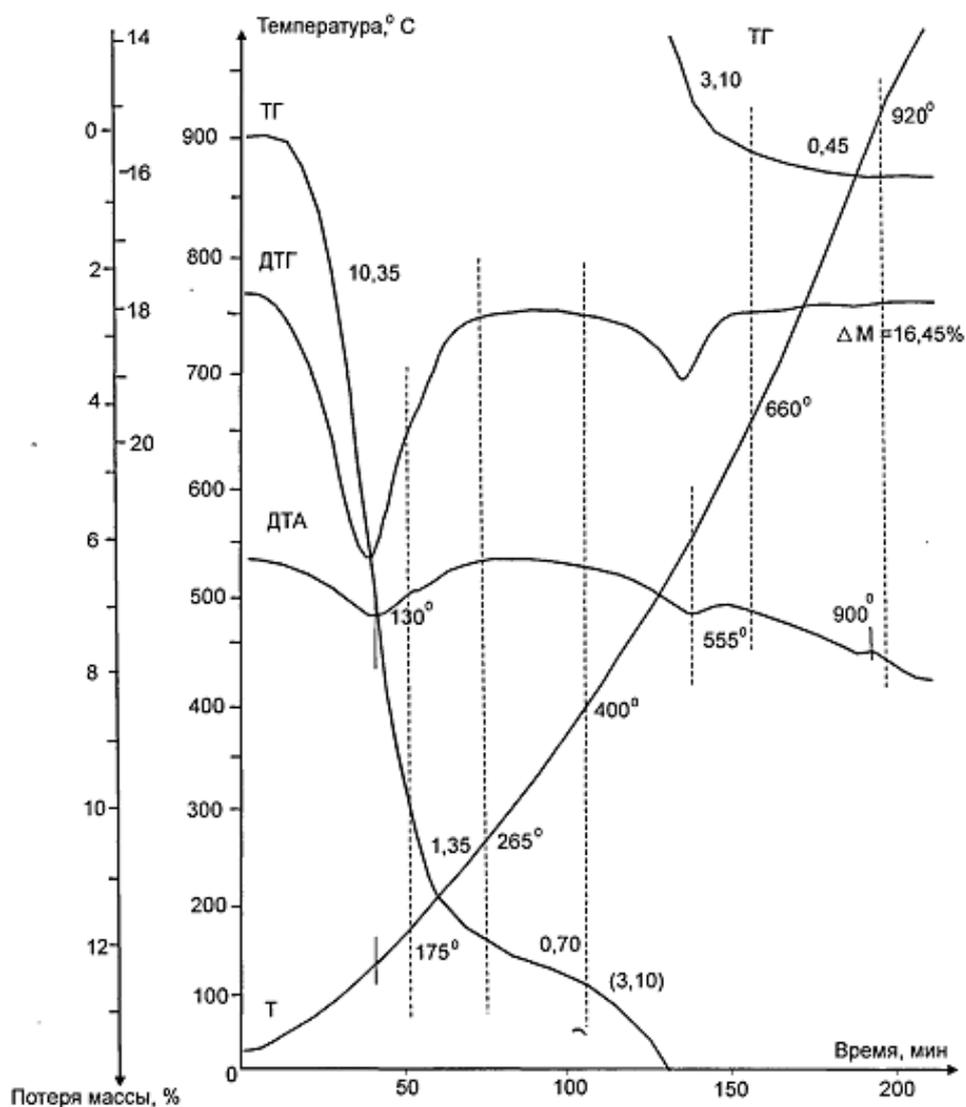


Рисунок 11.23 - Дериватограмма образца бентонита

Для определения минерального состава анализировались синхронно записанные кривые ДТГ и ДТА. На термограммах снятых образцов бентонитовой глины отмечается три главных термических эффекта, характерные для минерала монтмориллонита: 130°, 545°, и 850°C в соответствии с рисунком 11.23.

Практически на всех термических кривых выделяется 2 отчетливых эндотермических и один весьма слабый экзотермический эффект при температуре выше 800°C (см. рисунок 11.23). На некоторых кривых отмечен эндотермический эффект при 300°C, что свидетельствует о присутствии гетита.

Экзотермические эффекты в интервале 250-350°C характеризуют наличие пирита.

Однако главные эндотермические эффекты связаны с присутствием глинистых минералов и, в частности, смектита. Первый интенсивный эндотермический эффект соответствует интервалу ~ 125°C и связан с выделением из монтмориллонитовых слоев межпакетной воды. Для собственно монтмориллонитового компонента характерен интервал 60-275°C. Продолжение эффекта в область более высоких температур свидетельствует о присутствии гидрослюды как в виде самостоятельной фазы, так и в смешанослойном минерале. В этом случае в интервале 20-275 °C выделяется межпакетная вода из монтмориллонитовых слоев, а затем в интервале 250-350°C происходит ее выделение из гидрослюдистой составляющей. Наличие перегиба свидетельствует о выделении из воды гидрослюдистой составляющей. Наличие перегиба в области 200-250 °C свидетельствует о Ca-Mg обмене катионов.

Второй эндотермический эффект около 500-560°C характеризует выделение так называемой конституционной воды или гидроксила. При этом происходит частичная аморфизация вещества. Максимум соответствует примерно 500-560°C. Этот эффект характеризует термическую устойчивость минерала и зависит от соотношения Al, Fe и Mg в октаэдрических слоях решетки, а также положения октаэдров в пределах октаэдрического слоя. Изоморфное замещение типа Al, Mg → Fe приводит к понижению температуры этого эндотермического эффекта: разрушение октаэдрического слоя в этом случае происходит при относительно низкой температуре. Практически для всех смектитов изученных участков характерно высокое содержание железа (8-12%). Этой особенностью химического состава бентонита объясняется и низкая его термостойкость. Наоборот, в Al и Mg монтмориллонитах этот максимум может соответствовать температуре 600-800°C. В некоторых случаях в интервале второго эндотермического эффекта может наблюдаться 2 максимума (один интенсивный и второй слабый). Этот эффект может быть связан с положением отдельного октаэдра или группы октаэдров по отношению к их преобладающей позиции. По этому признаку выделяют транс- и цисоктаэдры.

Третий эффект связан с выделением небольшого количества оставшейся структурной воды (около 1-1.5%) и полным разрушением структуры монтмориллонита. Слабый экзотермический эффект при температуре 1000 °C свидетельствует о присутствии гидрослюды, которая

может существовать в виде свободной фазы или участвовать в образовании смешаннослойного минерала. В этой же температурной области проявляется и другой экзотермический эффект, связанный с разрушением минералов группы каолинита (галлуазита, каолинита).

Таблица 11.6

Расчетные величины	1	2	3	4	5	6	7	8	9
t, °C	760	780	800	820	840	860	800	900	920
T, К	1033	1053	1073	1093	1113	1133	1153	1173	1193
1/T · 10 ⁻³	0,96805	0,94867	0,93197	0,91491	0,89847	0,88261	0,86730	0,85252	0,83822
ДТА $\left\{ \begin{array}{l} \Delta t \\ \lg \Delta t \end{array} \right\}$	3,0 0,4771	5,5 0,7404	8,0 0,9031	11,0 1,0414	14,5 1,1614	21,0 1,3222	29,0 1,4624	40,0 1,6021	55,0 1,7404
ДТГ $\left\{ \begin{array}{l} v_m \\ \lg v_m \end{array} \right\}$	– –	2,0 0,3010	3,0 0,4771	4,0 0,6021	5,5 0,7404	7,5 0,8751	10,5 1,0212	14,0 1,1461	19,0 1,2788
ТГ $\left\{ \begin{array}{l} m \\ \lg m \\ 2 \lg T \\ \lg m - 2 \lg T \end{array} \right\}$	1,2 0,0792 6,0282 –5,9490	3,0 0,4771 6,0448 –5,5677	4,5 0,6532 6,0612 –5,4080	7,0 0,8451 6,0772 –5,2321	11,0 1,0414 6,0828 –5,0414	17,5 1,2430 6,1062 –4,8632	26,0 1,4150 6,1214 –4,7064	41,0 1,6128 6,1364 –4,5236	53,0 1,7243 6,1510 –4,4267

11.2 СПЕКТРАЛЬНЫЙ АНАЛИЗ

11.2.1 Эмиссионный спектральный анализ

В основе эмиссионного спектрального анализа лежит изучение строения света, разложенного по длинам волн в виде спектра, который излучается или поглощается возбужденными атомами и молекулами анализируемого вещества. Атомы и молекулы могут возбуждаться пламенем горелки, электрической дугой или искрой. Высокая температура (1000°C) в источниках света приводит к распаду молекул большинства веществ на атомы. Поэтому эмиссионный метод, как правило, является атомным анализом.

Излучение атомов всех элементов, присутствующих в пробе, разлагается в спектр призмой или дифракционной решеткой спектрального прибора и регистрируется фотографической пластинкой или фотоэлектрическим устройством.

Известно три типа эмиссионных спектров: линейчатые, испускаемые атомами и ионами раскаленных газов и паров; полосатые, излучаемые раскаленными парами молекул; непрерывные (сплошные), испускаемые раскаленными жидкими и твердыми телами.

Качественный спектральный анализ. При качественном анализе достаточно поместить между электродами небольшую навеску (0,1 — 1 мг), возбудить ее электрической дугой или искрой и сфотографировать спектр. Затем необходимо определить, к излучению какого элемента относится та или иная линия в спектре анализируемой пробы. Для этого определяют длину волны линии по ее положению в спектре, а затем с помощью таблиц устанавливают ее принадлежность к тому или иному элементу. При известном основном составе пробы под спектром анализируемого вещества снимают спектр чистого образца, не содержащего примесей. Для расшифровки спектров применяют таблицы спектральных линий и атласы, которые бывают двух типов. Первый содержит комплекты планшетов с фотографиями дуговых и искровых спектров железа, на которых указаны длины волн всех его спектральных линий, а второй имеет изображение спектра железа рядом со шкалой длин волн в ангстремах, положением наиболее характерных линий элементов периодической системы и длинами их волн и интенсивностей.

Количественный спектральный анализ. Б. А. Ломакиным выведена эмпирическая формула зависимости интенсивности спектральных линий от концентрации элемента примеси:

$$I = aC^b,$$

где I — интенсивность линий элемента; C — концентрация этого элемента в анализируемом веществе, %; a и b — константы, имеющие

определенное физическое значение, определяемое из опыта; коэффициент a зависит от перевода анализируемого вещества в газообразное состояние; b — от поглощения монохроматического излучения данной линии в разряде, т. е. от самопоглощения возбужденных атомов внутри разряда (без самопоглощения $b = 1$).

Это выражение лежит в основе современного количественного спектрального анализа.

Интенсивность линий измеряют с помощью фотографической пластинки. Коэффициенты a и b определяют из двух уравнений с известными концентрациями двух образцов, сфотографированных при одинаковых условиях на одной пластинке. Для спектра образца с неизвестной концентрацией примесного элемента C_x , сфотографированного на той же пластинке, измеряют I_x и находят неизвестную концентрацию по формуле:

$$\lg I = b \lg C + \lg a.$$

Неизвестную концентрацию можно определить и графически, откладывая по оси ординат значения $\lg I$, а по оси абсцисс — соответствующие им концентрации $\lg C$. Имея две или более проб с известными концентрациями, получают градуированную линию.

В практике количественного спектрального анализа пользуются не абсолютными интенсивностями, а отношением интенсивности линии элемента примеси к интенсивности линии основного или специально введенного элемента в равных количествах в эталоны и анализируемые пробы так называемого внутреннего стандарта.

Спектры изучают одним из четырех методов: визуальным, фотографическим, фотоэлектрическим или термоэлектрическим.

Визуальные методы обеспечивают высокую скорость анализа, однако точность их не превышает $\pm(4—5)\%$. Этот метод удобно применять при длительном стабильном источнике света.

Фотографический метод регистрации широко распространен, так как этот метод позволяет одновременно определять большое число элементов и обеспечивает его сравнительно высокую чувствительность ($\pm 2\%$). При фотографической регистрации обычно не требуется никакой перестройки приборов при переходе от одного анализируемого объекта к другому. С помощью этого метода за один прием можно получить полный спектр сложного материала. Почернение спектральных линий, называемое оптической плотностью, измеряют с помощью микрофотометра.

Затем, используя уравнение

$$S = \gamma b \lg C + A,$$

(где S – почернение спектральных линий; C – концентрация примесного элемента в анализируемом веществе, %; γ и A – константы для данной пластинки), строят градуировочный график. При этом по оси абсцисс откладывают $\lg C$, %; а по оси ординат — почернение спектральных линий S . Из уравнения следует, что S линейно связано с $\lg C$.

В спектральном анализе особые требования предъявляются к выбору спектральных линий. Необходимо выбирать такие линии, на которые не накладывались бы линии основного материала, а также других элементов, находящихся в пробе.

В качестве линии сравнения для определения примесей берут слабую линию основного материала. Иногда удобнее ввести в исследуемый материал точное количество другого элемента, который не содержится в этих материалах. Желательно, чтобы обе линии находились на пластинке недалеко друг от друга. Линия определяемого элемента и линия сравнения составляют аналитическую пару.

Измерение почернения на фотопластинке производится с помощью микрофотометров, позволяющих измерить световой поток. Микрофотометры бывают нерегистрирующие (МФ-2) и регистрирующие (МФ-4).

Фотоэлектрический метод позволяет сократить продолжительность анализа до 1–2 мин. Точность метода составляет $\pm(0,5—1)\%$.

Фотоэлектрический приемник превращает лучистую энергию в электрическую, которая измеряется с помощью гальванометра или других приборов. В этом методе исключается получение спектра на фотопластинке, что ускоряет процесс анализа и повышает точность метода. Имеется большое число различных фотоэлектрических установок, отличающихся приемниками и регистрирующими устройствами. Отечественная промышленность выпускает фотоэлектрические установки ФЭС-1, ДФС-10.

Методы построения градуировочных графиков. Количественное определение концентраций элементов в анализируемых пробах в зависимости от способа построения градуировочных графиков может быть произведено следующими методами: 1) методом трех эталонов; 2) методом постоянного графика; 3) методом твердого графика; 4) методом добавок; 5) способом исключения фона.

Метод трех эталонов, предусматривающий трех- или пятикратное фотографирование не менее трех эталонов и анализируемых образцов на одной пластинке. Измерив почернение линий элемента в определяемых пробах, по градуировочному графику находят соответствующие им концентрации. Предварительно строят градуировочный график для каждой спектрограммы. С целью повышения точности каждый эталон и

каждую анализируемую пробу фотографируют по два-три раза и берут средние величины почернений. Преимуществом этого метода является наличие градуировочного графика, построенного для данной пластинки.

Метод постоянного графика основан на построении постоянного градуировочного графика, по которому производят анализ. При этом необходимо строго соблюдать постоянный режим источника возбуждения, условий съемки, проявления, использовать фотопластинки одной партии. Предварительно по эталонным спектрам строится градуировочный график. Анализ исследуемых образцов, сфотографированных на других пластинках, ведется по этому графику. Измерив почернения линий в эталонах, по характеристической кривой пластинки находят соответствующие им логарифмы интенсивности. По логарифмам интенсивности и логарифмам концентраций в эталонах строят градуировочный график.

Метод постоянного графика позволяет значительно сократить расход эталонов. Основное преимущество этого метода заключается в независимости его от области нормальных почернений, так как по характеристической кривой можно определить интенсивность и в области недодержек, а, следовательно, найти и малые концентрации по градуировочному графику.

Метод добавок используют для определения неизвестной концентрации примесей в веществах, используемых в качестве эталонов. В этом методе приготовление образцов с различной концентрацией проводится так же, как и эталонов. Вводимые добавки элемента должны быть того же химического состава, что и определяемая примесь в исследуемой пробе,

Метод исключения фона. Появление фона в линейчатом спектре, получаемом при испарении пробы, связано с наличием диффузионных линий молекулярных соединений элементов, свечением концов электродов, большой плотностью тока и прочими факторами. При этом на спектрограмме кроме линий излучения от возбуждения атомов получается дополнительный сплошной фон, усиливающий измеряемое почернение линий, что может исказить истинное излучение линий.

В этом случае с целью исключения фона определяют соответствующие интенсивности линий и фона. Если фон равномерный, то его иногда используют в качестве внутреннего стандарта.

Методика проведения анализа. Для проведения спектрального анализа требуется 10—15 г материала, который предварительно дробят сначала на стальной плите, а затем в агатовой ступке. Квартованием отбирают 3—5 г образца и измельчают до размера частиц 150—200 мкм.

Анализируемые растворы выпаривают предварительно до получения сухого остатка, который просушивают в сушильном шкафу при температуре 110—120°C.

Необходимый для анализа набор эталонов, служащий для оценки концентрации примесей, должен быть однородным, по основному составу, соответствовать анализируемым пробам, и охватывать необходимый интервал концентраций исследуемых примесей. Для изготовления исходного эталона в выбранную основу вводят анализируемый элемент в форме природного соединения или в виде синтезированных оксидов. Так, при проведении спектрального анализа минерального сырья рекомендуется изменение концентрации элементов в эталонах в следующем порядке: 10; 3; 1; 0,3; 0,1; 0,03; 0,01; 0,003; 0,001; 0,0003; 0,0001%. Применяемая в качестве основы эталона порода должна проверяться спектральным анализом на чистоту в отношении определяемых примесей. Однородность эталонов устанавливается путем фотографирования их спектров на одной и той же пластинке по несколько раз, в порядке возрастания концентраций.

Для улучшения результатов анализа пробы и эталоны разбавляются буферными смесями, являющимися эффективным средством уменьшения влияния состава проб на интенсивность спектральных линий. В качестве веществ для буферных смесей используют соли щелочных металлов, оксиды металлов и др.

При проведении анализа также важен выбор эффективного метода ввода материала в источник его испарения и возбуждения светимости. Из твердых материалов делают электроды, прессуют брикеты, которые помещают на нижний электрод, посыпают порошок в углубления электродов, вводят непосредственно в дугу методом просыпки. Жидкие пробы вводят в пламя в виде аэрозоля. Газообразные вещества исследуют в стеклянных трубках, снабженных электродами.

Наиболее распространенным способом является введение порошка пробы в углубление угольного электрода, который имеет в спектре мало линий, что делает его пригодным для определения большинства элементов. Для электродов используют также прутковую электролитическую медь. С целью увеличения чувствительности определения летучих элементов используют камерные электроды, представляющие собой графитовый или металлический цилиндр, вмещающий от 5 до 10 г вещества.

В последнее время спектральный метод находит все большее применение для анализа сырьевых материалов и полученных на их основе вязущих веществ. При этом определяют как основные элементы, так и сопутствующие им примеси других элементов, входящих в сырьевые компоненты в количествах менее 1%.

Определение магния, кальция, стронция и бария. Аналитические линии этих элементов расположены в основном в видимой и ультрафиолетовой областях спектра. Оксиды и карбонаты этих элементов относятся к тугоплавким соединениям, что обуславливает их медленное испарение. Спектры содержат небольшое число характерных линий, а

поэтому присутствие этих элементов в спектре анализируемой пробы упрощается. Эталонами при количественном анализе служат те же породы, в которых заранее химическим анализом определено их содержание.

Магний. Определяется по линиям 2852,13 и 2802,69 Å и по характерному спектру, состоящему из пяти линий: 2782,97; 2781,42; 2779",83; 2778,29; 2776,69 Å, появляющихся при содержании в пробе 0,001% магния в условиях: навеска пробы 20 мг, сила постоянного тока в угольной дуге 10 А, время испарения 3—5 мин.

Определение магния до 3,0% ведется по линии 2778,29 Å. В качестве линий внутреннего стандарта используют: Си 2824,37 Å при определении магния в шлаках, бокситах; Са 3181,27; 3158,87 и 3006.86 Å в известняках.

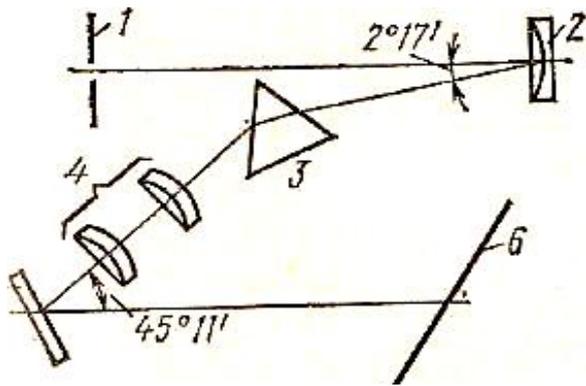
Кальций. Аналитические линии 4226,73; 3968,47; 3933,66 Å расположены в видимой части спектра. Кроме того, в спектре имеются линии 4302,53; 3179,33; 3181,28; 2997,31; 2721,65 и 2398,56 Å. Для количественного определения часто используют линию 3157,87 Å, дающую прямолинейный график от 0,01 до 3% как по абсолютным почернениям, так и по относительным почернениям линий Са 3157.87 Å и Си 3142,44 Å.

Барий. Наиболее чувствительные линии бария находятся в видимой области спектра. При содержании бария в пробе меньше 0,001% самая чувствительная линия 4554,03 Å. Чаще применяется линия 4934,09 Å. В УФ области удобны линии 2335,27 и 2347,58 Å. Другие аналитические линии бария: 5535,48; 3071,58; 2634,78 Å.

Алюминий. Наиболее чувствительными аналитическими линиями алюминия являются 3944,01; 3961,52; 3082,16; 3092,71 Å, которые в угольной дуге обнаруживаются в концентрациях 0,001%. Менее чувствительные линии 3050,07; 2660,39; 2652,48; 2378,41 Å. При анализе проб, содержащих алюминий, образец следует разбавлять угольным порошком, который улучшает процесс испарения алюминия, предотвращая выброс пробы из кратера угольного электрода.

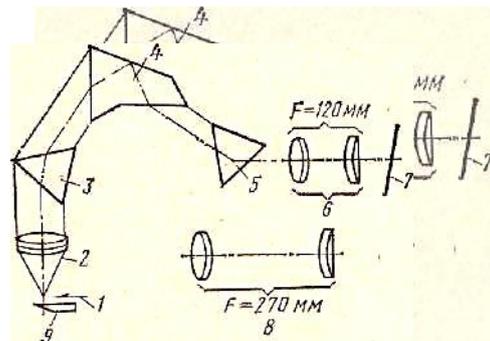
Кремний. К характерным аналитическим линиям кремния относятся 2881,60; 2516,11 Å (высокая чувствительность — 0,001%); 2506,90; 2435,16; 2438,77; 2443,37; 2668,63 Å (менее чувствительные 0,3-1,0%).

Железо. Вследствие большого количества линий и легкости воспроизведения спектр железа принят в качестве стандартной шкалы длин волн. Качественное и количественное определение его проводится по аналитическим линиям как в УФ, так и в видимой областях. Наиболее интенсивные линии в спектре железа: 5020,64; 2599,40; 2599,57; 2598,37; 3018,98; 3016,19; 2901,91; 2904,16 Å. При использовании спектрографа большой дисперсии линия 3020,64 Å появляется при содержании железа 0,0001%. В качестве элемента сравнения берут медь и другие элементы семейства железа.



1 – входная щель; 2 – объектив коллиматора; 3 – призма; 4 – объектив камеры; 5 – поворотное зеркало; 6 – фокальная плоскость.

Рисунок 11.24 - Оптическая схема спектрографа ИСП – 30



1 – входная щель коллиматорной трубы; 2 – объектив коллиматора; 3, 5 – 60-градусные равнобедренные призмы; 4 – призма Аббе; 6 – объектив камеры с фокусным расстоянием 120 мм; 7 – плоскость спектра; 8 – объектив камеры заменяющий объектив 6; 9 – призма сравнения для получения спектра сравнения

Рисунок 11.25 - Оптическая схема спектрографа ИСП-51

Марганец. Определение марганца ведут по наиболее интенсивным линиям, расположенным в УФ области: 2794,82; 2798,27; 2801,08; 2933,05; 4823,52; 2638,17; 2639,85; 2384,05 Å. В видимой же области наиболее чувствительны линии 4030,76; 4033,07; 4034,49 Å.

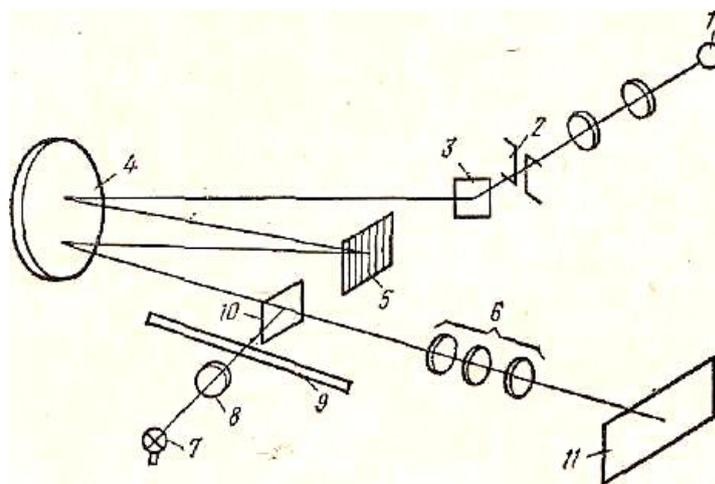
Натрий. Определение натрия проводят по линиям, расположенным в УФ области: 5889,95; 5895,92 Å (0,0001—0,0003%); 3302,34; 3302,94 Å (0,03—0,01%); 8183,26; 2852,83; 2853,03; 2680,34; 2680,44 Å (0,3-0,1%).

Калий. Обнаружение калия значительно сложнее, чем натрия, так как в УФ области отсутствуют интенсивные аналитические линии. Поэтому определение калия от 0,001% и выше проводится по линиям 7698,98 и 7664,91 Å, а также по линиям 4044,14 и 4047,20 Å, появляющимся в спектре при содержании калия около 0,5%.

Сера. Для определения серы используют вакуумные дифракционные спектрографы, а спектр получают в низковольтной искре и атмосфере инертных газов. Аналитические линии серы: 2863,6; 8855,9; 5453,9; 4694,1 Å. Сера также может быть количественно и качественно обнаружена и в другой области по линиям 1807,31; 1820,37; 1826,25 Å (начиная с концентрации 0,001—0,005%).

Для проведения массовых анализов наиболее широко распространен кварцевый спектрограф ИСП-28, позволяющий получить спектры в широком интервале длин волн (2050—6900 Å), в котором находятся основные линии большинства элементов.

Кварцевый спектрограф ИСП-30 (рис. 3.24) является модификацией прибора ИСП-28; он имеет реле времени, которое позволяет автоматически выдерживать экспозицию и осуществлять подъем кассеты.



1 – источник света; 2 – входная щель; 3 – поворотное зеркало; 4 – зеркальный объектив; 5 – решетка; 6 – объектив, проектирующий шкалу на фокальную поверхность; 7 – лампочка для подсвечивания шкалы; 8 – осветительная линза; 9 – шкала длин волн; 10 – поворотное зеркало.

Рисунок 11.26 - Оптическая схема спектрографа ДФС- 8:

Наибольшая линейная дисперсия приборов ИСП-28 и ИСП-30 (при $\lambda = 2000 \text{ \AA}$ дисперсия составляет $3,5 \text{ \AA/мм}$, а при 3600 — $25,0 \text{ \AA/мм}$) не обеспечивает решения многих аналитических задач в ближней и видимой инфракрасной области, где дисперсия кварцевого стекла резко уменьшается. Поэтому при определении элементов, основные линии которых находятся в этой области спектра, работу следует проводить на спектрографах со стеклянной оптикой. К числу таких приборов относится трехпризменный спектрограф ИСП-51, работающий в видимой области спектра (3700 – 9800 \AA) (рис. 11.25). Конструкция спектрографа разборная — призменная часть, коллиматорная труба и камерная труба.

Более широкие возможности дает использование спектрографа с дифракционной решеткой, позволяющей увеличить дисперсию во всем интервале длин волн. Например, спектрограф ДФС-8 с плоской дифракционной решеткой предназначен для фотографирования спектра от 2000 до $10\,000 \text{ \AA}$ (рис. 11.26). Этот прибор, так же как и прибор ДФС-13, позволяет производить наиболее полное изучение) состава веществ и определять примеси в них других элементов, которые на спектрографе средней дисперсии не удастся обнаружить.

Каждый из описанных приборов применяют для решения конкретных аналитических задач. При этом целесообразно производить съемку двух или трех правильно выбранных областей спектра.

11.2.2 Молекулярная спектроскопия

Для изучения строения и свойств молекул, а также природы и силы межмолекулярного взаимодействия применяют молекулярную спектроскопию. В основу этого метода положено изучение взаимодействия вещества с электромагнитным излучением в широком интервале частот, начиная с радиоволн и кончая излучением, т. е. по всему электромагнитному спектру.

Электромагнитное излучение характеризуется как волновыми (длина волны или частота колебаний), так и энергетическими (электрон-вольты или джоули) параметрами. Длина волны и частота колебаний связаны между собой уравнением $\nu = c/\lambda$, где ν — частота колебаний, Гц ($1\text{ Гц} = 1\text{ с}^{-1}$); c — скорость света в вакууме ($3 \cdot 10^{10}\text{ см} \cdot \text{с}^{-1}$); λ — длина волны в ангстремах ($1\text{ \AA} = 10^{-10}\text{ м} = 10^{-7}\text{ мм}$), нанометрах ($1\text{ нм} = 1\text{ мкм} = 10^{-6}\text{ мм} = 10^{-9}\text{ м}$), микрометрах ($1\text{ мкм} = 10^{-6}\text{ м}$). Часто излучение характеризуется также волновым числом ν , измеряемым в обратных сантиметрах, см^{-1} *

Переходя из одного стационарного состояния в другое, молекула испускает или поглощает квант света, энергия которого определяется разностью энергий исходного и конечного стационарных состояний. Оптическая молекулярная спектроскопия в зависимости от природы энергетических уровней подразделяется на вращательную, колебательную и электронную. Движение всей молекулы относительно ее неподвижного центра тяжести обуславливают вращательные спектры. Изменение взаимного расположения атомов в молекуле дает колебательный спектр. Электронные спектры возникают при изменении распределения электронной плотности.

По величине поглощаемых и излучаемых квантов выделяют ультрафиолетовую, видимую и инфракрасную области. УФ область спектра охватывает интервал длин волн от 100 до 400 нм; видимая — от 400 до 750 нм; ИК область — от 0,75 до 300 мкм (рис. 3.24). УФ область подразделяют на далекую, или вакуумную (100—200 нм), среднюю (200—300 нм) и близкую (300—400 нм). ИК область состоит из далекой (15—300 мкм), средней (2,5—15 мкм) и близкой (0,75—2,5 мкм). Такое деление обусловлено тем, что не существует одного и того же источника, приемника излучения и оптического материала для получения спектров поглощения в диапазоне $100 - 100\,000\text{ см}^{-1}$ (рис. 11.27).

* Связь между волновыми и энергетическими параметрами выражается следующими соотношениями:

$$\lambda_{\text{нм}} = \frac{10^7}{\nu} \text{ см}^{-1} = \frac{2891,2}{E} \text{ ккал/моль} = \frac{1239,81}{E} \text{ эВ};$$

$$\nu \text{ см}^{-1} = 0,349758 \cdot 10^3 E \text{ ккал/моль} = 8,06575 \cdot 10^3 E \text{ эВ} = \frac{10^7}{\lambda} \hat{u} ;$$

$$E \text{ ккал/моль} = 23,0609 E \text{ эВ} = 2,85912 \cdot 10^{-3} \nu \text{ см}^{-1} = \frac{28591,2}{\lambda} \hat{u} ;$$

$$E \text{ эВ} = 0,123981 \cdot 10^{-3} \nu \text{ см}^{-1} = 4,33634 \cdot 10^{-2} E \text{ ккал/моль} = \frac{1239,81}{\lambda} \hat{u} .$$

Выбор материалов для спектральной оптики зависит в основном от их прозрачности и линейной дисперсии в рабочей области спектра. Линейная дисперсия представляет собой величину, измеряемую отношением расстояния между двумя близкими линиями на фокальной поверхности прибора к разности длин волн. Дисперсия показывает, на каком расстоянии друг от друга находятся две спектральные линии, если длины волн различаются на один ангстрем.

В видимой области используют стекла различного состава, имеющие большую дисперсию, особенно для фиолетового и синего участков спектра. В ультрафиолетовой области в качестве оптического материала применяют кристаллический кварц. В вакуумной ультрафиолетовой области — природный флюорит (CaF_2) и фтористый литий (LiF). В ближней инфракрасной области материалом оптики являются оптическое стекло и кристаллический кварц. Для фундаментальной инфракрасной области используют солевую оптику— LiF (до 6 мкм), CaF_2 (до 9 мкм), NaCl (до 15 мкм), KBr (до 27 мкм), CsI (до 40 мкм). В далекой инфракрасной области применяют дифракционные решетки с различным количеством штрихов на 1 см.

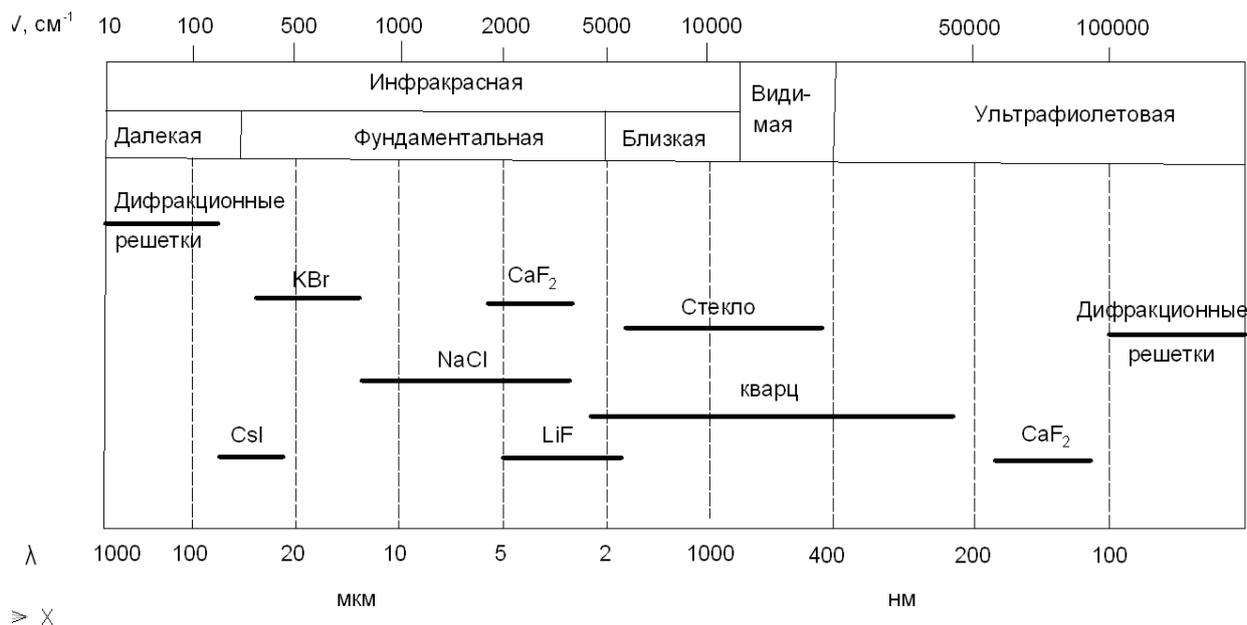


Рисунок 11.27 - Область прозрачности оптических материалов

Преимущества ИК спектроскопии состоят в возможности непрерывного наблюдения за аморфными, плохо идентифицируемыми или вообще не фиксируемыми рентгеновским методом веществами. Этот метод занимает мало времени (измерение вместе с подготовкой пробы проводится в течение часа) и требует очень мало материала (около 1—2 мг).

В области вяжущих веществ в настоящее время предметом исследований является углубленное изучение механизма гидратационного твердения. При этом наряду с другими методами эффективным является метод ИК спектроскопии. С помощью этого метода возможно одновременное определение несвязанной воды (по деформационным колебаниям при 1629 см^{-1}), а также свободных и ассоциированных групп ОН (по валентным колебаниям при 3650 см^{-1}).

Вследствие малой рассеивающей способности атомов водорода рентгеновским методом не представляется возможным изучить характер связи воды с минералами.

Для производства цемента желательно применять сырьевые компоненты, характеристики которых изменялись бы незначительно. Поскольку изменения химического и минерального состава их могут быть обнаружены с высокой степенью точности методом ИК спектроскопии, то этот метод успешно может быть использован в качестве дополнения к другим методам анализа сырьевых материалов.

Принципиальная, оптическая схема спектрального прибора приведена на рис. 11.28. От источника излучения луч сложного спектрального состава, пройдя через кювету с образцом 2, поступает через входящую щель 3 в монохроматор 4, состоящий из фокусирующей оптики 5 и

диспергирующей системы 6, которая может быть в виде призмы или дифракционной решетки, а затем через выходную щель 7 подается последовательно на приемник излучения 8 и регистрирующее устройство 9. Фокусирующая оптика и диспергирующая система создают в фокальной плоскости монохроматические изображения входящей щели, а совокупность этих изображений образует спектр.

Спектр может регистрироваться визуально (спектроскопами), фотографически (спектрографами) и фотоэлектрически, (фотометрами, спектрометрами, спектрофотометрами). Широко используется прибор спектрофотометр, который независимо от спектрального диапазона и принципа диспергирования (призменный, дифракционный или интерференционный) состоит из источника излучения, монохроматора и приемно-регистрирующего устройства.

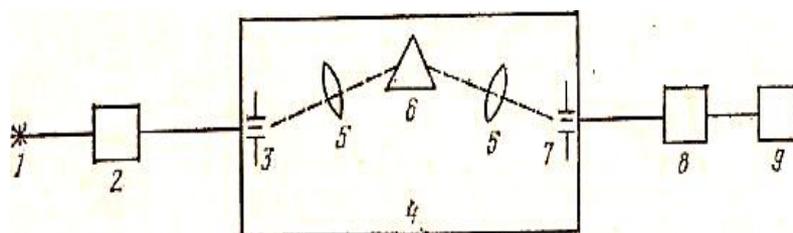


Рисунок 11.28 - Схема прибора для исследования оптических спектров

Источники излучения. В абсорбционной молекулярной спектроскопии используют два типа источников излучения — тепловые и электроразрядные (газоразрядные). Тепловые источники — вакуумные и газонаполненные электрические лампы с нитью накала в виде спирали из тугоплавких металлов или стержня из оксидов редкоземельных металлов. Тепловые источники обладают непрерывным (сплошным) распределением энергии в широком диапазоне частот.

Электроразрядные источники излучения — лампы, наполненные парами металлов или газами, излучающими в электрическом разряде, могут иметь как сплошной, так и дискретный спектр излучения.

В УФ области используют водородные газоразрядные лампы; в видимой и близкой ИК областях — вакуумные или газонаполненные лампы с вольфрамовой нитью; в коротковолновой и средней ИК областях — штифт Нернста (стержень размером 30 x 1—3 мм, изготовленный из оксида циркония с примесью оксидов иттрия, тория, церия и других элементов) и силитовый (глобар), изготовленный из карбида кремния.

Монохроматоры. Для разложения сложного лучистого потока на его монохроматические составляющие используют приборы, называемые

монохроматорами. Их применяют во всех оптических областях спектра: от вакуумного ультрафиолета до далекой инфракрасной области. Основным элементом монохроматора является диспергирующая система в виде призмы или дифракционной решетки.

Одним из наиболее распространенных является монохроматор Литтрова, представляющий собой автоколлимационную систему (рис. 11.29). Сложный лучистый поток, пройдя через входную щель 1, попадает на параболическое зеркало 2 и, отразившись от него, проходит через диспергирующую призму 3, а затем разложенный призмой луч отражается от плоского зеркала 4, проходит через призму 3 и фокусируется зеркалами 2 и 5 на выходную щель 6. Монохроматическое излучение выделяется посредством совместного вращения призмы 3 и плоского зеркала 4.

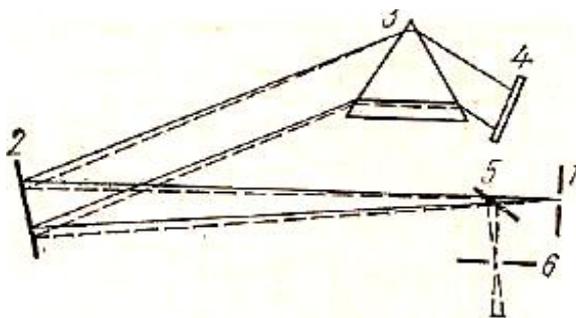


Рисунок 11.29 - Схема монохроматора автоколлимационной системы Литтрова

К оптическим характеристикам монохроматора относятся линейная дисперсия, разрешающая способность и светосила. Линейная дисперсия — часть спектра в плоскости выходной щели, приходящаяся на спектральный интервал, равный 1Å . Разрешающая способность монохроматора — способность различать две близко расположенные спектральные линии равной интенсивности. Призменные монохроматоры обладают малой разрешающей способностью (10^3 — 10^5); с дифракционной решеткой $\approx 5 \cdot 10^5$; интерференционные — несколько миллионов.

Светосила монохроматора — отношение лучистого потока, прошедшего через выходную щель прибора, к яркости его входной щели.

Приемники излучения. Подразделяются на тепловые, обладающие высокой инерционностью, и фотоэлектрические — практически безинерционные. В УФ и видимой областях спектра, абсорбционные измерения проводят с помощью фотоэлементов, имеющих внешний фотоэффект (вакуумные или газонаполненные фотоэлементы и фотоумножители). В ИК области спектра в качестве приемника применяют фотоэлементы с внутренним фотоэффектом — фотосопротивления,

балометры (приемники радиации, принцип действия которых основан на зависимости сопротивления металла или полупроводника от температуры), термоэлементы и оптико-акустические приемники.

Регистрация спектров поглощения. При проведении абсорбционного спектрального анализа излучение источника света, разложенное в спектр в монохроматоре, необходимо принять приемником, а затем зарегистрировать. Фотоэлектрическая регистрация спектров сводится к усилению и регистрации электрических сигналов, возникающих в термо- или фотоприемниках под действием падающего излучения.

Обычно спектр записывается с помощью самописца в координатах $I—\nu$ или $I—\lambda$, где I — интенсивность, выраженная в единицах пропускания или оптической плотности; ν — волновое число; λ — длина волны.

Спектрофотометры по способу фотоэлектрической записи спектров подразделяются на однолучевые и двухлучевые. Однолучевой способ, основанный на последовательной записи двух спектров — спектра излучения источника и спектра излучения, прошедшего через образец, трудоемок, и почти не применяется. В отличие от однолучевого способа, который требует дополнительных расчетно-графических операций, двухлучевой способ регистрации позволяет записывать непосредственно спектр поглощения.

Для обеспечения высокой точности измерения в спектрофотометрах применяют нулевой метод. Так же как и при методе прямого усиления, сигнал от приемника света усиливается, и попадает на показывающий прибор. После этого на вход усилителя от специальной схемы подают компенсирующий сигнал с противоположным знаком. Напряжение этого сигнала увеличивают до тех пор, пока оба сигнала не станут равны друг другу. При этом стрелка показывающего прибора возвратится на нулевое положение.

Величина компенсирующего сигнала, подаваемого через калиброванный делитель напряжения, замеряется по шкале делителя. По этой величине определяют интенсивность сигнала.

По ИК спектрам могут быть определены такие параметры молекул, как межатомные расстояния, валентные углы, силы связи и т. д. Вследствие того, что ИК спектр, даваемый любым веществом, характеризует его однозначно, этот метод применяется при идентификации неизвестных веществ. При этом достаточно иметь для сравнения набор спектров пропускания, снятых с чистых, известных по составу веществ.

Спектры поглощения веществ в ультрафиолетовой, видимой и инфракрасной областях широко используют для аналитических целей. При этом интенсивность полос поглощения, характеризующую концентрацию анализируемого вещества, измеряют как отношения интенсивностей монохроматического излучения падающего на образец I_0 и прошедшего через него I_1 . Интенсивность поглощения и пропускания образцом

излучения может быть выражена следующим образом: $(I_1/I_0) 100$ — процент пропускания; $[(I_0 - I_1)/I_0] 100$ — доля поглощенного излучения, %.

Однако практически часто используют величину оптической плотности, представляющую десятичный логарифм отношений интенсивностей падающего и прошедшего монохроматических излучений:

$$D = \lg \frac{I_0}{I}$$

При вычислении интегральной интенсивности поглощения в инфракрасной области применяют натуральный логарифм отношения интенсивностей падающего и проходящего монохроматических излучений. Интегральная интенсивность поглощения измеряется площадью под кривой, вычерченной в координатах $\ln \frac{I_0}{I} - \nu$, Гц.

Концентрация вещества может быть выражена в массовых и объемных долях компонента, а также в моль/л, а толщина слоя — в мм, см.

Если концентрацию вещества измеряют в молях на литр (молярная концентрация), а толщину поглощающего слоя — в сантиметрах, тогда фактор интенсивности называется молярным коэффициентом поглощения ϵ .

Обычно в инфракрасной области спектр записывают в процентах пропускания или процентах поглощения. Спектр характеризуется двояко: длинами волн максимумов поглощения и интенсивностью в этих максимумах или длинами волн минимумов кривой поглощения и интенсивностью в них.

Современные двухлучевые спектрофотометры позволяют автоматически регистрировать инфракрасные спектры поглощения твердых и жидких веществ в процентах пропускания, в различном диапазоне волновых чисел. Так, например, спектрофотометр ИКС-22 — в диапазоне $5000 - 650 \text{ см}^{-1}$; ИКС-22А — $5000 - 1250 \text{ см}^{-1}$; ИКС-29 — $4200 - 400 \text{ см}^{-1}$; спектрофотометры ГДР «UR-20» и «Specord 75IR» — в диапазоне $4000 - 400 \text{ см}^{-1}$. В последнем диапазоне лежат полосы поглощения почти всех функциональных групп органических соединений.

На рис. 11.30 приведена схема двухлучевого спектрофотометра «Specord 75IR». Исходящие из источника I световые потоки измерения и сравнения проходят соответственно через исследуемую 2 и эталонную пробу 3 в кюветном отсеке прибора. У зеркального модулятора 4 оба световых потока сходятся, который попеременно (с частотой $12,5 \text{ Гц}$) направляет их во входную щель монохроматора 5 . Секторный диск на валу двигателя 22 , обеспечивающий чередование световых потоков измерения и сравнения, дополнительно имеет два узких черных сектора, которые, перекрывая периодически ход лучей, дают промежуточные темные импульсы частотой 25 Гц , обеспечивая автоматическое

регулирование усиления в зависимости от энергии излучения. Приемный элемент 6 превращает выделенный монохроматором компонент модулированного излучения в электрические сигналы, поступающие последовательно на предусилитель 7 и главный усилитель 8. На работу последнего может влиять выпрямленный сигнал (25 Гц), который ответвляется избирательным контуром автоматического регулирования усиления 9. Затем сигнал с частотой 12,5 Гц поступает на селективный главный усилитель 10 и на контактный демодулятор 11, механически связанный с контактным модулятором 12, а в контуре проверки энергии — с зеркальным модулятором 4. Прерывающий усилитель 13 (50 Гц) преобразовывает выпрямленный демодулятором сигнал в переменный, который поступает на приводной усилитель. Питаемый последним серводвигатель 14 изменяет через измерительную диафрагму 23 сечение светового потока сравнения до выравнивания интенсивностей монохроматических компонентов обоих световых потоков, т. е. до исчезновения сигнала 12,5 Гц. Диафрагма 23, отверстие которой пропорционально разности коэффициентов пропускания обеих проб механически связана с пером самописца 15 и ползунками трех потенциометров — датчиков в контурах проверки энергии излучения, автоматического регулирования усиления и ввода измеряемой величины. Показатель волнового числа изменяется валом развертывания 20 с лимбом волновых чисел. Автоматическая смена дифракционной решетки осуществляется двигателем 21 с задающей обмоткой, полюса которой по достижении переходного волнового числа переключаются. Между валом развертывания и кареткой абсцисс самописца имеется передача масштаба 18, которая путем смены зубчатых колес позволяет выбрать один из пяти масштабов. Сменные колеса, имеющиеся между кареткой абсцисс и двигателем развертывания 17, дают возможность выбрать четыре разных времени записи. Двигатель развертывания связан с приводным усилителем 16, которым управляет замедляющий усилитель 13, способствующий при больших амплитудах выходного сигнала автоматически снижать число оборотов двигателя. Двигатель быстрого хода 19 может работать вместо двигателя развертывания.

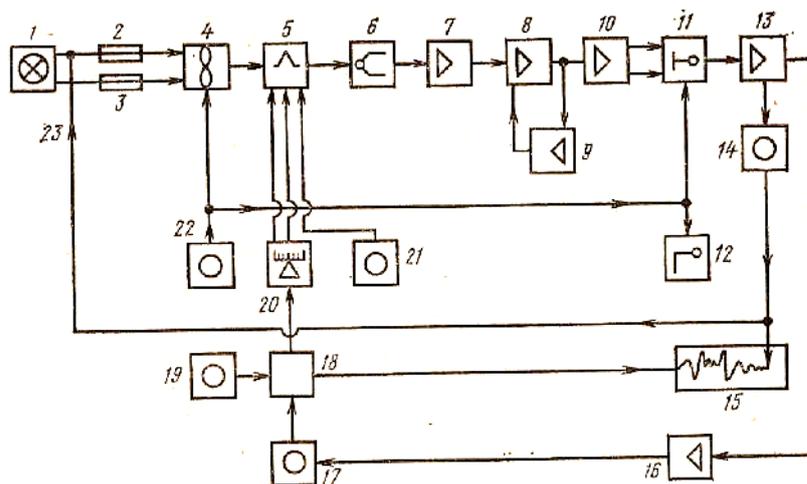


Рисунок 11.30 - Блок-схема двухлучевого ИК спектрометра «Спекорд 75-IR»

Градуировка спектральных приборов. С целью уменьшения ошибок при определении интенсивности аналитических линий и проверки волновых чисел необходимо градуировать спектральные приборы по эталонным веществам.

Градуировку спектральных приборов по длинам воли проводят, используя индивидуальные вещества, волновые числа максимумов полос поглощения которых точно известны. Кроме того, спектры поглощения этих веществ должны содержать достаточное количество узких полос.

Для грубой градуировки пригодны полистирольная пленка толщиной 25 мкм, имеющая характерные полосы поглощения в интервале 3100—2800 и 2000—700 см⁻¹, а также трихлорбензол с 400 до 650 см⁻¹ (призма КВг), с 3600 до 4900 см⁻¹ (призма LiF) и инден с 1000 до 1300 см⁻¹ (призма NaCl) по полосе 1018,5 см⁻¹.

Более точная градуировка в широком диапазоне спектра достигается при использовании в качестве эталонов веществ, приведенных ниже:

Газообразное вещество	Волновое число, см ⁻¹	Газообразное вещество	Волновое число, см ⁻¹	
H ₂ O (в воздухе)	3950 – 3740	C ₂ H ₂	3350 – 3220	
	2090 – 1260		1380 – 1280	
	620 – 400		790 – 690	
NH ₃	3560 – 3390	CH ₄	3200 – 2960	
	1755 – 1530		1370 – 1240	
	1220 – 740		HCl	3040 – 2620
	750 – 450		HBr	2710 – 2390
HCN	3380 – 3240	CO ₂ (в воздухе)	2390 – 2230	
	790 – 540		700 – 630	
			CO	2240 – 2050

Область характерных частот для некоторых соединений

<i>Вещества</i>	<i>Область частот, см⁻¹</i>	<i>Вещества</i>	<i>Область частот, см⁻¹</i>
α -Al ₂ O ₃	650 – 600	α -Fe ₂ O ₃	500
β -Al ₂ O ₃	850 – 700	Железистые гранаты	650 – 550
θ -Al ₂ O ₃	850 – 700	Ca ₂ Fe ₂ O ₅	700 – 550
CaAl ₂ O ₄	800 – 750	Ca ₂ Mg ₂ SiO ₇	600 – 500
Алюминиевые гранаты	800 - 700	Mg ₂ SiO ₄	450 – 300

Приготовление исследуемых образцов. При абсорбционном анализе, так же как и при других спектральных исследованиях, одним из решающих факторов, от которых зависит точность определений, является метод приготовления исследуемых образцов. Основная сложность ИК спектрального анализа многокомпонентных систем заключается в выборе того или иного метода наиболее полного выделения отдельных компонентов сложного вещества. При этом приходится применять разнообразные аналитические и физико-химические методы. Современные методы препарирования позволяют приготовить образцы твердых, жидких и газообразных веществ, обеспечивающие получение вполне надежных с высокой степенью воспроизводимых спектров.

Образцы твердых веществ. Универсальный метод приготовления образцов твердых веществ — совместное прессование тонкого порошка пробы с каким-либо веществом, которое при прессовании дает однородные пластинки, прозрачные в нужной области спектра. Например, образцы, исследуемые в ИК и УФ областях спектра, готовят совместным прессованием анализируемого вещества с безводным бромистым калием. Образцы твердых веществ должны иметь постоянные толщины, большие поперечные размеры, чтобы полностью перекрывать сечение пучка лучей в кюветном отсеке. Оптимальные толщины твердых образцов для исследования в ИК области спектра составляют несколько сотых миллиметра.

Предварительно растертые до пудрообразного состояния исследуемое вещество и бромистый калий тщательно смешивают, и прессуют в специальной пресс-форме под давлением $5 \cdot 10^8$ — $1 \cdot 10^9$ Па. При этом получают однородные, прозрачные диски. КВг предварительно размалывают, просеивают и сушат при 135°C в течение 148 ч.

Тонкий препарат нужной толщины можно получить путем выпаривания раствора исследуемого вещества на пропускающей ИК излучение подложке. Растворы, не дающие сплошных пленок, выпаривают так, чтобы получался равномерный тонкий слой мелких кристаллов. В диапазоне волновых чисел ниже 2000 см^{-1} такие мелкокристаллические

образцы позволяют получить хорошие спектры, в то время как в диапазоне больших волновых чисел коэффициенты пропускания занижаются эффектами рассеивания.

Твердые вещества иногда исследуют в виде суспензий, используя в качестве дисперсионной среды вазелиновое масло. Полученные в последнем случае спектры имеют менее четкие пики поглощения вследствие имеющегося эффекта рассеивания.

Из-за сложности приготовления образцов твердых веществ как для качественного, так и в особенности для количественного анализа более целесообразно твердые вещества для ИК спектрального анализа переводить в раствор.

Образцы жидких веществ. При измерении спектров жидкостей оптимальная толщина образца лежит в диапазоне от нескольких миллиметров до 0,02 мм, что в известной мере осложняет снятие спектра. Поэтому в ряде случаев, особенно при количественном анализе, снимают спектры разбавленных растворов, так как точность измерения толщин тонких слоев жидкостей, находящихся в кюветах, недостаточна. Вследствие того, что в общий спектр раствора всегда входят характерные полосы растворителя, последний должен обладать как можно меньшими поглощающими свойствами в исследуемом диапазоне волновых чисел. Для получения полного ИК спектра исследуемого вещества изменяют не только концентрацию и толщину слоя раствора, но и вид растворителя.

Растворители должны быть прозрачными в области поглощения исследуемого вещества, не должны химически взаимодействовать как с материалом кювет, так и растворенным веществом.

Поскольку в ИК области используют кюветы, изготовленные из NaCl, KBr и т. д., то при работе с такими кюветами не могут быть использованы вода и водосодержащие растворители. В качестве растворителей используют четыреххлористый углерод, хлороформ, тетрахлорэтилен и сероуглерод.

Снимая спектры растворов, необходимо учитывать отражение и рассеяние светового потока при переходе из одной среды в другую, а также поглощение растворителем. С этой целью измеряют относительную интенсивность светового потока, прошедшего через кювету с чистым растворителем, и светового потока, прошедшего через кювету с анализируемым раствором, при одинаковой интенсивности световых потоков, падающих на обе кюветы.

Влияние собственного спектра растворителя можно скомпенсировать путем включения в ход лучей сравнения компенсационной кюветы, наполненной растворителем.

При снятии спектров жидкостей используют кюветы с постоянной толщиной и разборные кюветы. Окошки в кюветах изготовлены из кварца, стекла или хлоридов щелочных и щелочноземельных металлов.

Образцы газообразных веществ. Для анализа газов используют стеклянные и металлические кюветы, торцы которых снабжены тонкими окошками, прозрачными в соответствующей спектральной области; в УФ области — кварцевыми, в видимой области — стеклянными, в ИК — из хлоридов щелочных и щелочноземельных металлов. Оптимальные условия для определения коэффициентов пропускания газов достигаются путем изменения давления в газовой кювете, которая перед заполнением ее тем или иным газом вакуумируется. ИК спектры газов в основном состоят из нескольких острых и глубоких пиков поглощения в узком диапазоне волновых чисел. Кюветные окошки готовят из кристаллов $\text{TiBr} + \text{Ti}$, KBr , NaCl , As_2S_3 , CaF_2 .

Одинаковые по химическому составу и строению группы, слагающие различные соединения, поглощают в узком интервале частот, называемых характеристическими или групповыми. Такими группами являются группы $\text{Si} - \text{O}$, $\text{O} - \text{H}$, $\text{Al} - \text{O}$, $\text{C} - \text{H}$ и др.

Колебания, при которых изменяются длины связей между отдельными атомами, называются валентными. Если же изменяются углы между связями, то колебания называются деформационными.

Характеристические частоты $\text{C}-\text{H}$ -групп (метильных, метиленовых и метиновых) находятся в областях $3000 - 2800$; $1400 - 1300$ и около 700 см^{-1} . Пики 2962 и 2872 см^{-1} — симметричные и асимметричные колебания метильной группы, а пики 2926 и 2853 см^{-1} — валентные колебания метиленовой группы. Метиновая группа CH имеет относительно слабую полосу поглощения при 2890 см^{-1} , которая перекрывается интенсивными полосами поглощения метильной CH_3 -и метиленовой CH_2 -групп.

Полосы поглощения в области $1300 - 1400$ и около 700 см^{-1} отвечают деформационным колебаниям $\text{C} - \text{H}$ -групп (метильных, метиленовых и метиновых). Метильная группа CH_3 характеризуется полосами при 1460 см^{-1} — деформационные антисимметричные колебания, при 1380 см^{-1} — симметричные. Метиленовая группа CH_2 при 1467 см^{-1} — ножничные колебания; в области $720 - 790 \text{ см}^{-1}$ — маятниковые колебания, при 1300 см^{-1} — крутильные и веерные колебания.

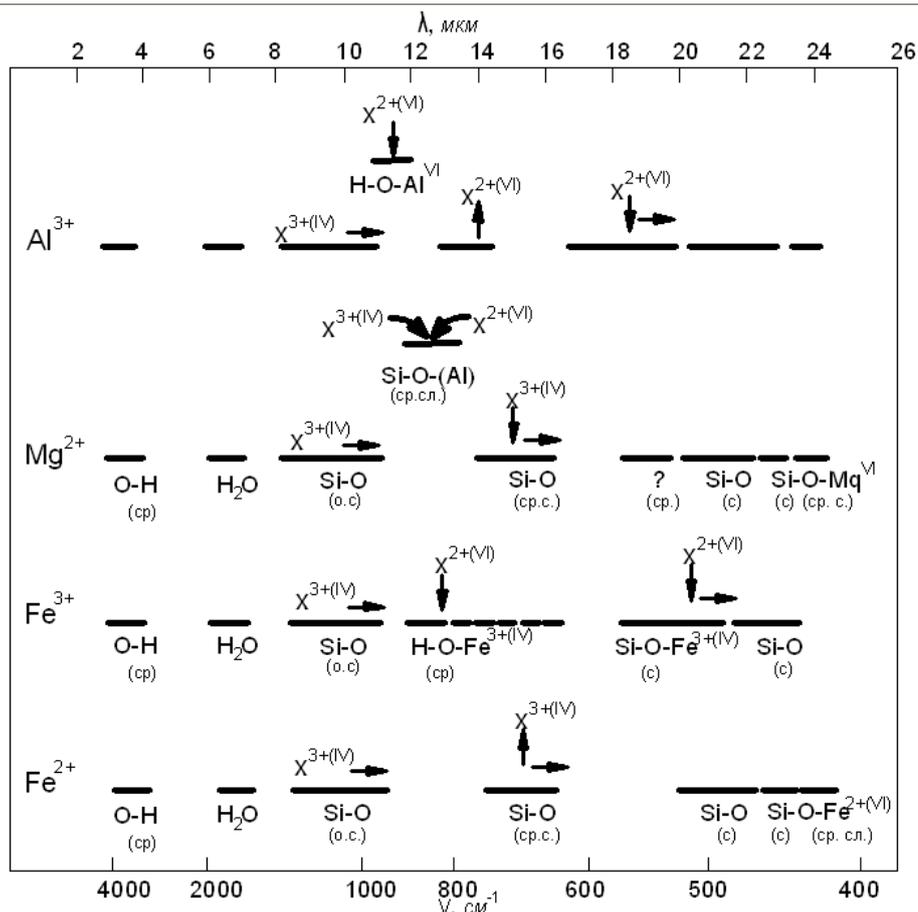


Рисунок 11.31 - Положение полос поглощения слоистых силикатов с центральным ионом октаэдрической структуры

Наличие гидроксильной группы в соединении изменяет характерные полосы поглощения. В области $2500\text{—}3600\text{ см}^{-1}$ появляются полосы поглощения, характеризующие валентные колебания О—Н-групп, а при $1250\text{—}1400\text{ см}^{-1}$ — деформационные колебания ОН- групп.

На рис. 11.31 приведено положение полос поглощения слоистых силикатов с центральным ионом октаэдрической структуры Al^{3+} , Fe^{3+} , Mg^{2+} , Fe^{2+} . Полосы в области от 900 до 1100 (валентные колебания) и от 430 до 460 см^{-1} (деформационные колебания), так же как и полоса 668 см^{-1} , относятся к полосам поглощения Si — O - групп.

Полосы поглощения в области от 3300 до 3800 см^{-1} обусловлены валентными колебаниями ОН - групп. Кроме того, у диоктаэдрических структур, содержащих в основном в узлах с октаэдрической координацией трехвалентные ионы, в области от 800 до 1000 см^{-1} появляется другая полоса поглощения группы ОН. Ее положение зависит от длины и прочности связи металл — гидроксил. Эти полосы поглощения на рис. 3.31 отмечены как Н—ОА1 или Н—ОFe³⁺ и обусловлены деформационными колебаниями.

ИК спектры алюмосиликатов очень чувствительны к замещению ионов с различными зарядами, например Al^{3+} вместо Si^{4+} при коор-

динационном числе 4, или Mg^{2+} вместо Al^{3+} , либо, наоборот, при координационном числе 6, и менее чувствительны к замещению ионов с одинаковыми зарядами. Замещение ионов в узлах с определенной координацией будет сильно влиять на полосы поглощения, которые связаны с ионами, находящимися в узлах с той же самой координацией. Обозначения X^{3+} и X^{2+} над полосами поглощения относятся к трех- и двухвалентным катионам, а римские цифры указывают координационное число тех мест в решетке, где происходит замещение. Перпендикулярные стрелки показывают увеличение или уменьшение интенсивности, а параллельные — изменение частоты в указанном направлении. Перпендикулярные стрелки указывают частоту, а параллельные начинаются с частоты, где полоса обладает максимумом поглощения в образце с незначительным замещением.

Введение трехвалентных ионов в узлы с тетраэдрической координацией, например Al^{3+} вместо Si^{4+} , во всех случаях вызывает смещение полос поглощения главного валентного колебания $Si-O$ (область от 900 до 1100 cm^{-1}) в сторону меньших частот за счет увеличения в среднем расстояния (Si, Al) — O и полного характера связи.

Частота валентного колебания связи $Si-O$ уменьшается линейно с увеличением доли ионов алюминия в положении с тетраэдрической координацией.

Силовая постоянная деформационного колебания связи $Si-O-Si$ заметно не меняется при замещении Si^{4+} на Al^{3+} .

Интенсивность полосы $H-O-Al$ также очень чувствительна к введению двухвалентных ионов в октаэдрическое положение — уменьшается с увеличением степени замещения.

Одним из существенных ограничений в применении ИК спектроскопии при изучении твердых тел состоит в том, что связь катион — кислород не дает никакой характеристической полосы, если катион щелочной (Na, K) или щелочноземельный (Ca, Sr, Ba). Это ограничение особо важно учитывать при изучении спектров вяжущих веществ.

В структуре твердых тел вода может находиться в виде молекул H_2O (кристаллизационная и в некоторых случаях адсорбированная) и в виде групп OH основных или кислотных. Определение принадлежности OH -групп к кислотным или основным соединениям служат классическим образцом применения ИК спектроскопии. Присутствие молекул воды характеризуется появлением полос поглощения в двух областях: 3700—3000 и 1700—1600 cm^{-1} . Вторая область — характеристическая для молекул H_2O , в то время как первая в равной мере характерна для OH -групп (рис. 11.31).

В области характеристического поглощения силикатов различных типов по мере возрастания степени «конденсации» тетраэдров $SiO_4[SiO_4$ (изолированные) $\rightarrow Si_2O_7 \rightarrow (SiO_3)_\infty$ (цепи) $\rightarrow (Si_2O_5)_\infty$ (слои) \rightarrow трехмерные

структуры] смещаются в сторону высоких частот. Так, для «изолированных» тетраэдров ортосиликатов областью характеристического поглощения является 950—900 см⁻¹, а для «конденсированных» тетраэдров кремнезема — около 1100 см⁻¹.

Различные модификации кремнезема (кварц, тридимит, кристобалит) характеризуются различными спектрами поглощения (особенно в области низких частот). Тем не менее, все они обнаруживает интенсивное поглощение в области 1100 см⁻¹.

Возрастание координационного числа всегда приводит к смещению характеристической области поглощения в сторону низких частот.

11.2.3 Спектроскопия электронного и ядерного (протонного) магнитного резонанса

Для изучения физико-химических процессов, протекающих в твердых, жидких и газообразных веществах, все шире используется спектроскопия электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) и ядерного магнитного резонанса (ЯМР). Наиболее распространен ядерный магнитный резонанс на протонах — протонный магнитный резонанс (ПМР).

Спектры ЭПР и ПМР получаются при поглощении веществом высокочастотных радиоволн.

Электронный парамагнитный резонанс. Е. К. Завойский в 1944 г., проводя в Казанском университете исследования парамагнитной релаксации на высоких частотах при параллельной и перпендикулярной ориентациях постоянного и переменного магнитных полей, обнаружил интенсивное резонансное поглощение высокочастотной энергии при строго определенных отношениях напряженности постоянного магнитного поля и частоты. Это открытие, широко используемое в настоящее время, известно под названием электронного парамагнитного резонанса.

В основу метода ЭПР Завойским был положен известный эффект Зеемана, заключающийся в том, что при введении парамагнитной частицы в постоянное магнитное поле ее основной энергетический уровень расщепляется на подуровни, т. е. магнитное поле, подобно электрическому, расщепляет спектральную линию атома на несколько близких по частоте линий.

В соответствии с открытием Завойского при подаче на парамагнитный образец, помещенный в постоянное магнитное поле H , высокочастотного электромагнитного поля с перпендикулярной H ориентацией магнитного вектора при частоте

$$\nu = \Delta E/h = g\beta H/h,$$

(где H – напряженность магнитного поля; β – единица атомного магнетизма – магнетон Бора; g – фактор спектроскопического расщепления, определяющий величину эффективного магнитного момента частицы; ΔE – разность между энергетическими уровнями; h – постоянная Планка) индуцируются переходы между соседними уровнями.

Таким образом, электронный парамагнитный резонанс представляет собой явление вынужденного перехода электронов с одного энергетического уровня на другой под действием переменного поля резонансной частоты. При этом часть энергии высокочастотного поля поглощается образцом и тратится на его нагревание.

Основная задача, возникающая при использовании метода ЭПР, заключается в точной регистрации поглощаемой высокочастотной энергии.

Фиксирование спектра ЭПР возможно двумя способами: 1) изменением частоты при фиксированном значении напряженности магнитного поля;

2) изменением напряженности магнитного поля при фиксированном значении высокой частоты. Во всех спектрометрах ЭПР по техническим причинам применяют второй способ записи спектра — в координатах $I_{\text{погл}} = f(H)$ при $\nu = \text{const}$, где $I_{\text{погл}}$ — интенсивность поглощения высокочастотной энергии.

В отсутствие внешнего магнитного поля при рассмотрении одного неспаренного электрона оба его возможных спиновых состояния $M_s = +1/2$ и $M_s = -1/2$ обладают одинаковой энергией. При наложении постоянного магнитного поля оно взаимодействует с магнитным моментом электрона и спиновые состояния электрона, уже не обладают одинаковой энергией. При этом разность между энергетическими уровнями $\Delta E = E_2 - E_1 = g\beta H$, т. е. расщепление, возникающее при наложении магнитного поля, пропорционально напряженности этого поля H .

На рис. 11.32, а графически показано расщепление спиновых уровней электрона в магнитном поле, с напряженностью H . Типичная кривая ЭПР, полученная при постоянной частоте ν и изменяемой напряженности поля H , приведена на рис. 11.32, б. Максимум кривой поглощения соответствует значению $H = H_0$, при котором точно выполняется основное уравнение ЭПР. Площадь под кривой поглощения пропорциональна количеству парамагнитных частиц в образце. Ширина и форма линии характеризуют детали структуры парамагнитных частиц и некоторые особенности взаимодействия парамагнитных частиц между собой и окружающей средой.

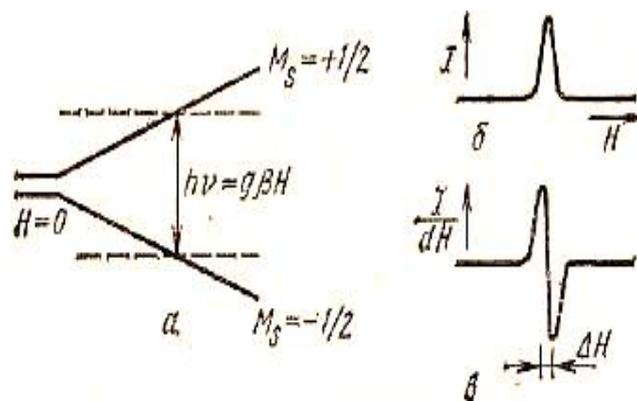


Рисунок 11.32 - Расщепление спиновых уровней электрона в приложенном магнитном поле с напряженностью H (а); сигнал ЭПР, полученный при постоянной частоте ν и изменяемой напряженности поля H (б; производная от линии поглощения интенсивности I по напряженности H как функция H (в)

Сигнал ЭПР регистрируется (рис. 11.32, в) в виде первой производной линии поглощения с интенсивностью I по напряженности поля H и как функция напряженности H , т. е. он представляет собой зависимость dI/dH от H .

ЭПР спектрометр, блок-схема которого приведена на рис. 11.33, отличается от ИК и УФ спектрометров главным образом использованием магнита в дополнение к обычным блокам (источник излучаемой энергии, поглощающая ячейка и детектор). Внешнее магнитное поле, создаваемое электромагнитом 10, 7, так же как и в ЯМР спектроскопии, является необходимым условием для поглощения энергии. Напряженность поля, которая легко регулируется в ЭПР экспериментах,— величина порядка нескольких тысяч эрстед. В область однородного поля устанавливают резонатор 8, в который помещают образец 9, и соединяют со всеми другими компонентами блок-схемы. Источником энергии, подаваемой в резонатор по волноводу 11, служит электронная лампа 1, так называемый клистрон, испускающая электромагнитное излучение в узком диапазоне микроволновой области. Между клистроном и волноводом помещаются регулятор подаваемой мощности 3 и ферритовый вентиль 2 для предохранения клистрона от отраженного излучения. Излучаемая мощность достигает детектора 4, представляющего собой кристаллический диод, затем усиливается в усилителе 5. Демодулированный сигнал регистрируется самописцем 6. Оптимальные условия для работы на ЭПР спектрометрах можно получить регулировкой интенсивности микроволнового излучения, подбора амплитуды модуляции, усиления и т. д.

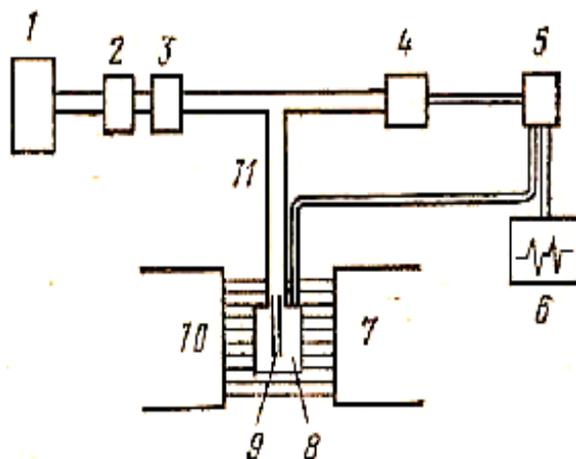


Рисунок 11.33 - Блок-схема ЭПР спектрометра

Метод ЭПР нашел широкое применение для исследования строения и превращения соединений с ненасыщенной валентностью — свободных радикалов — в ходе химических реакций, протекающих в жидких и газовых фазах. Кроме того, этот метод применяют для обнаружения и количественного определения парамагнитных веществ, например многих солей металлов переходных групп периодической системы Д. И. Менделеева.

Ядерный магнитный резонанс. Весьма широки аналитические возможности ядерного магнитного резонанса, позволяющего анализировать сложные смеси и идентифицировать отдельные компоненты.

Принцип получения спектров ядерного магнитного резонанса такой же, как при ЭПР спектроскопии. Изменение энергии в этом случае связано с магнитными свойствами ядер. Однако, вследствие того что абсолютная величина ядерного спина в несколько раз меньше, чем электронного, при той же самой напряженности внешнего магнитного поля ядерный резонанс наблюдается при значительно более низкой частоте радиоволн, чем электронный.

Спектры ПМР характеризуются двумя параметрами — химическим сдвигом и константами спин-спинового взаимодействия, которые находятся в соответствии со структурой соединения и распределением электронной плотности в молекуле.

Химический сдвиг — расстояние между резонансными сигналами различных протонов. Его измеряют по отношению к сигналу эталонного вещества, в качестве которого применяют соединения, содержащие один протон или группу эквивалентных протонов (например, вода): хлороформ, бензол, гексаметилдисилоксан, диоксан, циклогексан и др. Международным стандартом для измерений химических сдвигов протонов предусмотрен тетраметилсилан $(\text{CH}_3)_4\text{Si}$, имеющий сигнал в более сильном поле, чем большинство других протонов. Химический сдвиг

измеряют в относительных единицах — миллионных долях поля или резонансной частоты.

В результате взаимодействия спинов неэквивалентных протонов через валентные электроны, имеет место спин-спиновое расщепление, которое также позволяет получить информацию о строении вещества. При этом вместо одного сигнала, соответствующего химическому сдвигу протона, появляется несколько сигналов. Расстояние между этими сигналами характеризует энергию спин-спинового взаимодействия, и выражается в герцах.

Величина константы спин-спинового взаимодействия определяется числом и характером связей между ядрами, геометрией молекул и не зависит от напряженности приложенного магнитного поля.

ЯМР применяют для исследования твердых неметаллических тел, изучения структуры жидкостей, кристаллов, примесей в кристаллах и т. д.

Так, Пейк впервые определил методом ЯМР на монокристалле гипса расстояние между протонами Н — Н; это позволило ему сделать вывод, что в каждой элементарной ячейке $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ содержатся две различным образом ориентированные молекулы кристаллизационной воды. В зависимости от ориентации монокристалла в магнитном поле получают два дублета (рис. 11.34) — при $\theta = 0^\circ$ направление (100) параллельно H_0 ; при $\theta = 90^\circ$ направление (010) параллельно H_0 . Находя положение, в котором дублетное расщепление имеет максимальное значение, можно определить ориентацию направления Н—Н в монокристалле; в этом случае линия Н—Н молекулы кристаллизационной воды параллельна внешнему полю. По величине дублетного расщепления находят расстояние между протонами. Результаты измерений Пейка показали, что это расстояние равно $1,58 \text{ \AA}$, что согласуется с данными других исследователей.

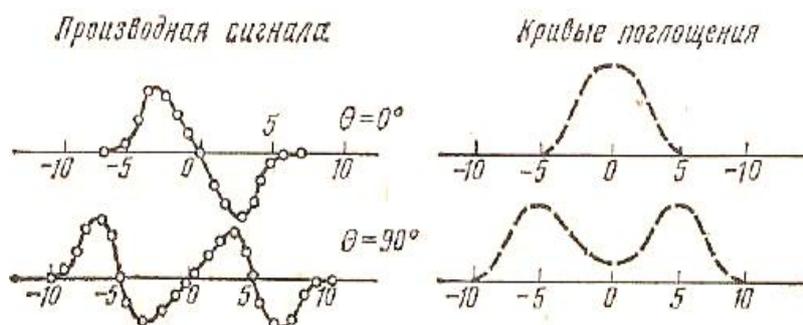


Рисунок 11.34 - Протонный резонанс в $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($H_0 = 6823 \text{ Гц}$; $\nu_0 = 29,01 \text{ МГц}$)

При наличии большого количества различным образом ориентированных молекул кристаллизационной воды методом ЯМР возможно установить ориентацию спин-спиновых групп в кристалле и определить направления Н—Н для всех молекул кристаллизационной воды.

А. Ласис исследовал характер связи молекул воды в полуводном гипсе методом ЯМР. Спектры ЯМР протонов воды записывались на приборе РЯ-2301 при частоте 16,92 МГц, частоте модуляции 35 Гц, ее амплитудах 0,25 и 1 Э. Время спин-спиновой релаксации протонов воды измерялось импульсным методом на установке спинового эхо при частоте 21,3 МГц. При этом было установлено, что молекулы гидратной воды в полуводном гипсе обладают определенной подвижностью, а не фиксированы жестко в решетке, как это имеет место в двуводном гипсе. Установлено наличие двух ярко выраженных типов подвижных молекул воды: 1) адсорбированные дефектной поверхностью кристаллов и 2) менее подвижные, находящиеся в каналах кристаллической структуры полугидрата.

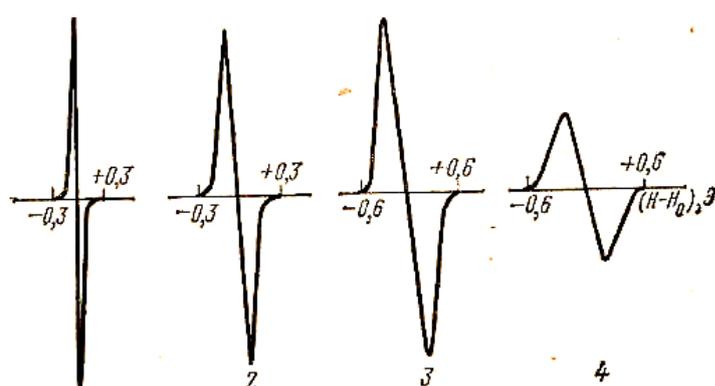
В крупнокристаллическом α -полугидрате почти все молекулы гидратной воды менее подвижны, чем в мелкокристаллическом, состоящем в основном из β -полугидрата.

Изучая процесс твердения полуводного гипса методом ЯМР, А. Ласис установил наличие четырех ярко выраженных стадий.

Происходящие в твердеющем гипсе изменения оценивались по уширению широкой компоненты спектра ПМР (рис. 11.35). При малых значениях амплитуды модуляции и напряженности поля высокой частоты сигнал ПМР представляет собой интенсивную узкую линию шириной $\sim 0,09$ Э для свежезатворенного гипса и линию шириной 0,54 Э для гипса, твердевшего в течение 7 суток.

Для наблюдения сигналов ядерного магнитного резонанса водорода в гидроксиде кальция в искусственно полученных некоторых гидросиликатах применяли спектрометр для широких линий с напряженностью магнитного поля 2950 Гс, при неоднородности поля в объеме образца меньше 0,03 Гс. Стабильность частоты используемого при этом генератора Гопкинса выше, чем $1 \cdot 10^{-3}$ %. Постоянная времени фазового детектора от 6 до 14 с.

Синтезированные кристаллы были высушены в вакууме при давлении около 133,3 Па и 250°C в течение 4 ч, а затем запаяны в стеклянные ампулы.



1 – 3 мин; 2 – 30 мин; 3 – 24 ч;
4 – 7 сут

Рисунок 11.35 - Узкая компонента спектра ПМР гипса, твердевшего в течение указанного времени

Каждая из полученных кривых описывалась как сумма ряда гауссовых кривых $D=Ae^{-h^2/b^2}$, где D – функция формы линии поглощения; $h = H_0 - H$, H – напряженность магнитного поля; H_0 – резонансное значение напряженности; H_0 – резонансное значение напряженности; A и b – постоянные.

Приведя уравнение к виду $\lg \frac{h}{B} = \lg \frac{b^2}{2A} + \frac{0,434}{b^2} \frac{dg}{dh}$ – производная функция формы линии поглощения ядерного магнитного резонанса, фиксируемая в эксперименте, получим уравнение прямой в координатах $[h^2, \lg(h/B)]$. С помощью этого уравнения из экспериментальных кривых были последовательно найдены все константы, которые приведены в таблице 11.7. В этой таблице приведены вычисленные данные, положения максимума ($h_m = b/\sqrt{2}$), значения второго момента $S_2 = \frac{1}{2}(\Sigma A_i b_i^3 / \Sigma A_i b_i)$, а также величины площади под каждой элементарной кривой в процентах от общей площади: $[S=(A_i b_i / \Sigma A_i b_i)]$.

Экспериментальные данные показывают, что большинство полученных кривых могут быть представлены как сумма широкой, средней и узкой элементарных кривых гауссовой формы, что свидетельствует о присутствии в веществе трех типов водородных ядер. Узкая линия соответствует адсорбированной воде. Две оставшиеся линии, исходя из ширины, предположительно соответствуют протонам, сравнительно слабо и сильно связанным в решетке гидросиликатов. Каждый вид воды содержится в количестве, соответствующем площади под кривой.

Для изучения кинетики гидратации C_3A , C_3S , $\beta-C_2S$, CaO А. Брехунец и В. Манк использовали метод ПМР. Спектры снимали на спектрометре РЯ 2301 в магнитном поле с $H_0 = 6000$ Э при температурах от комнатной до $-120^\circ C$. Время спин-решеточной (T_1) и спин-спиновой (T_2) релаксаций изучали на установке спинового эха.

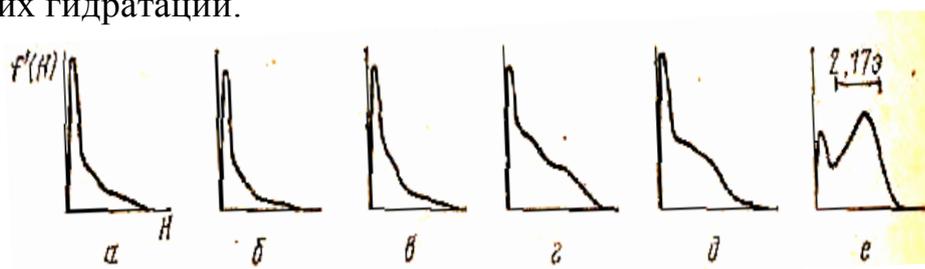
Минеральная паста при отношении $B/T = 0,5$ и $0,25$ твердела (комнатная температура) в закрытых стеклянных пробирках. На рис. 3.36 приведены спектры ПМР гидратирующегося C_3A . Сразу после затворения в спектре отмечена интенсивная узкая линия жидкой воды и слабо проявляющаяся широкая компонента, которая после высушивания образца при $100^\circ C$, будучи вакуумированного в течение 1 ч, была отнесена к ОН-группам. Величина второй (широкой) компоненты составляла 5% , что отвечало расстоянию между ОН-группами не менее $2,4 \text{ \AA}$.

Кроме того, через 2,5 месяца в спектре C_3A отчетливо проявляется наличие широкой полосы с шириной $\Delta H = 12$ Э, которая в течение нескольких месяцев растет очень медленно. Эту полосу авторы отнесли к

атомам водорода молекул воды, вступивших в химическое взаимодействие с C_3A .

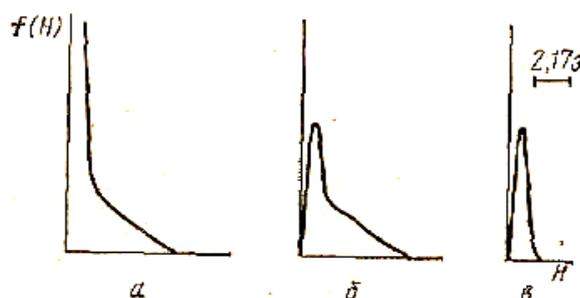
Изменения в спектрах C_3S и β - C_2S отмечены лишь после 3 ч периода гидратации в тех же условиях. В спектре C_3S наряду с интенсивной узкой полосой (рис. 11.37), отвечающей адсорбированным молекулам воды, после 3 ч фиксируются две широкие полосы с $\Delta H \sim 8,7$ и $1,0$ Э. Широкую полосу предположительно отнесли ОН-группам портландита, а более узкую — к ОН-группам, входящим в протоны $—Si—(OH)$.

С помощью данных, полученных ПМР, представляется возможным объяснить характер связи молекул воды со структурой минералов в процессе их гидратации.



a – 10 мин; *b* – 30 мин; *c* – 24 ч; *d* – 2,5 мес; *e* – 4 мес; *e* – 1,5 г.

Рисунок 11.36 - Производные сигналов ПМР гидратированного трехкальцевого алюмината в различные сроки



a – после 3 ч; *b* – вакуумированного при $250^{\circ}C$; *c* - вакуумированного при $250^{\circ}C$.

Рисунок 11.37 - Производные сигналов поглощения ПМР гидратированного трехкальцевого силиката

Таблица 11.7

Соединение																S ₂ расч, Гс	S ₂ эксп, Гс
	A	b, Гс	hm, Гс	S ₂ , Гс	S, %	A	b, Гс	hm, Гс	S ₂ , Гс	S, %	A	b, Гс	hm, Гс	S ₂ , Гс	S, %		
Гиролит $\text{Ca}_8(\text{Si}_{12}\text{O}_{30})(\text{OH})_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	158	5,25	3,7	13,8	69	150	2,11	1,5	2,2	26	50,5	1,10	0,8	0,6	5	10,1	8,4
CSH(B) плохо закристаллизованный тоберморит	199	4,31	3,0	9,3	74	141	1,58	1,1	1,2	19	104	0,79	0,6	0,3	7	7,1	5,0
Тоберморит $\text{Ca}_5(\text{Si}_6\text{O}_{18}\text{H}_2) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	162	4,54	3,2	10,3	72	117	1,75	1,2	1,6	20	104	0,85	0,6	0,4	8	7,7	6,9
Ксонотлит C6S6H близок к CSH(B)	385	6,20	4,4	19,3	76	195	2,31	1,6	2,7	14	227	0,93	0,7	0,4	7	15,1	10,6
C ₂ SH(A)	226	4,60	3,3	10,6	54	410	2,14	1,5	2,3	45	34,6	0,82	0,6	0,4	1	6,7	5,4
C ₂ SH(B)	245	5,52	3,9	15,2	88	49	2,26	1,6	2,6	7	95,4	0,82	0,6	0,4	5	13,5	3,7
C ₂ SH(C)	164	5,44	3,8	14,8	78	136	1,47	1,0	1,1	18	84,2	0,54	0,4	0,2	4	11,8	9,5
C ₃ SH			4,0										0,4				7,6
Ca(OH) ₂			4,2										0,4				9,0

11.3 РЕНТГЕНОГРАФИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

11.3.1 Общие сведения

Под рентгенографическим анализом понимается совокупность разнообразных методов исследования, в которых используется рентгеновское излучение — поперечные электромагнитные колебания с длиной волны $10^{-2} — 10^2 \text{ \AA}$. В рентгеновских трубках для получения рентгеновского излучения используют столкновение электронов, ускоренных под действием высокого напряжения с металлическим антикатодом. Возникающее при этом рентгеновское излучение в зависимости от длины волны разделяют на жесткое [$\lambda \leq 1 \text{ \AA}$] и мягкое [$\lambda > 1-5 \text{ \AA}$], в зависимости от спектрального состава — на непрерывное (сплошное), не зависящее от природы вещества антикатада, и характеристическое (линейчатое), определяемое только природой вещества антикатада; а также на полихроматическое, состоящее из волн различной длины, и монохроматическое — с определенной длиной волны. При монохроматическом в основном применяют линии K_α -серии (возникающей при переходе электронов в атомах с L-оболочки на K-оболочку) металлов от хрома (обозначается CrK_α) до молибдена (MoK_α), длины волн которых лежат в интервале от 2,3 до 0,7 \AA . Для монохроматизации рентгеновского излучения используются селективно поглощающие фильтры и кристаллы монохроматоры.

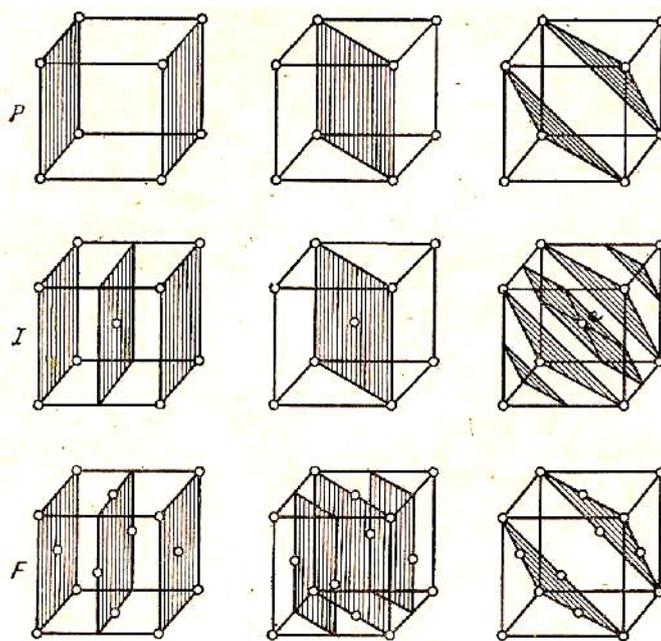
Применение рентгеновского излучения для исследования кристаллических веществ основано на том, что его длина волны сопоставима с расстоянием между упорядоченно расположенными атомами в решетке кристаллов, которая для него является естественной дифракционной решеткой. Сущность рентгеновских методов анализа как раз и заключается в изучении дифракционной картины, получаемой при отражении рентгеновских лучей атомными плоскостями в структуре кристаллов.

Трехмерную решетку кристалла можно представить себе как совокупность параллельных равноудаленных друг от друга атомных плоскостей, образованных расположенными в них атомами. На рис. 3.39 показаны некоторые возможные атомные плоскости в различных типах кубической решетки. Все плоскости, одинаково ориентированные в пространстве, составляют семейство плоскостей, которые характеризуются так называемыми кристаллографическими индексами (или индексами Миллера). Под этими индексами, обозначаемыми в общем случае как hkl , понимаются три простых числа, обратно пропорциональных отрезкам, отсекаемым любой плоскостью данного семейства на кристаллографических координатных осях (x, y, z), и выраженных по каждой оси в соответствующих осевых единицах. Индексы h, k, l получаются, если величины, обратные указанным отрезкам,

привести к общему знаменателю, а затем отбросить его. Координатные оси обычно выбираются так, чтобы они были параллельны ребрам элементарной ячейки (a, b, c), а осевой единицей по каждой оси является соответствующий период идентичности (параметр решетки). Совокупность индексов плоскости, взятая в круглые скобки (hkl), называется символом плоскости. Если плоскость пересекает кристаллографическую ось в отрицательном направлении, над соответствующим индексом ставится знак «минус». Для плоскостей, параллельных какой-либо оси, соответствующий индекс равен нулю (отсекаемый отрезок равен бесконечности). Так, например, символ плоскости l на рис. 11.38 будет $(2\bar{2}1)$, поскольку отношение $m:n:p$ отрезков, отсекаемых ею на осях x, y, z и выраженных в соответствующих осевых единицах,

$$\text{будет равно } 2:2:4, \text{ а } h:k:l = \frac{1}{2}:\frac{1}{2}:\frac{1}{4} = \frac{2}{4}:\frac{2}{4}:\frac{1}{4}.$$

Символ плоскости // будет $(2\bar{2}1)$, поскольку она пересекает ось y в отрицательном направлении.



P – примитивная; I – объемноцентрированная; F – гранецентрированная

Рисунок 11.38 - Возможные атомные плоскости в кубической решетке:

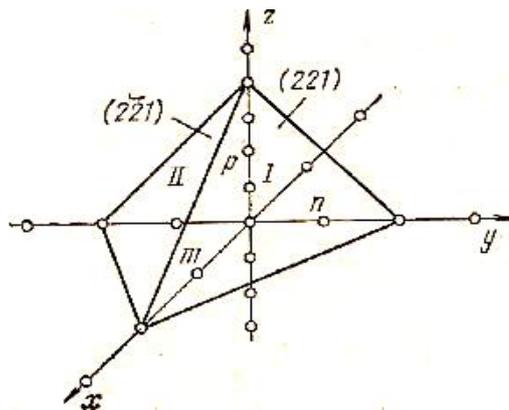


Рисунок 11.39 - К определению символов плоскостей в кристаллической решетке

Можно сформулировать следующее общее правило: значение индекса семейства плоскостей по данной оси определяется числом плоскостей, пересекаемых этой осью от одного узла решетки до другого, идентичного. Как применяется это правило, показано на рис. 11.39, где представлены семейства плоскостей с разными индексами. Следует отметить, что в гексагональной сингонии принято пользоваться системой четырех осей: трех горизонтальных, параллельных ребрам оснований и составляющих друг с другом угол 120° , и одной вертикальной. Отсюда плоскости в гексагональной решетке характеризуются четырьмя индексами $(hkil)$. Третий индекс i , соответствующий одной из горизонтальных осей, не независим, а определяется двумя первыми: $i = -(h + k)$, поэтому вместо него в символе плоскости обычно ставят точку – $(hk.l)$.

Каждое семейство плоскостей с индексами (hkl) характеризуется своим межплоскостным расстоянием d , т. е. расстоянием между двумя соседними параллельными плоскостями (рис. 11.39). Межплоскостные расстояния — важнейшие структурные характеристики кристаллического вещества. В сложных решетках, состоящих как бы из нескольких простых, межплоскостное расстояние данного семейства плоскостей равно расстоянию между соседними параллельными кристаллографически идентичными плоскостями, принадлежащими одной простой решетке. В рентгенографическом анализе межплоскостные расстояния принято выражать как функции индексов (hkl) . Например, в случае кубической решетки эта зависимость выражается уравнением

$d = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}$, где a — параметр элементарной ячейки, т.е. например,

$$d_{110} = \frac{a\sqrt{2}}{2}, \quad d_{220} = \frac{a\sqrt{2}}{4} \text{ и т.д.}$$

Отсюда следует, что с увеличением hkl межплоскостные расстояния уменьшаются; в частности, межплоскостное расстояние d_{hkl} (например, d_{110}) вдвое больше расстояния d_{2h2k2l} (d_{220}), втрое больше расстояния d_{3h3k3l} (d_{330}) и т.д. необходимо также отметить, что чем больше межплоскостное расстояние, тем полнее заполнены элементами структуры (атомами, ионами) плоскости соответствующего семейства (рис. 11.40).

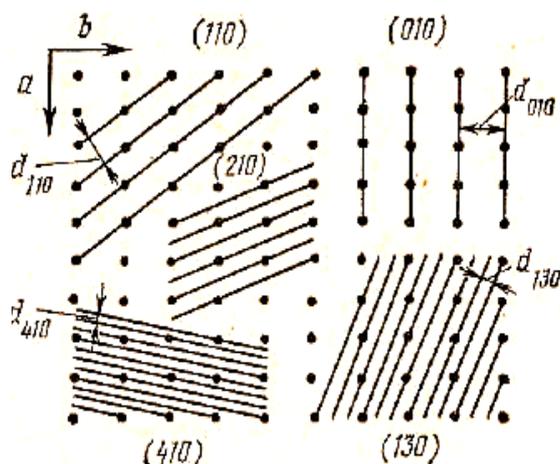


Рисунок 11.40 - Семейства плоскостей, параллельных оси c , с разными индексами

Определение индексов систем атомных плоскостей с соответствующим значением d , найденным в результате рентгенографического анализа, называется индицированием.

В основе рентгенографического анализа лежит уравнение Вульфа – Брега, связывающего угол θ падения или отражения на атомную плоскость рентгеновского луча с его длиной волны λ и величиной межплоскостного расстояния d :

$n\lambda = 2d \cdot \sin \theta$, где n – целое число (1, 2, 3 и т.д.), называемое порядком спектра или порядком отражения. Отраженный пучок рентгеновских лучей, который может быть зарегистрирован, возникает лишь в том случае, если будет соблюдаться указанное равенство. Лучи, отраженные во всех других направлениях и под другими углами, не удовлетворяющими уравнению Вульфа – Брега, взаимно погашаются.

Рентгенографические методы анализа широко используются для изучения структуры, состава и свойств различных материалов, и в том числе, строительных. Широкому распространению рентгенографического анализа способствовала его объективность, универсальность, быстрота многих его методов, точность и возможность решения разнообразных задач, часто не доступных для других методов исследования. С помощью рентгенографического анализа исследуют: качественный и количественный минералогический и фазовый состав материалов (рентгенофазовый

анализ); тонкую структуру кристаллических веществ – форму, размер и тип элементарной ячейки, симметрию кристалла, координаты атомов в пространстве (рентгеноструктурный анализ); степень совершенства кристаллов и наличие в них зональных напряжений; размер мозаичных блоков в монокристаллах; тип твердых растворов, степень их упорядоченности и границы растворимости; размер и ориентировку частиц в дисперсных системах; текстуру веществ и состояние поверхностных слоев различных материалов; плотность, коэффициент термического расширения, толщину листовых материалов и покрытий; внутренние микродефекты в изделиях (дефектоскопия); поведение веществ при низких и высоких температурах и давлении и т.д.

11.3.2 Рентгентехника

Все установки для рентгенографического анализа включают в себя основные части – устройства для генерации первичных рентгеновских лучей и устройства регистрации рентгеновских лучей, отраженных от исследуемого образца или прошедших через него. Кроме того, установки в зависимости от их назначения и типа включают также различные вспомогательные приспособления – держатели образцов, устройства для точного измерения углов поворота образца и счетчика (гониометры) и т.д. Для получения первичного рентгеновского излучения используются рентгеновские трубки, входящие в состав рентгеновских аппаратов, представляющих собой устройства для питания рентгеновских трубок. Для регистрации рентгеновских лучей в рентгенографическом анализе применяются в основном два метода: фотографический – с использованием рентгеновских камер, основанный на почернении фотоэмульсии под действием рентгеновских лучей, и дифрактометрический – с использованием счетчиков квантов рентгеновского излучения (рентгеновские установки с использованием подобных счетчиков называются дифрактометрами).

Рентгеновские трубки. Одним из наиболее распространенных типов трубок являются запаенные электронные трубки, представляющие стеклянный баллон, в котором создается высокий вакуум порядка 10^{-3} – 10^{-5} Па. Источником пучка электронов служит катод-спираль из вольфрамовой проволоки, накаливаемой током до 2100 – 2200 °С. Под воздействием высокого напряжения электроны с большой скоростью направляются к аноду и ударяются о впрессованную в его торце пластинку – антикатод, изготовляемый из металла, излучение которого оспользуется для анализа (Cr, Fe, Cu, Mo и пр.). Площадки на антикатоде, на которую падают электроны и которая служит источником рентгеновского излучения, называется фокусом. Трубки изготавливаются с обычным (5 – 10 мм²) фокусом, который может иметь различную форму (круглую,

линейную). Поскольку рентгеновское излучение поглощается стеклом, для их выпуска в баллоне трубки предусмотрены специальные окна из пропускающих рентгеновское излучение веществ, например, металлического бериллия, сплавов, содержащих легкие элементы.

Важнейшая характеристика рентгеновских трубок – их предельная мощность – произведение максимального напряжения на анодный ток. В табл. 9 приведены основные характеристики некоторых серийно выпускаемых рентгеновских трубок.

Рентгеновские аппараты. Рентгеновские аппараты представляют собой устройства для питания рентгеновских трубок и включают в себя высоковольтный генератор, стабилизаторы напряжения и тока трубки, дополнительные устройства, предназначенные для регулирования и измерения напряжения тока, систему блокировок, обеспечивающих защиту от высокого напряжения, и т.д.

Аппарат ДРОН-1 (ДРОН-1,5). Рентгеновский дифрактометр общего назначения. Употребляется для проведения широкого круга структурных и фазовых исследований поликристаллических материалов (фазовый анализ, изучение текстур, величины напряжений и пр.) и монокристаллов, для рентгеновского анализа под малыми углами, исследований в области низких и высоких температур и т.д.

Аппарат ДРОН-2. Рентгеновский дифрактометр общего назначения более высокого класса, чем ДРОН-1 и ДРОН-1,5. Обладает рядом преимуществ, в том числе возможностью записи дифракционной картины на перфоленте, которая может быть введена в ЭВМ для последующей обработки, возможностью использования одновременно с дифрактометрической фотографической регистрации излучения, более высокой производительностью, большей стабильностью напряжения и анодного тока и т. д. Максимальное напряжение на трубке 50 кВ, максимальный ток 60 мА.

Аппарат УРС-50ИМ. Рентгеновский дифрактометр для структурного, фазового и других видов анализа, позволяющий исследовать поликристаллические (в том числе, крупнозернистые) образцы, монокристаллы, определять преимущественную ориентировку кристаллов (текстуру) и т. д. В аппарате используется рентгеновская трубка БСВ-6 с линейным фокусом. Максимальное напряжение 50 кВ, максимальный ток 12—14 мА.

Аппарат ДРМк-2,0. Специализированный многоканальный рентгеновский дифрактометр, предназначенный для массового фазового анализа многокомпонентных поликристаллических материалов. Наличие 5 каналов позволяет по сравнению с одноканальным прибором в 5 раз сократить время анализа; другой тип подобного аппарата (автоматический дифрактометр типа ДАРП-2,0) — проводить одновременный фазовый анализ в поликристаллических материалах до 10 фаз.

Аппарат ДРД-4. Рентгеновский дифрактометр с дистанционным управлением применяется для анализа радиоактивных препаратов активностью до $3,7 \cdot 10^{11} \text{ с}^{-1}$ (до 10 Ки) по 60Co и позволяет регистрировать дифракционную картину при наличии α -, β - и γ -излучения образца.

Аппарат ДАРМ-2,0. Автоматический рентгеновский дифрактометр используется для исследования монокристаллов всех сингоний размером 0,01—0,1 мм по программе, рассчитанной на ЭВМ. Результаты анализа выдаются в форме, пригодной для непосредственного введения в ЭВМ. Другой аппарат подобного типа ДАР-УМ.Б, оснащенный гониометром с блоком строенных детекторов, можно непосредственно стыковать с ЭВМ.

Аппарат УРС-60. Рентгеновская установка для рентгенографического анализа, позволяющая использовать как фотографический, так и дифрактометрический методы регистрации излучения. Возможна одновременная работа на двух рентгеновских трубках БСВ-2, БСВ-4 и БСВ-6 в любом сочетании. Максимальное напряжение 60 кВ, максимальный ток 30 мА. Сейчас вместо УРС-60 выпускается аппарат УРС-2,0 с близкими параметрами.

Аппарат УРС-55. Универсальный малогабаритный настольный аппарат для структурного анализа с фотографической регистрацией излучения. Особенность аппарата — малые габариты оперативного стола и пульта управления, а также отсутствие кенотрона в цепи высокого напряжения (роль выпрямителя играет сама рентгеновская трубка). В аппарате используется рентгеновская трубка БСВ-2 с двумя окнами, что допускает одновременную съемку в двух камерах. Максимальное напряжение 55 кВ, максимальный ток 40 мА.

Аппарат АРС-4. Портативный рентгеновский аппарат для структурных исследований, требующих очень узких пучков рентгеновских лучей, с фотографической регистрацией излучения. В аппарате используется острофокусная трубка БСВ-5. Максимальное напряжение 45 кВ, максимальный ток 0,45 мА.

Аппараты МАРС-1 и МАРС-2. Микрофокусные рентгеновские аппараты для структурных исследований. МАРС-1 — модификация аппарата АРС-4. Аппарат МАРС-2 предназначен для прецизионного измерения параметров решетки, исследования дефектов в кристаллах, проведения локальных исследований в малых объемах.

Счетчики квантов рентгеновского излучения. К наиболее употребительным счетчикам квантов рентгеновского излучения относятся ионизационные и сцинтилляционные счетчики. Принцип работы ионизационных счетчиков, к которым относится, в частности, счетчик Гейгера — Мюллера, основан на способности рентгеновского излучения ионизировать газы, а сцинтилляционных — на способности рентгеновского излучения вызывать люминесцентное свечение

некоторых веществ в виде вспышек — сцинтилляций видимого света. Преимуществом сцинтилляционных счетчиков перед ионизационными является высокая эффективность (процентное отношение числа зарегистрированных квантов к числу всех квантов, попавших во входное окно счетчика) при регистрации жесткого рентгеновского излучения, малое «мертвое» время (время, в течение которого счетчик, зарегистрировав квант, остается нечувствительным к следующему кванту) и практически неограниченный срок службы при хорошей герметизации кристалла — сцинтиллятора. В табл. 11.8 приведены некоторые характеристики серийно выпускаемых счетчиков.

Таблица 11.8 – Характеристика счетчиков рентгеновских квантов

Тип счетчика	Интервал длин волн, Å	Напряжение питания, кВ	Эффективность (CuK α)	Мертвое время, мкс	Собственный фон, имп/с	Срок службы, имп
Ионизационные счетчики Гейгера-Мюллера	МСТР-4	1,3-1,5	30	150-250	≤ 65	108
	СИ-4Р	1,3-1,6	60	300	≤ 100	109
Сцинтилляционные счетчики	СРС-1-0	0,60-0,75	90	3	5-30	Неограниченный
	СРС - 8	0,70-1,1	95	1	1-25	

Рентгеновские камеры. Рентгеновские камеры представляют собой устройства для регистрации на фотопленке дифракционной картины, возникающей при взаимодействии первичного пучка рентгеновских лучей с атомами исследуемого вещества. Главные составные части типичной камеры общего назначения, в которой регистрация дифракционной картины осуществляется на узкой полоске фотопленки, свернутой в цилиндр, следующие: корпус камеры в виде металлического цилиндра с опорными установочными винтами; коллиматор, образующий входное отверстие для первичного рентгеновского излучения и состоящий из одной или нескольких диафрагм, вырезающих из потока лучей узкий пучок, падающий на образец; держатель образца и тубус (ловушка), предназначенная для предотвращения рассеяния излучения стенкой камеры, противоположной коллиматору.

В зависимости от назначения и характера исследуемого образца существуют различные конструкции камер. К камерам для исследования монокристаллов относятся, например, камера РКСО для съемки неподвижных монокристаллов в полихроматическом излучении; камера РКВ-86А, предназначенная для съемки монокристаллов в моно- и полихроматическом излучении и позволяющая определять симметрию и элементарную ячейку кристаллов; камера РКМ-14 — для прецизионного

измерения периодов решетки. К камерам для исследования поликристаллических образцов относятся, например, камера РКД, используемая для съемки образцов в монохроматическом излучении при фазовом анализе, качественной оценки степени дисперсности материала и т. д., камера РКФ-86 – для прецизионного определения параметров решетки на поликристаллических образцах: камера обратной съемки КРОС — для прецизионного измерения параметров решетки, качественного анализа степени совершенства структуры и т. д. Камеры РКУ-86, РКУ-95 и РКУ-114 приспособлены для работы как с моно-, так и поликристаллическими образцами и используются для прецизионного определения параметров решетки и фазового анализа.

11.3.3 Методы и схемы съемки рентгенограмм

Методы съемки с фотографической регистрацией. Существуют три принципиально различных метода рентгенографического анализа с фотографической регистрацией рентгеновского излучения, в двух из которых — методе порошка поликристаллического вещества и методе вращения монокристалла — используется монохроматическое, а в третьем — методе Лауэ — полихроматическое излучение. К разновидности метода вращения относится метод колебания или качания монокристалла. Кроме того, метод вращения и качания можно подразделить на два вида, в одном из которых съемка осуществляется на неподвижную, а в другом — на перемещающуюся пленку (метод развертки слоевых линий или рентгеногонометрический метод).

Метод порошка (метод Дебая — Шерера). Съемка рентгенограмм (дебаеграмм) ведется в камерах с использованием монохроматического рентгеновского излучения и поликристаллических образцов из тонкого порошка в виде цилиндрического столбика (диаметр обычно 0,5—0,8 мм, высота 5—6 мм), плоского шлифа или порошка, наклеенного на подложку.

Регистрация рентгеновского излучения осуществляется на узкой полоске фотопленки, свернутой в цилиндр. Рентгеновские лучи отражаются от поликристаллического образца, кристаллы которого расположены хаотически. Причем некоторые из них ориентированы в направлении, удовлетворяющем уравнению Вульфа — Брегга. Рентгеновские лучи, отраженные от этих кристаллов, образуют в пространстве сплошные конические поверхности, в результате пересечения которых с узкой пленкой, свернутой в цилиндр, экспонируются линии, имеющие форму дуг. Для увеличения числа кристаллов, участвующих в отражении, и получения более четкой дифракционной картины образец во время съемки может подвергаться вращению.

Метод вращения монокристалла. При этом методе объектом съемки в монохроматическом рентгеновском излучении является образец в виде монокристалла размером обычно 0,2— 1 мм, вращающийся вокруг оси, перпендикулярной первичному рентгеновскому лучу, и установленный в камере таким образом, чтобы определенное кристаллографическое направление в кристалле совпало с осью вращения образца. Пленка в камере располагается обычно, по цилиндру коаксиально оси вращения. При таком методе съемки на рентгенограмме образуются ряды пятен-рефлексов, расположенных вдоль параллельных между собой горизонтальных линий, называемых слоевыми линиями (рис. 11.41). Вместо полного вращения монокристалла можно производить его неполное вращение или колебания (качания) в пределах некоторого угла (5—15°) с получением так называемых рентгенограмм колебания или качания.

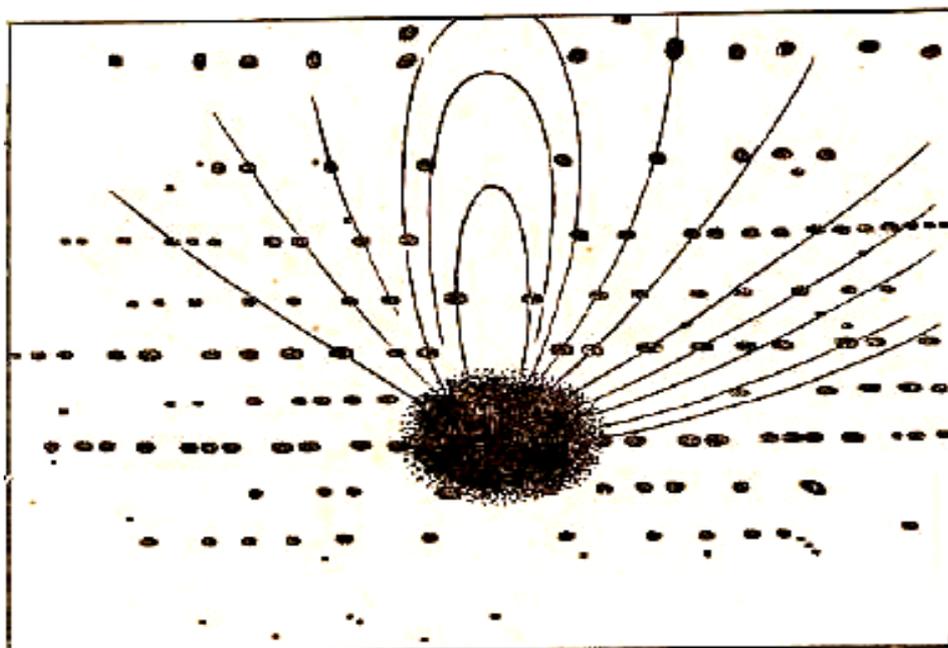


Рисунок 11.41 - Рентгенограмма вращения циркона ($ZrSiO_4$) по оси C

Метод Лауэ, или метод неподвижного кристалла. Методом Лауэ называется съемка неподвижного монокристалла в полихроматическом рентгеновском излучении.

Дифракционная картина фиксируется на неподвижной, чаще всего плоской фотопленке, перпендикулярной первичному пучку рентгеновских лучей и расположенной за образцом (прямая съемка на просвет) или между образцом и источником рентгеновского излучения (обратная съемка).

Рентгенограммы, полученные при прямой съемке, называются лауэграммами, при обратной съемке — эпиграммами.

Лауэграмма имеет вид отдельных пятен-рефлексов, расположенных вокруг пятна, оставленного первичным пучком рентгеновских лучей и группирующихся в более или менее четко выраженные эллипсы, проходящие через центр лауэграммы (рис. 11.42). Эпиграммы имеют примерно такой же вид, но пятна группируются по гиперболам, которые в частном случае могут вырождаться в прямые линии.

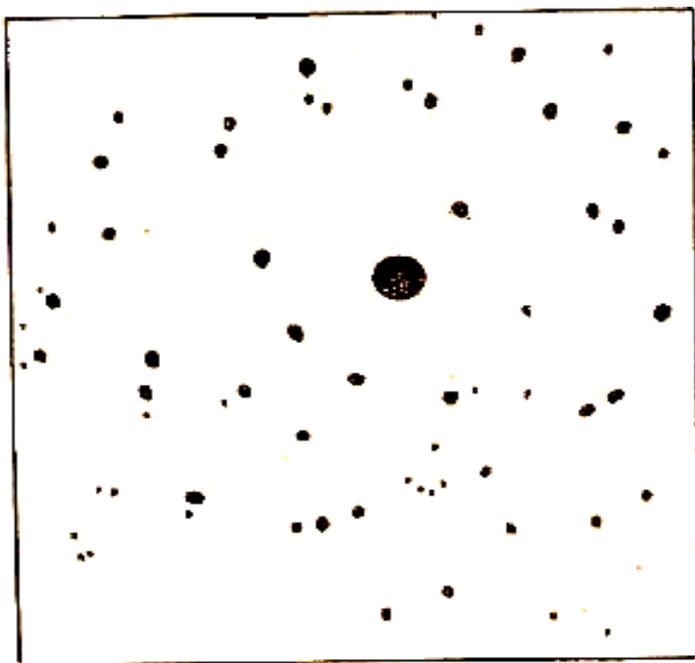


Рисунок 11.42- Лауэграмма монокристалла кремния

Метод развертки слоевых линий. Разновидностью метода вращения или колебания монокристалла является метод развертки слоевых линий (рентгеногонометрический метод), заключающийся в съемке на движущуюся пленку лишь одной слоевой линии, пятна которой разворачиваются на всю плоскость пленки. Осуществление этого метода требует введения в конструкцию рентгеновской камеры дополнительных приспособлений для перемещения пленки и для выделения из рентгеновских лучей только одного дифракционного конуса (для последней цели используются ширмы с щелью). Съемка производится на перемещающуюся параллельно оси вращения монокристалла синхронно с вращением цилиндрическую или плоскую пленку.

Схемы съемки рентгенограмм с фотографической регистрацией. В зависимости от взаимного расположения в камере образца и фотопленки, вида образца и других факторов существуют различные схемы съемки рентгенограмм.

Схемы съемки поликристаллических образцов.

Схема 1 — прямая съемка. Образец в виде столбика располагается в центре цилиндрической камеры, а концы пленки сходятся у входного

отверстия камеры (коллиматора) (рис. 11.43, *а*). Линии на рентгенограмме (1,2,3,4,5) располагаются при этом в порядке возрастания углов θ от середины пленки к ее концам.

Схема 2 — обратная съемка в цилиндрической камере. Образец в виде столбика располагается в центре камеры, а концы пленки сходятся у выходного отверстия камеры (тубуса) (рис. 11.43, *б*). Линии на рентгенограмме при этом располагаются в порядке возрастания углов θ от краев пленки к ее середине.

Схема 3 — асимметричная съемка в цилиндрической камере. Образец в виде столбика располагается в центре камеры, а концы пленки сходятся у диаметра камеры, перпендикулярного направлению рентгеновского луча (рис. 11.43, *в*). Линии в средней части рентгенограммы располагаются при этом в порядке возрастания углов θ от выходного отверстия к входному.

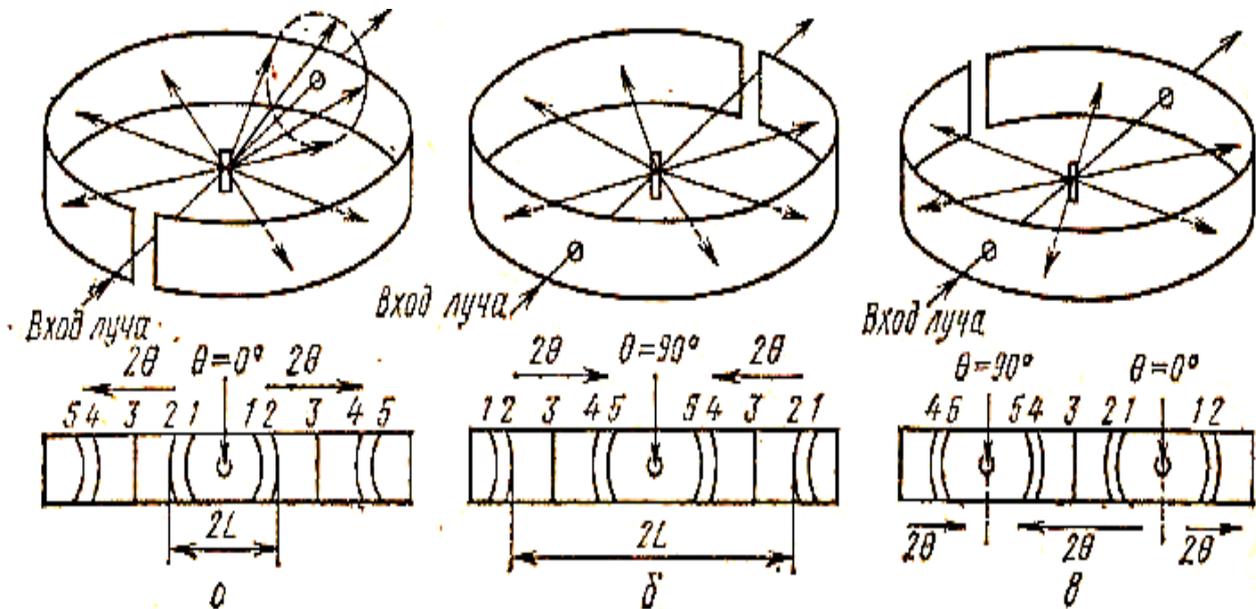


Рисунок 11.43 - Схема прямой (*а*), обратной (*б*), асимметричной (*в*) съемки поликристаллического образца

Схема 4 — съемка шлифа в цилиндрической камере. Образец в виде шлифа располагается наклонно или перпендикулярно по отношению к падающему рентгеновскому лучу в центре камеры.

Схема 5 — съемка в аксиальной цилиндрической камере. Образец располагается между рентгеновской трубкой и пленкой, находящейся на поверхности цилиндрической камеры, ось которой совпадает с осью первичного пучка рентгеновских лучей.

Схема 6 — фокусирующая съемка вогнутого образца в цилиндрической камере. Образец имеет вогнутую форму (вогнутый шлиф, фольга или порошок, наклеенный на изогнутую подложку) и находится в камере в симметричном (по ее оси) или асимметричном положении. Эта

схема позволяет резко сократить продолжительность съемки и повысить четкость линий на рентгенограмме.

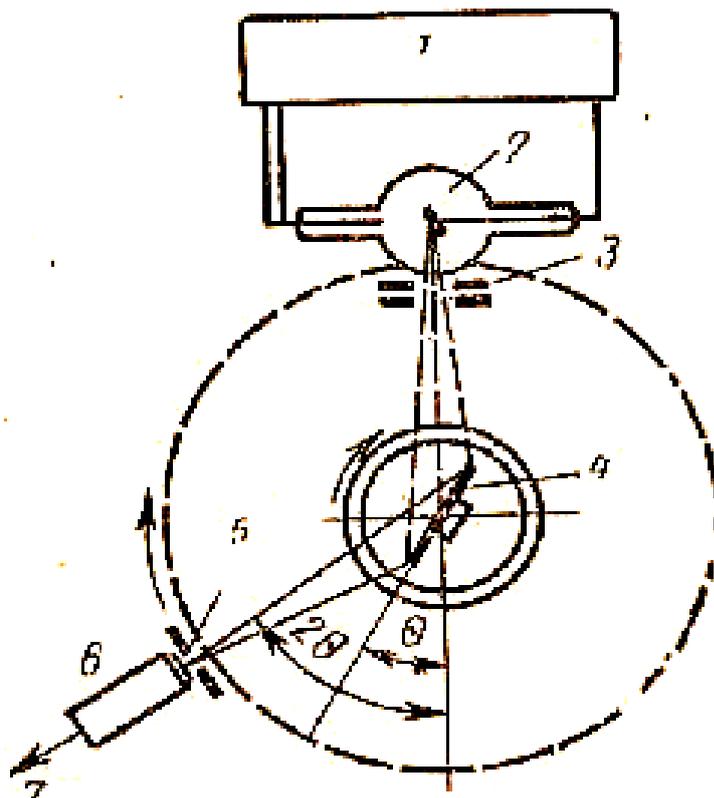
Схема 7— прямая или обратная съемка на плоскую пленку. При прямой съемке («на просвет») тонкий образец располагается между рентгеновской трубкой и пленкой в кассете, при обратной съемке («на отражение») пленка в кассете располагается между трубкой и образцом в виде шлифа или порошка, наклеенного на картон.

Схемы съемки монокристаллов. При съемке монокристаллов можно выделить три схемы: съемка монокристалла с вращением или колебанием; съемка неподвижного кристалла «на просвет» (прямая съемка) в случае, если он прозрачен для рентгеновских лучей; съемка неподвижного кристалла «на отражение» (обратная съемка) в случае непрозрачного массивного образца. Особенностью схем съемки монокристаллов является необходимость определенной ориентации кристалла относительно направления первичного пучка рентгеновских лучей и определенной ориентации пленки относительно образца.

Методы и схемы съемки с дифрактометрической регистрацией. В отличие от методов с фотографической регистрацией с помощью камеры в дифрактометрах регистрация дифракционной картины осуществляется последовательно во времени. Пленку в дифрактометре заменяет щель счетчика,двигающегося по окружности вдоль дифрагированного пучка рентгеновских лучей, т. е. дифракционная картина получается постепенно линия за линией по мере поворота счетчика.

В связи с этим «экспозиция» отдельных линий (дифракционных максимумов) оказывается весьма малой и для получения достаточной интенсивности отражений необходимо использовать фокусирующие методы съемки.

Фокусировка в дифрактометрах осуществляется по методу изогнутого образца (схема Зеемана — Болина) или по методу плоского образца (схема Брэгга — Brentана). В первом случае фокус рентгеновской трубки, изогнутый образец и щель счетчика располагаются на одной окружности постоянного радиуса. Счетчик движется вокруг оси, проходящей через центр этой окружности. Во второй более распространенной схеме (рис. 11.44) фокусировки щель счетчика и рентгеновская трубка располагаются на окружности определенного радиуса, по которой движется счетчик, в центре которой находится вращающийся образец.



1 – генераторное устройство; 2 – рентгеновская трубка;
 3 – диафрагма первичного пучка; 4 – образец; 5 – диафрагма
 счетчика; 6 – счетчик; 7 – к регистрирующему устройству.

Рисунок 11.44 -Схема дифрактометрической съемки плоского образца

В этой схеме используется плоский образец, поверхность которого во время съемки должна всегда оставаться касательной к окружности фокусировки, т. е. окружности, на которой в данный момент находятся фокус рентгеновской трубки, центр плоского образца и входная щель счетчика. Для этого необходимо, чтобы при повороте счетчика на угол 2θ образец повернулся на угол θ , т. е. чтобы угловая скорость вращения счетчика была вдвое больше угловой скорости вращения образца.

На рис. 11.45 показан общий вид типичной рентгенограммы, снятой на дифрактометре.

Выбор методов и схем съемки рентгенограмм. Выбор методов и схем съемки определяется прежде всего характером конкретной задачи рентгенографического анализа, формой и размером исследуемого образца, а также разрешающей способностью того или иного метода, т. е. возможностью данного метода дать достаточно большое для четкого разделения расстояние между двумя близко расположенными линиями на рентгенограмме.

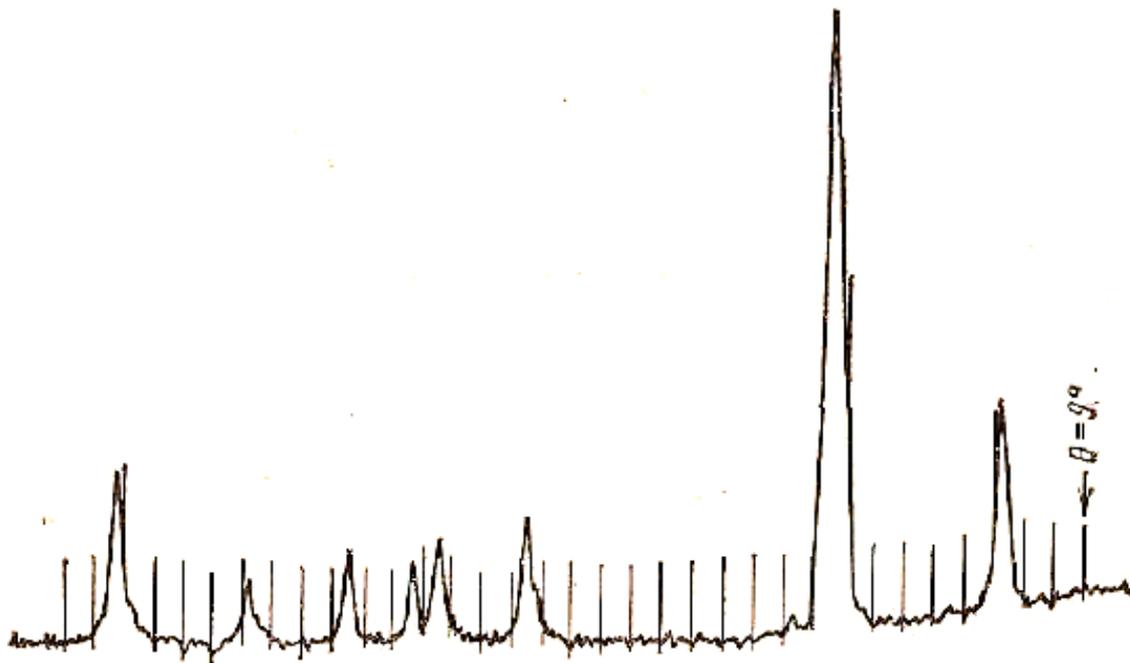


Рисунок 11.45 - Рентгенограмма кварца, снятая на дифрактометре

Основным методом исследования структуры хорошо ограниченного кристалла являются методы вращения, колебания и развертки слоевых линий. Полные рентгенограммы вращения позволяют определить для веществ со сравнительно небольшой элементарной ячейкой пространственную группу симметрии. С помощью этого метода можно индцировать рентгенограммы и определять параметры решетки. Рентгенографическое исследование монокристаллов — основной метод расшифровки их атомной структуры, т. е. определения координат атомов в пространстве.

Если объектом исследования служит плохо ограниченный кристалл или обломок кристалла, основным исходным методом съемки служит полихроматический метод Лауэ. Из лауэграмм и эпиграмм определяются прежде всего сингония кристалла и направление кристаллографических осей, одновременно лауэграмма дает сведения о симметрии кристалла.

Исследование поликристаллических материалов методом порошка в подавляющем большинстве случаев не дает достаточных данных для расшифровки тонкой структуры кристаллических веществ, хотя в некоторых редких случаях по порошкограмме удается даже расшифровать атомную структуру вещества. Задача индцирования рентгенограмм по методу порошка при неизвестных параметрах решетки однозначно решается только для кристаллов с высокой симметрией. Применение метода порошка для этой цели при низкой сингонии кристалла возможно в отдельных частных случаях при малых параметрах ячейки. Вместе с тем исследование поликристаллических материалов позволяет успешно решать целый ряд разнообразных задач. В табл. 11.9 приведены данные для

выбора метода и соответственно схем съемки в зависимости от задачи рентгенографического анализа, параметров, анализируемых на рентгенограмме, и требований к характеру рентгенограмм.

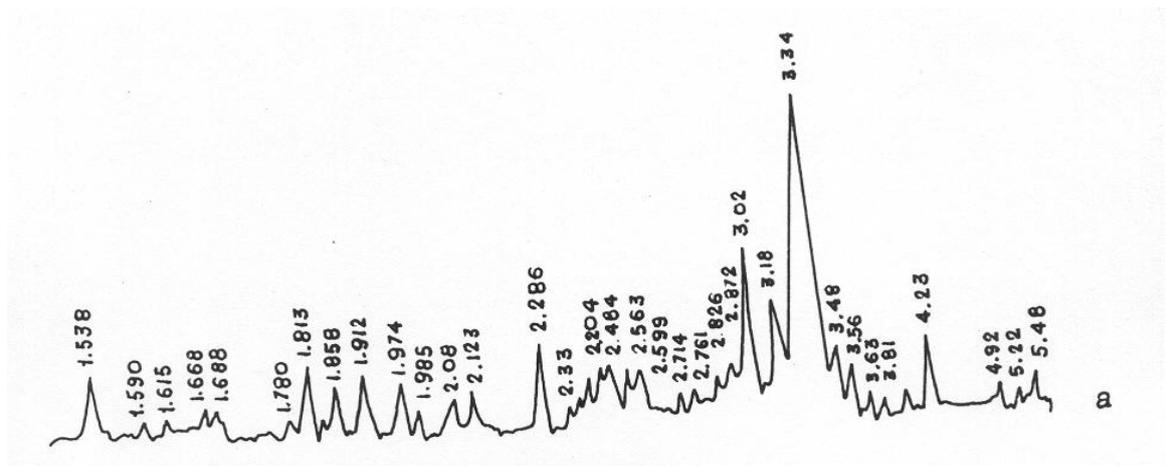


Рисунок 11.46 - Рентгенограмма суглинка Чаганского месторождения
Из кристаллических фаз в глине содержится кварц $d/n=4,23; 3,34; 1,974; 1,813; 1,538 \cdot 10^{-10}$ м, полевой шпат $d/n=3,18; 2,286 \cdot 10^{-10}$ м, кальцит $d/n=3,02; 2,018; 1,912 \cdot 10^{-10}$ м и гематит $d/n=1,839; 1,686; 1,590 \cdot 10^{-10}$ м.

11.3.4 Расшифровка рентгенограмм

Под расшифровкой рентгенограмм в простейшем случае понимается определение углов отражения θ и межплоскостных расстояний d , соответствующих дифракционным максимумам, и оценка их относительной интенсивности (I/I_1 или I).

Для определения углов отражения θ при фотографической регистрации излучения на фотопленке измеряется расстояние ($2L$, см. рис.41) между серединой пары симметричных линий, откуда, зная диаметр камеры, по формулам* можно рассчитать величину θ . При дифрактометрической съемке угол θ вычисляют по реперным отметкам, проставляемым автоматически на диаграммной ленте при съемке рентгенограммы (см. рис. 11.45, 11.46) через определенное число градусов (1; 0,5 и т. д.). Для этого измеряют расстояние между двумя соседними реперными отметками и находят, какому количеству угловых минут соответствует 1 мм диаграммной ленты (цена деления). Затем измеряют расстояние от максимума каждого пика до ближайшей реперной отметки с целым числом градусов, умножают эту величину на цену деления диаграммной ленты и, прибавляя (если расстояние измеряется до ближайшей предшествующей пику отметки) или отнимая (если расстояние измеряется до ближайшей следующей за пиком отметки) полученное значение к числу градусов указанной реперной отметки, вычисляют угол θ , соответствующий данному пику.

По найденным для каждого пика значениям θ и известной длине волны λ применяемого рентгеновского излучения определяют величины межплоскостного расстояния d , используя уравнение Вульфа — Брегга (величина n — порядок отражения, принимается в этом случае равной 1) или чаще соответствующие справочные таблицы, в которых для различных длин волн рентгеновского излучения приведены значения d в зависимости от θ . Величину d можно также найти с помощью прозрачных линеек, на которых нанесены совмещаемые с реперными отметками на рентгенограмме значения углов θ и соответствующие им значения d .

Оценка относительной интенсивности дифракционных максимумов при фотографической регистрации проводится по степени почернения пленки, определяемой визуально или с помощью микрофотометров, принцип работы которых основан на измерении интенсивности проходящего через пленку пучка света с помощью фотоэлемента и связанного с ним гальванометра.

Относительная интенсивность пиков при дифрактометрической регистрации оценивается по высоте данного пика от точки его максимума до линии фона. Существует несколько шкал относительной интенсивности. При использовании качественной шкалы самый сильный пик оценивается как о. с. (очень сильный) или о. о. с. (очень очень сильный), а остальные пики как ср. (средний), сл. (слабый), о. сл. (очень слабый) и т. д. При использовании количественной шкалы наиболее интенсивному пику присваивается максимальный балл 10 (десятибалльная шкала) или 100 (стобалльная шкала), а интенсивности остальных пиков выражаются меньшими числами в зависимости от отношения их высоты к высоте максимального пика.

При производстве вяжущих веществ в качестве сырьевых материалов используются мрамор, мел, известняки, глины, мергели, бокситы, гипс, магнезит, кварцевые породы, железосодержащие руды, лёсс, каолин и др. В составе природных сырьевых материалов присутствуют небольшие (1 — 10%) примеси полевых шпатов, магнезита, доломита, соединений, содержащих марганец, барий, титан, фосфор, хром и другие элементы.

Задача исследования природных материалов поэтому состоит как в идентификации основных-минералов, складывающих породу, так и определении вида и количества сопутствующих («второстепенных», «малых примесей») веществ.

Крупнокристаллические природные материалы, такие, как известняки, мрамор, мел, магнезит, доломит, кварцевые породы, идентифицируются легко, так как при их исследовании все методы физико-химического анализа дают достаточно полную информацию. Мелкокристаллические глинистые породы, содержащие в том или ином количестве аморфные минералы, а также гидрослюды переменного состава, идентифицируются с трудом. В этом случае осуществляют специальное препарирование

объектов с целью выявления какого-либо одного показателя и исследование проводят всеми возможными методами (комплексом методов).

Соединения, содержащиеся в природных материалах в небольшом количестве, идентифицируются преимущественно или химическим, или спектральными методами. Возможности других методов ограничены. Затрудняют идентификацию прорастания кристаллов этих примесей с кристаллами основных минералов.

Минералы, характеристики которых приведены в этой главе, входят в состав многих горных пород, используемых в технологии, вяжущих материалов и строительной индустрии.

Аргиллит — осадочная твердая, камнеподобная, не размокающая в воде глинистая порода, образовавшаяся из глин в результате их уплотнения, дегидратации и цементации. Основную массу породы составляют глинистые минералы — гидрослюды, каолинит, монтмориллонит с примесями кварца, полевых шпатов, слюд, хлоритов и т. д. Отличается высоким содержанием кремнезема (50—80%), глинозема (20—50%) и небольшим содержанием щелочей.

Асбест — волокнистые минералы, обладающие способностью расщепляться на тонкие и прочные волокна. По химическому составу представляют собой в основном водные силикаты магния, а также двух- и трехвалентного железа, натрия, кальция с примесями алюминия, калия, никеля, марганца и т. д. Асбестовые минералы разделяются на группы серпентина и амфибола, известные на практике под названием хризотил-асбеста и амфибол-асбеста. Наибольшее практическое применение имеет хризотил-асбест, меньшее — амфибол-асбесты, к которым относятся крокидолит, амозит, антофиллит и др.

Базальт — излившаяся основная горная порода, состоящая в основном из плагиоклазов (Лабрадор, битовнит, реже анортит), пироксенов (метасиликатов с цепочечной структурой), оливинов (твердых растворов в изоморфном ряду 2MgO-SiO_2 — 2FeO-SiO_2), биотита, вулканического стекла и некоторых других минералов. В зависимости от текстурных и структурных особенностей имеет много разновидностей, в частности базальты полнокристаллические, тонкозернистые, с преобладанием стекловидной фазы и т. д. Обычно плотная порода, но нередко обладает пористой текстурой. Относится к наиболее распространенным породам — на долю базальта приходится более-20% магматических пород.

Бентонит — осадочная порода, состоящая в основном из глинистых минералов группы монтмориллонита; кроме них в бентонитах содержатся также гидрослюды, каолинит, сепиолит, палыгорскит и др. Отличается высокой дисперсностью, пластичностью, способностью к катионному

обмену, сорбционными свойствами. Синонимы — бентонитовая глина, отбеливающая глина, местные названия — кил, асканит, гумбрин и т. д.

Боксит — осадочная или элювиальная порода, богатая гидроксидами алюминия (гидраргиллитом, диаспорой, бемитом); в нее также входят гидроксиды железа, гематит, глинистые минералы, кальцит, некоторые кремнеземсодержащие породы и т. д. Бокситы — твердая камнеподобная, реже мягкая глиноподобная тонкодисперсная порода разнообразной окраски (преобладают красные и коричневые бокситы).

Габбро — глубинная магматическая горная порода, образовавшаяся в результате застывания и кристаллизации базальтовой магмы. Состоит в основном из приблизительно равных количеств основных плагиоклазов (от Лабрадора до анортита) и моноклинных пироксенов (диопсида, диаллага), а также оливинов и некоторых других примесных минералов. Основные оксиды: SiO_2 (45—50%)– Al_2O_3 (15—25%); CaO (9–11%); MgO (6–8%); FeO (6–8%), а также Fe_2O_3 , Na_2O , K_2O и др. Структура типичного габбро — равномерная среднезернистая, текстура, как правило, массивная, однородная, но встречается и полосчатая (ленточная).

Глины — осадочные породы, обладающие пластичностью в природном состоянии или при увлажнении водой, а при высыхании или обжиге сохраняющие приданную им форму и приобретающие определенную прочность. По своему составу относятся к группе водных алюмосиликатов. Преобладающие оксиды: Al_2O_3 , SiO_2 , H_2O , а также Fe_2O_3 , FeO , MgO , CaO , K_2O , Na_2O и др. Главные минералы, так называемые глинистые минералы, относятся к группам каолинита, монтмориллонита, гидрослюд; кроме того, в глинах присутствуют хлориты, слюды, кварц, глауконит, галлуазит, минералы типа палыгорскита и сепиолита, оксиды и гидроксиды железа и т. д. Глины характеризуются высокой дисперсностью: более половины частиц имеют размер $<0,01$ мм, в том числе не менее 25% частиц размер $<0,001$ мм. Образуются в природе в результате разрушения и переотложения коры выветривания осадочных пород, а также химического выветривания кристаллических горных пород, содержащих, в частности, полевые шпаты. В зависимости от условия образования глины отличаются большим разнообразием состава, структуры и свойств.

Гнейс — метаморфическая горная порода из группы кристаллических сланцев, характеризующаяся более или менее выраженной параллельной (сланцеватой или полосчатой) текстурой. Главные породообразующие минералы — полевые шпаты (ортоклаз, микроклин, плагиоклаз) — 40–60%; кварц — 20–30%; другие минералы (биотит, мусковит, амфиболы, пироксены) — 10–30%.

Гравий - 1. В геологии — рыхлая горная порода, состоящая из более или менее окатанных обломков и зерен размером 1 - 10 мм, образовавшихся в результате естественного разрушения (выветривания)

плотных горных пород. 2. В строительстве — материал в виде окатанных кусков размером 5-70 мм из камня природного или искусственного происхождения. Природный гравий подразделяется на речной, озерный, морской и ледниковый. К искусственному гравиию относятся, например, керамзитовый гравий, получаемый из легкоплавких глинистых масс; зольный гравий — из топливной золы и золошлаковых смесей и т. д.

Гранит — плотная магматическая полнокристаллическая глубинная порода, богатая кремнеземом и состоящая из полевого шпата (40—60%) и кварца (30—35%) с примесью других минералов (биотита, мусковита, амфиболов и др.). Одна из наиболее распространенных горных пород.

Грунты — любые горные породы, служащие объектом инженерно-строительной деятельности человека. По происхождению могут относиться к магматическим, осадочным или метаморфическим образованиям. По основным свойствам различают: скальные грунты с высокой механической прочностью (кристаллические, изверженные или метаморфические, а также плотно сцементированные осадочные породы); полускальные грунты (сцементированные осадочные породы, например гипс, ангидрит, известняки-ракушечники, вулканические туфы и др.); мягкие глинистые грунты (глины, суглинки, лёссы); рыхлые несвязанные грунты (галечник, гравий, пески); мягкие рыхлые легко деформирующиеся грунты (почва, торф) илы, плавунные пески).

Диатомит — легкая рыхлая или слабосцементированная осадочная горная порода, состоящая преимущественно из микроскопических кремнистых панцирей одноклеточных диатомитовых водорослей, иногда небольшого количества радиолярий и спикул губок. Основной оксид — активный кремнезем (70-98%). В качестве примесей содержит карбонаты, глинистые вещества, кварц, полевые шпаты, глауконит. В зависимости от условий образования различают диатомиты континентального (озерного, ледникового) и морского происхождения. При вторичных изменениях переходит в трепел и опоку.

Известняк — осадочная карбонатная горная порода, состоящая главным образом из кальцита, очень редко — из аргонита. Обычные примеси в известняках представлены глиной, кремнеземом, оксидами железа, иногда глауконитом и др. В зависимости от происхождения различают несколько разновидностей известняков, в частности органогенные известняки (например, мел, известняк-ракушечник), состоящие из остатков известковых раковин и панцирей различных организмов; обломочные известняки из карбонатных зерен различного размера; перекристаллизованные известняки (например, мрамор) из микрозернистого кальцита и т. д. Известняки весьма разнообразны по своей текстуре (слоистые, массивные, комковатые и т. д.), структуре (обломочные, кристаллически-зернистые, оолитовые, зоогенные и т. д.) и свойствам (плотные, мягкие, пористые и т. д.).

Каолин — глинистая порода, в состав которой входит преимущественно минерал каолинит, нередко с примесью галлуазита.

Кварцит—метаморфическая массивная или сланцевая горная порода, содержащая в основном зерна кварца, слившиеся в плотную, прочную массу или сцементированные аморфной кремниевой кислотой. В практике кварцитами называют плотные и прочные породы, состоящие почти исключительно из кремниевой кислоты в любой ее разновидности (собственно кварциты, опаловые песчаники, окремненные породы). Кроме кварца в кварцитах присутствуют примеси полевых шпатов, слюд, гематита, хлоритов, роговой обманки и других минералов. Кварциты могут содержать до 95—97% кремнезема. Образуются при метаморфизме в результате перекристаллизации кварцевых песчаников и некоторых магматических пород.

Лёсс — однородная тонкозернистая, обычно неслоистая рыхлая горная порода из мельчайших зерен кварца (в пылевидных и песчаных фракциях до 80-95%), глины, карбоната кальция с примесью гидроксидов железа, слюды, полевых шпатов и других силикатов, вулканического стекла и т. д. Для лёссов характерны значительная пористость и водопроницаемость. Образуются различным путем, обычно преобладают эоловые лёссы (перенесенные ветром).

Маршаллит — тонкодисперсная осадочная рыхлая или слабоуплотненная кварцевая горная порода, состоящая в основном из пылевидных угловатых неокатанных зерен кварца с небольшой примесью более крупных зерен кварца, глинистых частиц, полевых шпатов и пр. Содержание кварца достигает 90-95%. Размер частиц в основном <0,01 мм. По технологическим свойствам подобен молотому кварцу или кварциту.

Мергель — осадочная глинисто-карбонатная горная порода, включающая карбонатную (кальцит, доломит) и глинистую (каолинит, монтмориллонит, гидрослюды) части с примесями кварца, полевых шпатов и т. д. В зависимости от соотношения карбонатной и глинистой частей возможен непрерывный ряд: глина, глинистый мергель, мергель, известковистый мергель, глинистый известняк, из-пестняк. Мергеля, содержащие 75-80% CaCO_3 , называются цементными мергелями или натуралами. Типичные мергеля преимущественно мягкие, мажущиеся, с землистым изломом породы. Образуются в природе при одновременном осаждении глинистого и карбонатного материалов.

Опока - осадочная кремнистая горная порода в основном (на 90%) из мелкозернистого аморфного водного кремнезема с примесями глинистого вещества, карбонатов, кремниевых органических остатков, кварца, полевых шпатов, вулканического стекла и т. д. Опока чаще всего представляет собой твердую породу с полураковистым изломом, реже встречаются мягкие разновидности. По минеральному и химическому составу опока близка к трепелу, отличаясь от него большей плотностью.

Перлит — кислое вулканическое водосодержащее стекло с концентрической скорлуповатой (перлитовой) структурой. Образуется при выносе из недр Земли кислого- силикатного магматического расплава, содержащего воду (1-10%) в различных степенях связности. Состоит в основном из SiO_2 и Al_2O_3 с примесями Fe_2O_3 , MgO и др. Перлитами называют также обсидианы, витрофиры, пехштейны и другие вулканические породы, теряющие воду при прокаливании. Перлиты при нагревании способны вспучиваться с увеличением объема в 5-20 раз, образуя легкий перлитовый песок или щебень с объемной массой 100—500 кг/м³.

Песок природный — мелкообломочная сыпучая рыхлая горная порода с размером зерен от 0,1 до 3,0 мм, возникающая в результате разрушения различных горных пород. Состоит главным образом из зёрен минералов — кварца, полевого шпата, слюды, карбонатов, обломков горных пород, иногда частиц скелетов организмов. Чаще всего встречаются кварцевые пески. Форма зерен окатанная или угловатая. В зависимости от условий образования пески разделяют на прибрежные, донные (морские и озерные), речные, ледниковые, эоловые (перенесенные ветром), элювиальные (образующиеся при разрушении кристаллических горных пород).

Песчаник — связная осадочная горная порода, представляющая собой песок с размером зерен 0,1-2 мм, сцементированный кремнистой, гипсовой, глинистой, карбонатной, железистой и другой связкой. По составу основного минерала различают кварцевые, кварцево-полевошпатовые, кварцево-глауконитовые и другие песчаники. Наиболее прочны кварцевые песчаники с кремнистой связкой, менее прочны песчаники с глинистой связкой. По происхождению различают песчаники морские, речные, дельтовые, эоловые и т. д.

Пуццоланы — магматические горные породы, состоящие изрыхлых или слабо сцементированных отложений вулканического пепла. Основные оксиды SiO_2 и Al_2O_3 , а также Fe_2O_3 , MgO , CaO , щелочные оксиды. В технологии вяжущих материалов под пуццоланами понимают минеральные добавки, которые, будучи смешаны с воздушной известью, придают ей способность к гидравлическому твердению. К таким материалам относятся породы вулканического (пепел, трасс, туф, пемза, перлит, обсидиан) или осадочного (диатомит, опока, трепел) происхождения, состоящие в основном из кремнезема и глинозема в активной реакционноспособной форме.

Сланцы — обширная группа метаморфических пород разного состава с характерной сланцеватой текстурой, обусловленной параллельным расположением чешуйчатых и таблитчатых минералов. По минералогическому составу сланцы разделяются на глинистые, кремнистые и т. д. Глинистые сланцы состоят из глинистых минералов

(гидрослюд, монтмориллонита, каолинита и др.), кварца, хлоритов, полевых шпатов; кремнистые — из водного аморфного кремнезема, мелкозернистого кварца, часто с примесью глины. Некоторые глинистые сланцы обладают способностью вспучиваться при обжиге.

Суглинки — грунты с содержанием 10-30% глинистых частиц.

Трепел — высокопористая, слабо сцементированная рыхлая осадочная порода, состоящая из мелких сферических частиц, содержащих опал (водный кремнезем), кристобалит, халцедон (скрыто-кристаллическая разновидность кварца). Обычные примеси - глинистые минералы, карбонат кальция, глауконит, слюды и др. Основной оксид - SiO_2 (70-93%). В природе образуется в результате глубокого изменения органогенного кремниевого материала (диатомитов, губковой биомассы и т. д.). В отличие от диатомита почти не содержит остатков организмов.

Туф - пористая или плотная горная порода различного происхождения. Различают туфы вулканические и известковые. Вулканические туфы возникают при уплотнении и цементации продуктов вулканических извержений и состоят из угловатых обломков, сцементированных пеплом, глиной или кремнистым материалом. По составу обломков среди вулканических туфов выделяют базальтовые, андезитовые, липаритовые и т. д.

Известковый туф - пористая ячеистая горная порода, образовавшаяся при осаждении карбоната кальция из горячих или холодных источников. Состоит в основном из кальцита.

Щебень - минеральный строительный материал в виде угловатых зерен неправильной формы, получаемых дроблением и рассевом природных (плотных или пористых горных пород, валунов, гравия) или искусственных (топливных или металлургических шлаков вспученной глины) материалов.

Примеры некоторых характеристик соединений, входящих в состав природных сырьевых материалов:

$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ - гидроксид алюминия ($M = 77,98$; состав %: Al_2O_3 65,37; H_2O 34,68; Al 34,56; O 61,60; H 3,84). Вариант формулы $\text{Al}(\text{OH})_3$. Существует в двух формах, называемых гидраргиллитом (гиббситом) и байеритом.

Гидраргиллит (гиббсит). Моноклинная сингония; простр, гр. $P2_1/c$; $a=8,68$, $b=5,07$, $c=9,72\text{Å}$; $\beta = 94^\circ 31'$; $z=8$.

Дифракционная характеристика:

$d, \text{Å}$	I	$d, \text{Å}$	I	$d, \text{Å}$	I
4,82	10	1,798	8	1,298	1
4,34	6	1,747	8	1,248	2
3,512	2	1,686	8	1,235	1
3,317	2	1,657	2	1,215	4
3,184	2	1,639	1	1,195	3

$d, \text{Å}$	I	$d, \text{Å}$	I	$d, \text{Å}$	I
3,080	1	1,458	9	1,183	2
2,451	8	1,441	4	1,145	3
2,378	10	1,408	4	1,124	3
2,288	1	1,401	2	1,110	3
2,153	6	1,380	2	1,084	3
2,044	8	1,360	4	1,039	1
1,992	8	1,337	2	1,024	3
1,919	6	1,316	2		

Кристаллизуется в виде шестиугольных базальных пластинок с совершенной спайностью по базису: $n_g=1,587$, $n_m=1,566$, $n_p=1,566$; $(+)2V=0^\circ$; цвет белый с перламутровым блеском. ДТА: (—) 250-300°C (частичная дегидратация и образование бемита); (—) 500-550 (полная дегидратация бемита); (+) 800°C (переход $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ в $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$). Плотность 2,40 г/см³. Твердость 2,5-3,5. Растворимость в воде 0,00104 г/л (18°C). Может быть получен при гидролизе щелочных растворов алюминатов или при пропускании через них CO₂, а также при выщелачивании сплава CaO+Al₂O₃ при температуре выше 50°C.

Байерит. Метастабильная форма Al₂O₃·3H₂O. Моноклинная сингония.

Дифракционная характеристика:

$d, \text{Å}$	I	$d, \text{Å}$	I	$d, \text{Å}$	I
4,79	10	2,22	10	1,60	1
4,34	10	2,00	1	1,55	2
3,19	4	1,89	2	1,44	3
2,47	2	1,77	1	1,39	3
2,37	3	1,72	7	1,33	4
2,26	1	1,65	1	1,21	2

Обладает слабым двупреломлением; у байерита, высушенного при 110°C, $n_{cp}=1,583$, высушенного спиртом или эфиром, $n_{cp}=1,55$, ДТА: (—) 310-315°C (частичная дегидратация с переходом в бемит); (—) 500-550 (полная дегидратация бемита); (+) 800°C (переход $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ в $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$). Искусственный байерит получают старением геля бемита; байерит при этом образуется медленно в холодной воде и быстро в присутствии небольшого количества щелочей. Длительное и интенсивное встряхивание со щелочью при 50-60°C приводит к быстрому переходу байерита в гидраргиллит. В природе не обнаружен.

AlO(OH) – гидрат глинозема (M=59,98; состав, %: Al₂O₃ 85,30; H₂O 15,0; Al 44,99; O 53,36; H 1,65). Варианты формул: HAlO_2 , $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Существует в двух формах, называемых диаспором и бемитом.

Диаспор. Ромбическая сингония; простр. гр. $Pnma$; $a=4,43$, $b=9,36$, $c=2,80\text{Å}$; $z=4$.

Дифракционная характеристика:

$d, \text{Å}$	I	$d, \text{Å}$	I	$d, \text{Å}$	I
4,690	2	1,630	10	1,325	2
3,988	6	1,605	3	1,300	3
3,249	1	1,567	2	1,283	3
2,554	6	1,517	2	1,262	2
2,313	6	1,477	8	1,240	2
2,130	8	1,426	3	1,211	2
2,072	8	1,400	3	1,201	4
1,887	1	1,372	6	1,176	2
1,792	2	1,337	2	1,171	4
1,707	4			1,144	2
1,673	2			1,091	3

Бесцветные, серые, белые, реже бурые кристаллы, пластинчатые по (010), вытянутые вдоль оси c ; встречаются также слоистые массы; $n_g=1,750$, $n_m=1,722$, $n_p=1,702$; (+)2V=84-85°; спайность совершенная по (010) и хорошая по (110). ДТА: (—) 540-585°C (выделение конституционной воды и разрушение кристаллической решетки); (+) 850-950°C (переход $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ в $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$). В кислотах и КОН не растворяется. В H_2SO_4 разлагается лишь после сильного прокалывания.

Бемит. Ромбическая сингония; простр. гр. *Стст*; $a=3,69$, $b=12,2$, $c=2,86\text{Å}$; $z=4$.

Дифракционная характеристика:

$d, \text{Å}$	I	$d, \text{Å}$	I	$d, \text{Å}$	I
6,2	6	1,646	7	1,248	2
3,6	8	1,577	2	1,221	2
2,344	10	1,521	6	1,206	2
1,975	3	1,452	8	1,175	4
1,849	10	1,430	4	1,156	4
1,766	3	1,379	5	1,131	6
		1,306	10	1,113	3
				1,026	2

Кристаллы в виде тонких чечевицеобразных табличек по (001), образующие плотные массы; $n_g=1,651$, $n_m=1,645$, $n_p=1,638$; (—)2V-умеренный; также $n_g=1,661$, $n_p=1,646$; (+)2V=80°. Светопреломление увеличивается с потерей воды при повышении температуры. ДТА: (—) 460-580°C (удаление конституционной воды); (—) 850-950°C (переход $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ в $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$).

$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (M=258,16; состав, %: Al_2O_3 39,50; SiO_2 46,55; H_2O 13,95; Al 20,90; Si 21,77; O 55,77; H 1,56). Существует в виде трех форм: γ -форма — каолинит, β -форма — диккит, α -форма — накрит.

Каолинит — низкотемпературная γ -форма $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Структурная формула $\text{Al}_2[\text{Si}_2\text{O}_5] \cdot (\text{OH})_4$ или $\text{Al}_4[\text{Si}_4\text{O}_{10}] \cdot (\text{OH})_8$. Триклинная сингония; $a = 5,16$, $b = 8,94$, $c = 7,38 \text{ \AA}$; $\alpha = 91,8$, $\beta = 104,5$, $\gamma = 90,0^\circ$; $z = 2$.

Дифракционная характеристика природного каолинита Кыштымского месторождения (Урал):

$d, \text{ \AA}$	I	$d, \text{ \AA}$	I	$d, \text{ \AA}$	I
7,14	10	2,291	6	1,429	2
4,84	1	2,248	1	1,390	2
4,61	2	2,186	2	1,347	2
4,48	3	2,137	1	1,337	4
4,36	4	1,993	6	1,306	6
4,17	4	1,940	3	1,290	2
4,09	2	1,896	2	1,283	7
3,85	2	1,786	5	1,265	5
3,73	2	1,711	1	1,247	6
3,57	10	1,685	2	1,235	6
3,32	3	1,665	7	1,199	3
2,77	4	1,619	4	1,189	3
2,559	4	1,589	2	1,126	8
2,489	6	1,541	5	1,113	2
2,378	4	1,487	10	1,097	3
2,338	8	1,453	3	1,082	3

Кристаллы имеют вид псевдогексагональных чешуек и табличек, часто изогнутых в форме червеобразных агрегатов с наложением слоев, как в слюдах; хорошо образованные крупные кристаллы встречаются редко; отдельные чешуйки и пластинки бесцветны или реже окрашены в темно-желтый цвет, в плотных массах цвет белый, зеленоватый, красноватый; $n_g = 1,566$, $n_m = 1,565$, $n_p = 1,561$; $(-)\text{2V} = 20\text{--}55^\circ$ (68°); спайность совершенная по (001). ДТА: $(-)$ 480-590°C (выделение конституционной воды с разрушением кристаллической решетки); $(+)$ 950-1050 (кристаллизация аморфного кремнезема или образование муллита или силлиманита); $(+)$ 1130-1250°C (слабый эффект, наблюдающийся не у всех каолинитов, возможна кристаллизация остаточной аморфной SiO_2 после окончательного формирования муллита). На термогравиметрических кривых каолинита фиксируется потеря массы в интервале температур 400-550°C, соответствующая удалению конституционной воды. Плотность 2,58-2,60 г/см³. Твердость 1 (2-2,5), Нерастворим в кислотах. Синтетически получают нагреванием смеси соответствующего состава в автоклаве при давлении 19,6—25,5 МПа в течение ~300 ч, можно получить также при обычной температуре. Тонкодисперсный природный минерал, образующийся при выветривании под влиянием воды и углекислоты

горных пород, богатых полевыми шпатами и слюдами (гранитов, гнейсов и т. д.); в природе образует залежи каолиновых глин.

CaCO₃ — карбонат кальция (M=100,09; состав, %: CaO 56,03; CO₂ 43,97; Ca 40,04; C 12,00; O 47,96). Имеет три разновидности: кальцит, арагонит и фатерит.

Кальцит (исландский шпат). Тригональная сингония; простр.гр. $R\bar{3}c$; $a=4,9898$, $c=17,060\text{Å}$; $\alpha=46^\circ 06'$.

Дифракционная характеристика природного кальцита (Нижняя Тунгуска):

<i>d</i> , Å	<i>I</i>	<i>hkl</i>	<i>d</i> , Å	<i>I</i>	<i>hkl</i>	<i>d</i> , Å	<i>I</i>	<i>hkl</i>
3,849	2	110	1,601	6	$\bar{1}\bar{1}2$	1,233	3	435
3,029	10	112	1,520	6	224	1,179	4	323
2,490	5	01 $\bar{1}$	1,473	3	203	1,152	6	213
2,277	6	102	1,440	5	11 $\bar{2}$	1,141	3	225; 204
2,088	7	002	1,418	4	444	1,062	1	446
1,912	8	202	1,357	1	214	1,044	10	215; 004
1,869	9	213	1,338	2	424	1,034	2	315
1,626	2	012	1,295	3	314	1,009	6	336

Габитус кристаллов разнообразен, в частности бесцветные ромбоэдры с совершенной спайностью по (1011) и полисинтетические двойники; одноосный, отрицательный; $n_o=1,659$, $n_e=1,487$; иногда аномально двусосный с неравномерным погасанием и $2V=5-10^\circ$ (иногда до 30°).

ДТА: (—) $860-1100^\circ\text{C}$ (диссоциация на CaO и CO₂); иногда имеет двойной эффект при (—) 920 и (—) 950°C (диссоциация соответственно вторичного и первичного кальцита). ИКС: полосы поглощения при (см⁻¹) 880 (интенсивная узкая полоса) и 1410—1450 (интенсивная широкая полоса), обусловленные колебаниями иона CO₃²⁻, а также полоса при 570—580 (колебания связи Ca—O). $\Delta G^0 = 1339^\circ\text{C}$ (при давлении >10 МПа); $\Delta J^\circ = -1207,68$ кДж/моль, $\Delta S^\circ = -1129,39$ кДж/моль, $S^\circ=92,5$ Дж/(моль·град). Плотность 2,71 г/см³. Твердость 3. Растворимость в воде при 25°C — 0,014 кг/м³, при 75°C — 0,018 кг/м³; растворяется в кислотах. Образует твердые растворы с MgCO₃, FeCO₃, MoCO₃. Получают осаждением из растворов. Один из самых распространенных в природе минералов, являющийся продуктом выветривания изверженных пород или результатом жизнедеятельности организмов.

Арагонит. Метастабильная при обычных температурах форма CaCO₃, около 400°C превращается в кальцит. Обнаруживает значительные колебания состава, может содержать примеси Sr, Pb, Zn, Mg, замещающие Ca. Ромбическая сингония; простр. гр. $Pnma$; $a = 4,95$, $b = 7,96$, $c = 5,73\text{Å}$; $Z = 4$.

Дифракционная характеристика природного арагонита:

$d, \text{Å}$	I	hkl	$d, \text{Å}$	I	hkl	$d, \text{Å}$	I	hkl
3,39	9	111	1,879	8	220	1,360	4	224;113
3,270	7	012	1,811	8	203	1,261	2	323
2,862	1	020	1,738	9	131	1,238	5	400
2,696	8	021	1,722	5	032	1,223	3	035;143
2,478	7	200	1,695	2	222	1,205	4	234
2,368	7	201;121	1,555	2	124;204	1,189	2	242
2,327	5	022	1,493	2	214	1,171	3	206
2,100	5	202	1,466	2	115	1,125	2	421;216
1,971	10	212	1,408	3	232;321	1,106	3	316
						1,034	4	306

Бесцветные кристаллы часто призматического, габитуса. В связи с двойникованием облик кристаллов может изменяться; $n_g = 1,6815$ (С), $n_m = 1,6772$ (С), $n_p = 1,5279$ (С); (—) $2 V = 18^\circ 4'$; спайность хорошая по (110). ДТА: (—) 447°C (превращение арагонита в кальцит); (—) $860-1100^\circ\text{C}$ (диссоциация на CaO и CO₂). Плотность $2,947 \text{ г/см}^3$. Твердость 3,5-4. Синтетически может быть получен из растворов при обменных реакциях солей кальция с щелочными карбонатами. Порошок арагонита при кипячении в растворе нитрата кобальта приобретает лиловый оттенок, так как покрывается пленкой основного карбоната кобальта. Эта реакция протекает значительно быстрее, чем у кальцита, и применяется для отличия арагонита от кальцита. Встречается в озерных осадках, в рудах, горных породах и органогенных отложениях.

Фатерит (ватерит) — μ -форма CaCO₃. Гексагональная или тригональная сингония; $a = 4,13$, $c = 8,58 \text{ Å}$, $z = 6$.

Дифракционная характеристика:

$d, \text{Å}$	I	hkl	$d, \text{Å}$	I	hkl	$d, \text{Å}$	I	hkl
4,26	ср.	0002	1,480	о. сл.	30.4	0,979	сл.	14.6
3,58	с.	11,0	1,416	о. сл.	23.0	0,964	сл.	25.2
3,30	с.	11.1	1,369	о. сл.	22.4	0,946	сл.	30.8
2,73	с.	11.2	1,316	сл.	11.6	0,913	сл.	33.6
2,32	сл.ш.	12.0	1,288	о. сл.	14.2	0,877	сл.	40.8
2,23	сл.	11.3	1,185	о. сл.	50.2	0,872	сл.	34.5
2,127	сл.	0004	1,166	сл.	24.0	0,862	сл.	70.2
2,059	с.	30.0	1,141	сл.	14.4	0,836	сл.	14.8
1,856	сл.	30.2	1,112	сл.	22.6	0,826	сл.	34.6
1,825	с.	11.4	1,064	сл.	0008	0,814	сл.	17.1
1,648	сл.ш.	22.2	1,034	сл.	15.3			
1,544	о. сл.	40.0	1,019	сл.	11.8			

Бесцветные или белые кристаллы в виде волокнистых агрегатов, сферолитов, пластинок или скелетных форм роста, напоминающих

снежинки; одноосный, положительный; $n_o=1,550$, $n_e=1,640-1,650$. При кипячении в воде превращается в арагонит или кальцит, при кипячении в NaCl — в кальцит; переходит в кальцит при температуре около 440°C. Синтетически получают путем принудительной кристаллизации гелеобразного CaCO₃ при 5°C в присутствии избытка карбоната калия.

11.3.5 Качественный рентгенофазовый анализ

Задача качественного рентгенофазового анализа — определение (идентификация) природы кристаллических фаз, содержащихся в исследуемом материале. Анализ основан на том, что каждое индивидуальное кристаллическое соединение дает специфическую рентгенограмму с определенным набором линий (дифракционных максимумов) и их интенсивностью. В настоящее время имеются достоверные рентгенографические данные о большом числе известных кристаллических соединений, эталонные рентгенограммы которых приводятся в различной справочной литературе или отдельных публикациях.

Сущность качественного рентгенофазового анализа сводится к сопоставлению экспериментально определенных значений межплоскостных расстояний (d) и относительных интенсивностей (I) линий с эталонными рентгенограммами.

Если на полученной при исследовании образца рентгенограмме присутствуют дифракционные максимумы со значениями d и I , характерными для определяемого соединения, то это значит, что оно присутствует в исследуемом материале. Анализ, естественно, облегчается, если известен хотя бы приблизительно химический состав исследуемого материала или предполагаемый минеральный состав. В этом случае круг веществ, рентгенографические характеристики которых необходимо сравнить с полученной рентгенограммой, значительно сужается. Идентификация фаз после получения рентгенограммы начинается с нахождения углов θ и соответствующих им величин межплоскостных расстояний, а также относительных интенсивностей каждой линии. Обычно значения d вычисляют с точностью $\pm 0,01 \text{ \AA}$ для углов $\theta < 60^\circ$ и $\pm 0,001 \text{ \AA}$ для $\theta > 60^\circ$. Интенсивность оценивается качественно или количественно, например, по десяти- или сто балльной шкале. Полученные данные рекомендуется сводить в таблицу (табл. 3.6).

Таблица 3.6

№ линий	Угол, θ	$d, \text{ \AA}$	I	Идентифицируемая фаза (в скобках — интенсивности на эталонных рентгенограммах)

1	10o00 ^c	4,44	1			Галлуазит(с)
2	10o27 ^c	4,25	3		Кварц (с)	
3	11o33 ^c	3,85	10	Кальцит(ср.с)		
4	13o19 ^c	3,35	20		Кварц (с)	
5	14o42 ^c	3,04	100	Кальцит(о.о.с.)		
6	15o45 ^c	2,84	2			
7	16o42 ^c	2,68	1			
8	18o00 ^c	2,49	12	Кальцит (ср.)		
9	19o48 ^c	2,28	18	Кальцит (с.)	Кварц	
10	21o39 ^c	2,09	14	Кальцит (с.)	(ср.)	
11	23o00 ^c	1,97	1			
12	23o51 ^c	1,93	18	Кальцит (с.)	Кварц	
					(сл.)	
13	24o18 ^c	1,87	18	Кальцит (с.)		Галлуазит(сл)
14	25o09 ^c	1,81	2		Кварц (с.)	
15	28o27 ^c	1,62	3	Кальцит(о.сл.)		
16	28o48 ^c	1,60	5,5	Кальцит (ср.)		
17	30o30 ^c	1,52	5	Кальцит (ср.)		
18	30o45 ^c	1,51	4,5			Галлуазит(о.с)
19	31o42 ^c	1,47	1		Кварц(сл.)	
20	32o25 ^c	1,44	5	Кальцит (сл.)		
21	32o54 ^c	1,42	4	Кальцит(о.о.сл.)		

Для анализа выбирают наиболее интенсивную линию на рентгенограмме исследуемого материала (при наличии нескольких таких линий с одинаковой интенсивностью берут линии с наименьшей величиной d). По справочным эталонным рентгенограммам отбирают соединения, имеющие интенсивную линию с аналогичным значением d . Затем выбирают еще 2—3 интенсивные линии и в случае их совпадения с одной из эталонных рентгенограмм сопоставляют все остальные линии. Если все линии эталонной рентгенограммы отвечают определенным линиям рентгенограммы исследуемого материала без существенных противоречий в их относительной интенсивности, первое соединение можно считать найденным. Из оставшихся на рентгенограмме линий опять выбирают наиболее интенсивную, и всю операцию повторяют. Анализ продолжается, пока все линии рентгенограммы не будут отнесены к определенным соединениям.

При идентификации фаз в ходе качественного рентгенографического анализа следует учитывать ряд обстоятельств, влияющих на правильность и точность определения состава многофазовых смесей.

1. При сравнении величин d на полученной и эталонной рентгенограммах следует иметь в виду, что их значения в определенных пределах могут отличаться друг от друга. Это объясняется не только ошибками самого

анализа, но и тем, что в справочной литературе приводятся данные, как правило, для чистых веществ, а в многофазовых смесях возможно образование твердых растворов, что связано с изменением величин межплоскостных расстояний. При отсутствии заметной растворимости с достаточной для практики точностью можно принять, что допустимые отклонения величин межплоскостных расстояний на рентгенограмме исследуемой смеси составляют $\pm 1\%$ от величины d на эталонной рентгенограмме.

2. Идентификация фаз считается надежной, если на рентгенограмме исследуемого материала наблюдается по крайней мере 3—5 наиболее интенсивных линий данного соединения, хотя в ряде случаев и этого может оказаться недостаточным.

3. Каждую фазу можно качественно идентифицировать данным методом рентгеновского анализа только при ее определенном минимальном содержании в исследуемой смеси. Это минимальное количество называется чувствительностью метода. Чувствительность зависит как от природы исследуемого вещества и состава смеси, в которой это вещество находится, так и от условий съемки. При дебаевском методе анализа линии клинкерных минералов на фотопленке наблюдаются достаточно отчетливо, когда их содержание в исследуемом материале составляет не менее: C3S – 8%; C2S–10; C3A – 6; C4AF– 10; CaO – 2–3; MgO – 2–3%. Дифрактометрическая съемка вращающегося образца при правильно выбранном режиме позволяет существенно повысить чувствительность и обеспечивает идентификацию некоторых клинкерных минералов при их присутствии в количестве всего 2–3%.

4. При сравнении интенсивностей дифракционных максимумов исследуемой и эталонной рентгенограмм следует учитывать, что абсолютные величины, соотношения интенсивностей и характер пиков могут существенно изменяться в зависимости от состава смеси, размера кристаллов, условий съемки и т. д. Например, при совпадении линий двух фаз их интенсивности будут суммироваться и полученное значение интенсивности при данной величине d фактически ничему не будет соответствовать; при небольшом содержании той или иной фазы ее слабые линии вообще могут отсутствовать на рентгенограмме. Однако, хотя совокупность ряда неблагоприятных факторов и может вызвать изменения в соотношении интенсивностей линий, в общем случае, как правило, соотношения интенсивностей определяемой фазы на рентгенограмме исследуемой смеси и на эталонной рентгенограмме должны соответствовать друг другу.

В качестве примера рассмотрим качественный рентгенофазовый анализ цементной сырьевой смеси. Съемка проводилась на дифрактометре ДРОН-1,5. Полученная рентгенограмма с пронумерованными линиями приведена на рис. 11.47.

В табл. 3.5 даны результаты расшифровки рентгенограммы, т. е. определения углов θ , значений межплоскостных расстояний d относительных интенсивностей по стобалльной шкале. Наиболее интенсивным на рентгенограмме был пик с $d = 3,04 \text{ \AA}$. Поскольку известно, что исследуемый материал принадлежит к цементной сырьевой смеси, отбираем эталонные рентгенограммы минералов, обычно встречающихся в таких смесях, с максимально интенсивной линией с указанным значением d (с учетом возможного расхождения в значениях величины d в пределах $\pm 1\%$). К таким минералам, в частности, относится (CaCO_3) с наиболее интенсивной линией $d = 3,035 \text{ \AA}$.

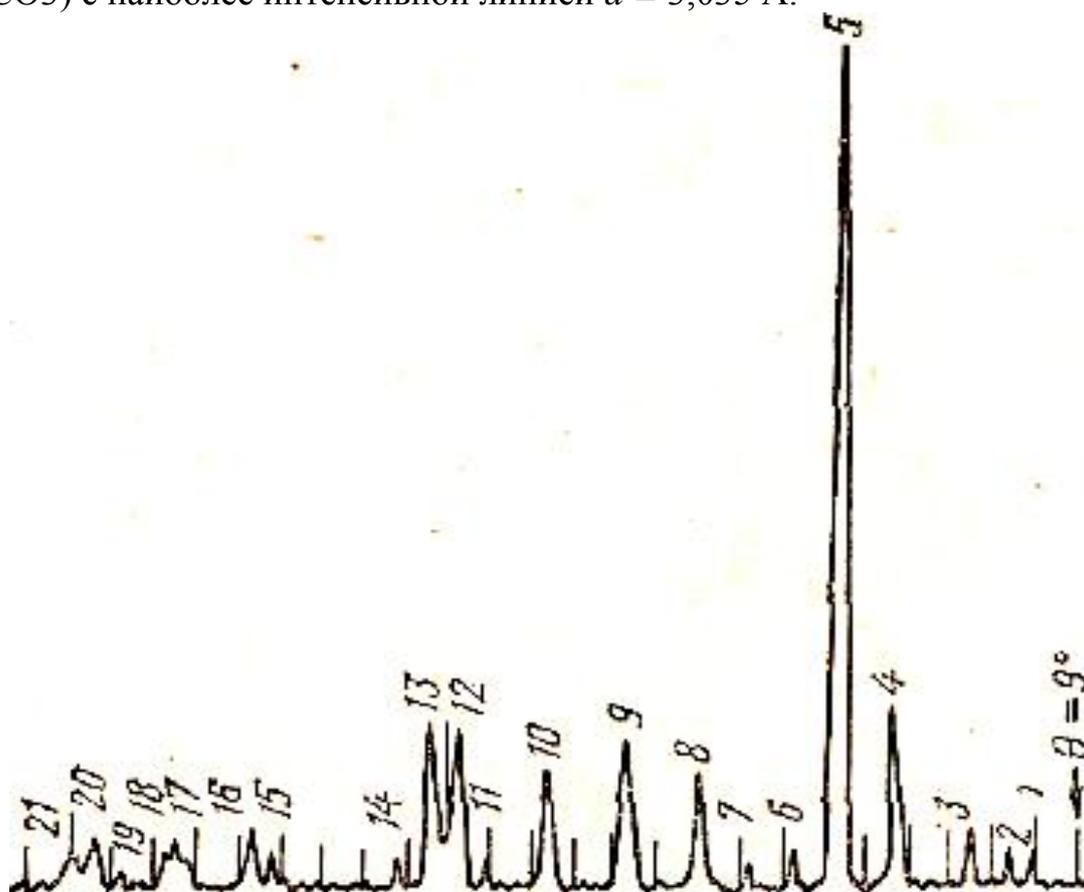


Рисунок 11.47 - Рентгенограмма цементной сырьевой смеси: цифры соответствуют номерам линий (табл. 3.5)

На графиках приведены рентгенограммы соединений, часто встречающихся в разнообразных вяжущих материалах на основе извести и портландцемента.

Кривые интенсивности дифракционных отражений сняты на ионизационном дифрактометре УРС-50И в физико-химической лаборатории института ВНИИСТРОМ и в лаборатории физических методов исследования института НИИАсбестцемент. Там же были синтезированы и соответствующие эталонные образцы.

ДИФФРАКЦИОННЫЕ КРИВЫЕ ЭТАЛОННЫХ ОБРАЗЦОВ
МИНЕРАЛОВ, ВСТЕЧАЮЩИХСЯ В ЦЕМЕНТНОМ КАМНЕ.

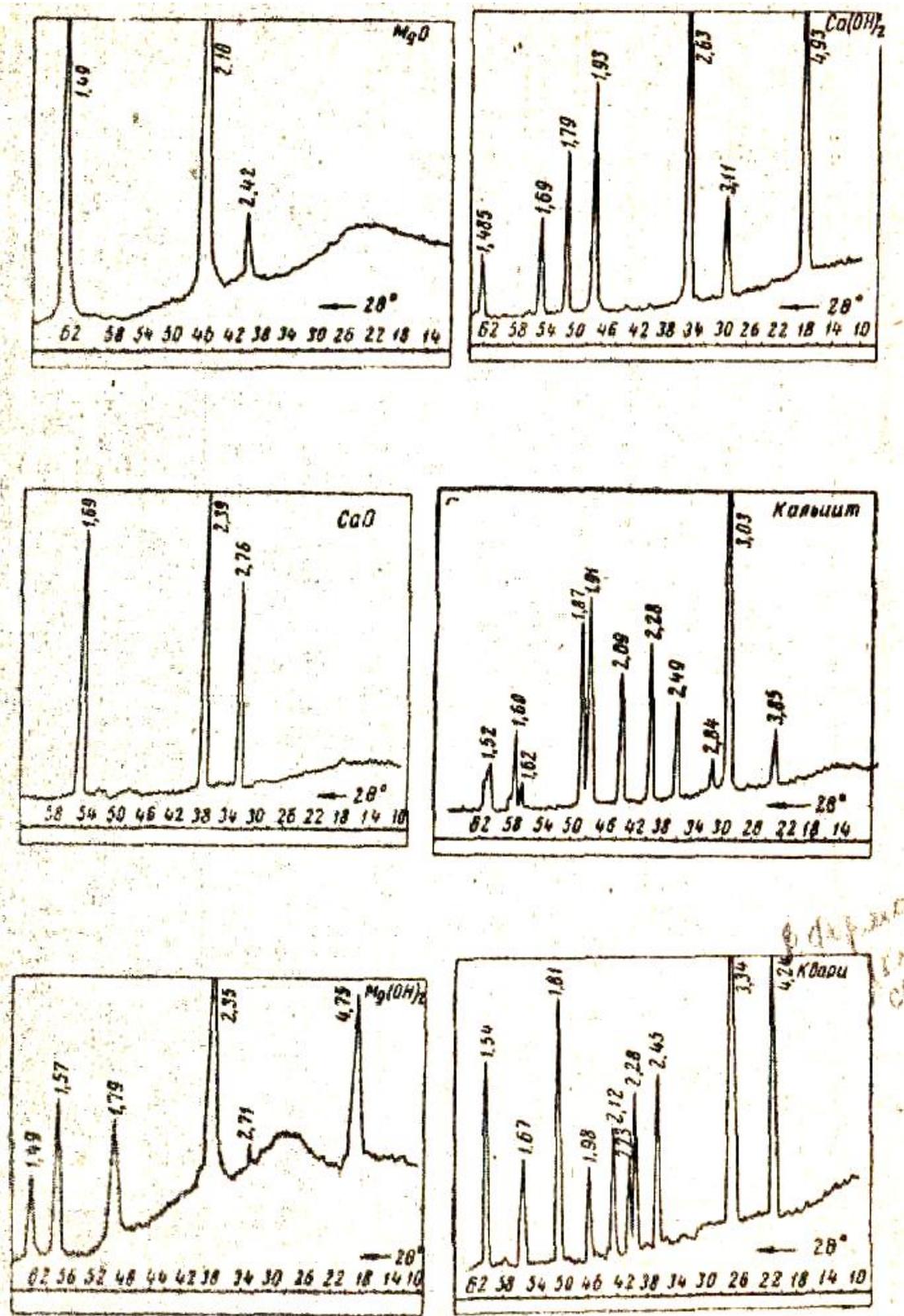


Рисунок 11.48 – Кварц; кальцит; Ca(OH)₂ MgO; Mg(OH)₂

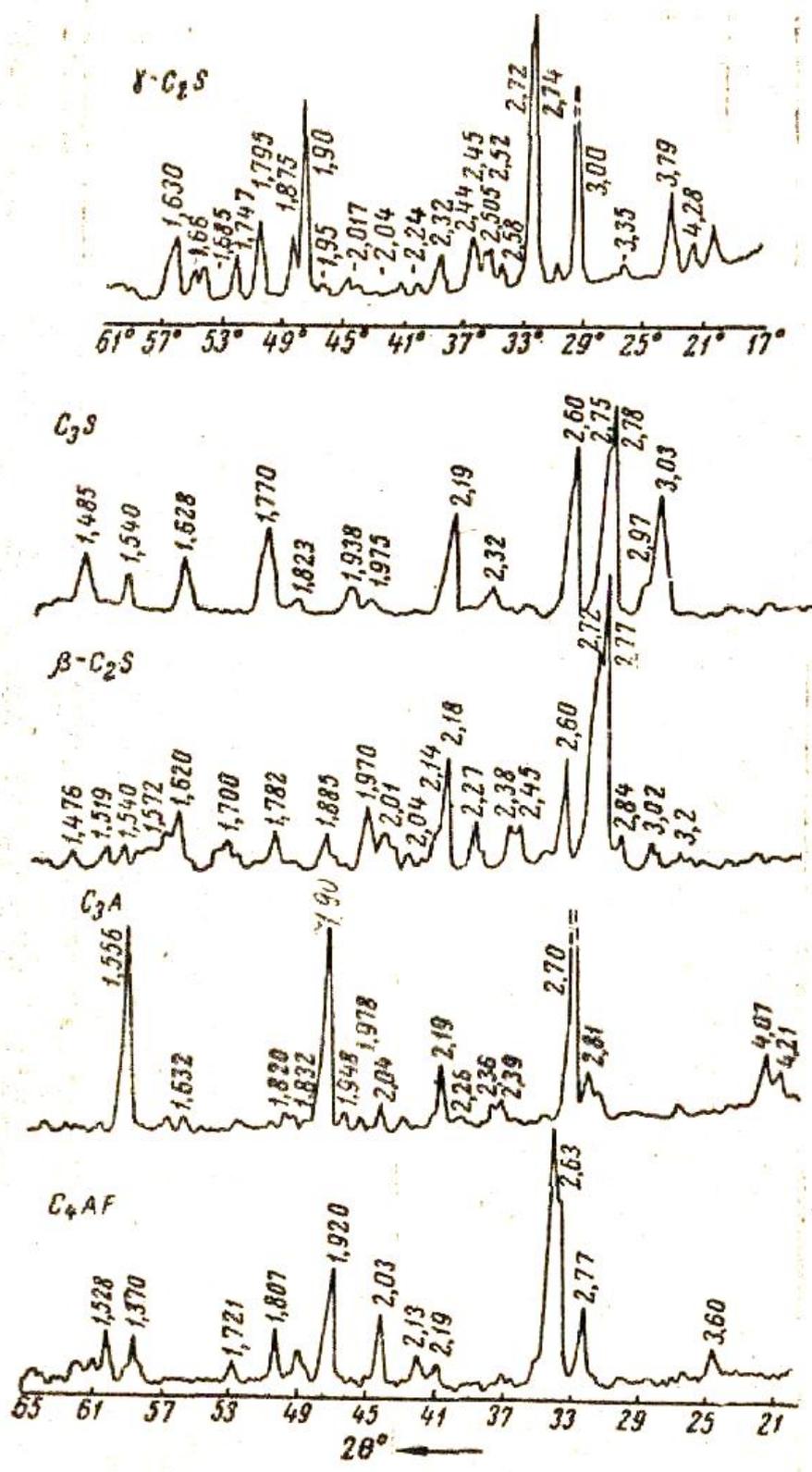


Рисунок 11.49 – $\beta\text{-C}_2\text{S}$; $\gamma\text{-C}_2\text{S}$; C_3S ; C_3A ; C_4AF

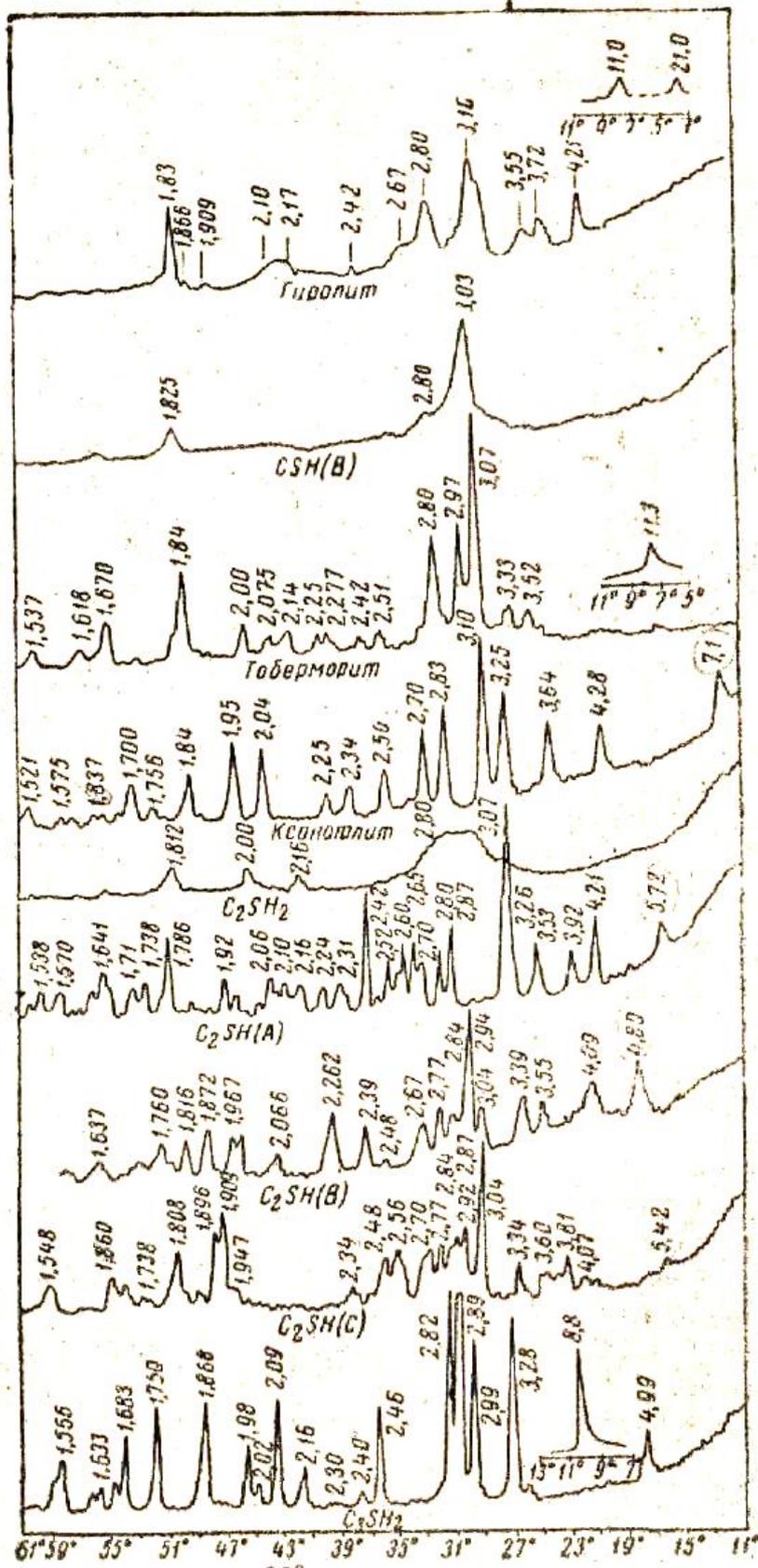


Рисунок 11.50 – Гидросиликаты кальция

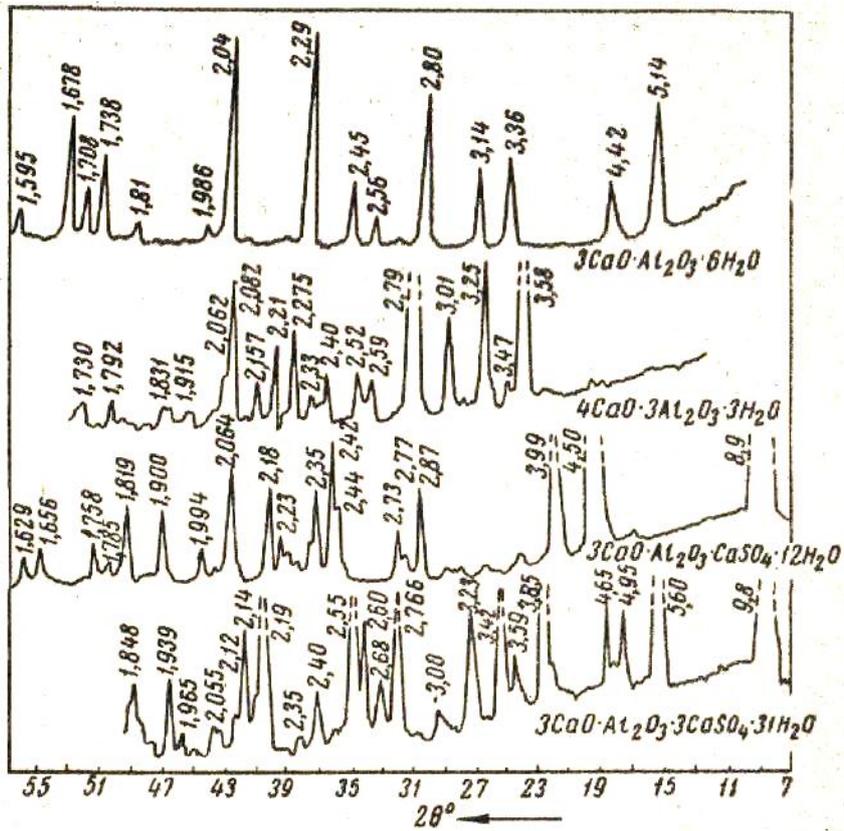


Рисунок 11.51 – C_3AH_6 ; C_4AH_{13} ; эттрингит; моносльфогидроалюминат

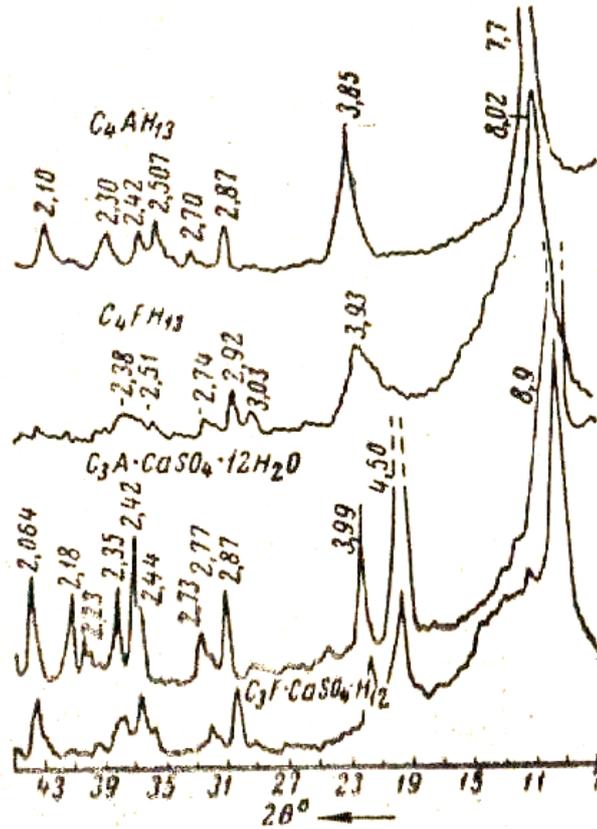


Рисунок 11.52 – C_4AH_{13} ; C_4FH_{13} ; $\text{C}_3\text{A}\cdot\text{CaSO}_4\cdot\text{H}_{12}$; $\text{C}_3\text{F}\cdot\text{CaSO}_4\cdot\text{H}_{13}$

11.3.6 Количественный рентгенофазовый анализ

Количественный рентгенофазовый анализ, в задачу которого входит определение количественного содержания отдельных фаз в многофазовых поликристаллических материалах, основан на зависимости интенсивности дифракционных максимумов (отражений) от содержания определяемой фазы. С увеличением содержания той или иной фазы интенсивность ее отражений увеличивается. Однако для многофазовых препаратов зависимость между интенсивностью и содержанием данной фазы неоднозначна, поскольку величина интенсивности отражения определяемой фазы зависит не только от ее содержания, но и от показателя ослабления μ , характеризующего степень ослабления рентгеновского пучка при прохождении через данное вещество. Указанный показатель ослабления исследуемого вещества зависит от показателей ослабления и содержания всех фаз, входящих в его состав.

Таким образом, любой метод количественного анализа должен тем или иным способом учитывать или исключать влияние изменения показателя ослабления при изменении состава препаратов, нарушающего прямую пропорциональность между содержанием данной фазы и интенсивностью ее дифракционного отражения.

Используется несколько методов количественного рентгенофазового анализа многофазовых препаратов, из которых наиболее распространенным и точным для порошковых материалов считается метод внутреннего стандарта (метод подмешивания).

Сущность этого метода заключается в том, что к исследуемому веществу примешивается точно известное количество эталонного вещества. Интенсивности отражений на рентгенограмме исследуемой фазы (I_i) и эталонного вещества ($I_{\text{эт}}$) будут при этом соответственно равны:

$$I_i = k_i \left(\frac{x'_i}{\rho_i \sum_{i=1}^n x_i \mu_i} \right); \quad I_{\text{эт}} = k_{\text{эт}} \left(\frac{x'_{\text{эт}}}{\rho_{\text{эт}} \sum_{i=1}^n x_i \mu_i} \right);$$

где x_i и $x_{\text{эт}}$ — содержание соответственно определяемой фазы после добавления эталонного вещества и эталона; k_i и $k_{\text{эт}}$ — постоянные; ρ_i и $\rho_{\text{эт}}$ — плотность фазы и эталона; $\sum x_i \mu_i$ — сумма произведений содержания всех n присутствующих в исследуемом образце фаз на их показатель ослабления. Поскольку $x_{\text{эт}} = \text{const}$, отношение $I_i / I_{\text{эт}} = k x_i$, т. е. отношение интенсивностей отражений данной фазы и эталона прямо пропорционально содержанию этой фазы. Линейная зависимость и исключение влияния на результаты определения величины показателя ослабления образца получаются в данном случае в результате того, что

изменение поглощения рентгеновского излучения одинаково воздействует на интенсивность отражений от определяемой фазы и эталона, не меняя их соотношения. Для нахождения постоянной k в уравнении (4) готовят серию эталонных смесей с различным содержанием определяемых фаз и постоянным количеством эталона.

На основе рентгенограмм этих смесей строят линейный градуировочный график зависимости содержания каждой фазы от соотношения $I_i/I_{эт}$. Процентное содержание фазы X_i находят после съемки рентгенограммы исследуемого образца непосредственно по этому графику или по формуле $x_i = a(I_i/I_{эт})$, где постоянная a находится по углу наклона прямой на градуировочном графике.

При проведении количественного рентгенофазового анализа следует придерживаться следующих правил:

1. Определение количества данной фазы проводится по интенсивности какой-либо одной характерной линии с известным значением d , называемой аналитической. При выборе аналитической линии желательно, чтобы она имела большую интенсивность. Однако, поскольку аналитические линии фаз при исследовании многофазовых препаратов не должны совпадать и накладываться друг на друга, выбор аналитических линий часто бывает ограничен и в качестве таковых приходится использовать и линии с небольшой интенсивностью, хотя это затрудняет анализ и приводит к уменьшению точности идентификации данной фазы.

При исследовании многофазовых препаратов желательно, чтобы аналитические линии всех определяемых фаз располагались в достаточно узком интервале углов. Например, при исследовании портландцементного клинкера в качестве аналитических линий его основных минералов могут быть выбраны линии: для C3S—3,02 Å; β-C2S—2,878; C3A — 2,70; C4AF — 2,63 Å. Следует отметить, что сильная аналитическая линия 3,02 Å для C3S накладывается на очень сильную линию 3,03 Å кальцита. Поэтому если клинкер подвергся в какой-то степени гидратации и сопутствующей ей карбонизации, то результаты рентгеновского анализа могут быть сильно искажены. В связи с этим по некоторым данным рациональнее для C3S брать аналитическую линию с $d = 1,77$ Å.

2. В качестве внутреннего стандарта (эталонного вещества) следует выбирать вещество, которое прежде всего имело бы интенсивную линию, не накладывающуюся на аналитические линии определяемых фаз и лежащую вблизи них. Желательно, чтобы эталонное вещество имело показатель ослабления, близкий к показателю ослабления определяемых фаз. Количество добавки эталонного вещества обычно колеблется в пределах 10—20%.

Большое влияние на точность анализа оказывают размер кристаллов исследуемого вещества, тщательность его смешивания с

эталонном, наличие преимущественной ориентировки кристаллов отдельных фаз и т. д. Средние размеры кристаллов в порошкообразных препаратах по возможности должны находиться в пределах от 5 до 40 мкм. Для увеличения вероятности попадания кристаллов в отражающее положение плоские исследуемые образцы следует вращать вокруг нормали к их плоскости, в результате чего можно в несколько раз снизить ошибку в определении. Для исключения возможности появления преимущественной ориентировки размеры кристаллов должны быть по возможности меньше, а глубина кюветы держателя образца при дифрактометрическом методе — возможно большей. Удаление излишков вещества из кюветы должно производиться не уплотнением и заглаживанием, а срезанием лезвием.

Методика смешивания исследуемого материала с эталоном должна безусловно обеспечивать высокую степень гомогенности препаратов.

Съемку порошкообразных дифрактограмм для каждого состава при построении градуировочного графика и каждого исследуемого состава рекомендуется производить несколько (3 – 4) раз с перенабивкой препаратов.

Приведем описание методики количественного рентгенофазового анализа содержания основных минералов (C3S, β -C2S, C3A и C4AF) в портландцементном клинкере, выполненного Ю. С. Малининым, В.П.Рязиным и О.С.Волковым (НИИЦемент).

Определение производилось на дифрактометре УРС-50И с фиксацией рентгеновского излучения счетчиком Гейгера —Мюллера и использованием фокусирующего кристалла — монохроматора (кварц). В качестве аналитических линий были выбраны; для C3A — его самая интенсивная линия с $d=2,70 \text{ \AA}$, для C4AF — линия с $d=2,63 \text{ \AA}$; для C3S — линия с интенсивностью 7 по десятибалльной шкале с $d =3,02 \text{ \AA}$. Большинство интенсивных линий β -C2S накладывается на соответствующие линии других клинкерных минералов, поэтому в качестве аналитической для этого минерала была выбрана слабая линия с $d =2,86 \text{ \AA}$.

В результате съемки было получено 40 рентгенограмм, одна из которых показана на рис. 11.53. По результатам измерений интенсивности отражений были построены градуировочные графики, примеры которых для C3S и C2S приведены на рис. 11.54, где на оси ординат откладывалась массовая доля соответствующего минерала в эталонной смеси, выраженная в %, а на оси абсцисс — величины отношения интенсивности аналитических линий минерала и эталона — флюорита. С помощью этих графиков был проведен количественный фазовый анализ ряда клинкеров. Участок рентгенограммы одного из клинкеров с эталоном показан на рис. 11.55. Относительная ошибка измерений 3%.

Сравнительная оценка результатов количественного фазового анализа различных клинкеров, полученных описанным рентгенографическим и петрографическим методами, показала удовлетворительное совпадение.

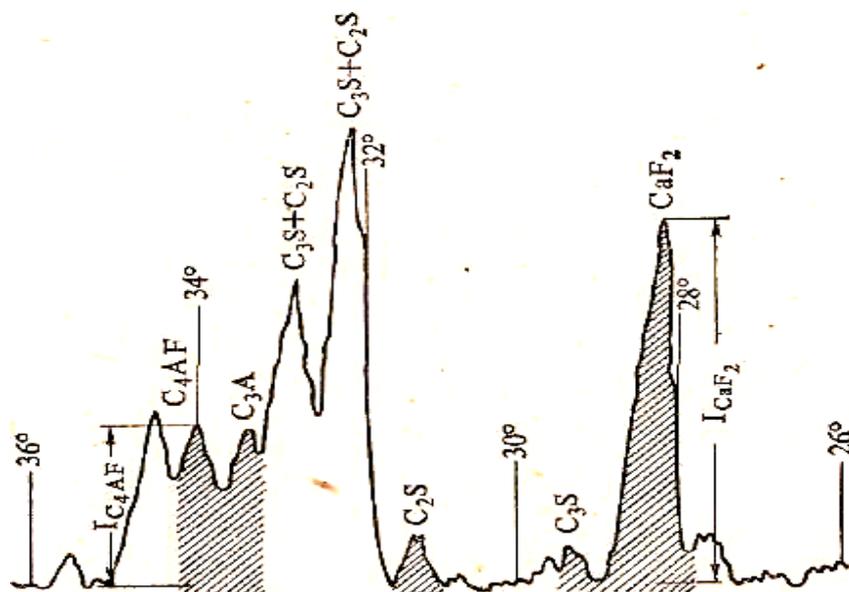


Рисунок 11.53 - Рентгенограмма смеси клинкерных минералов с эталоном CaF_2 (аналитические линии заштрихованы)

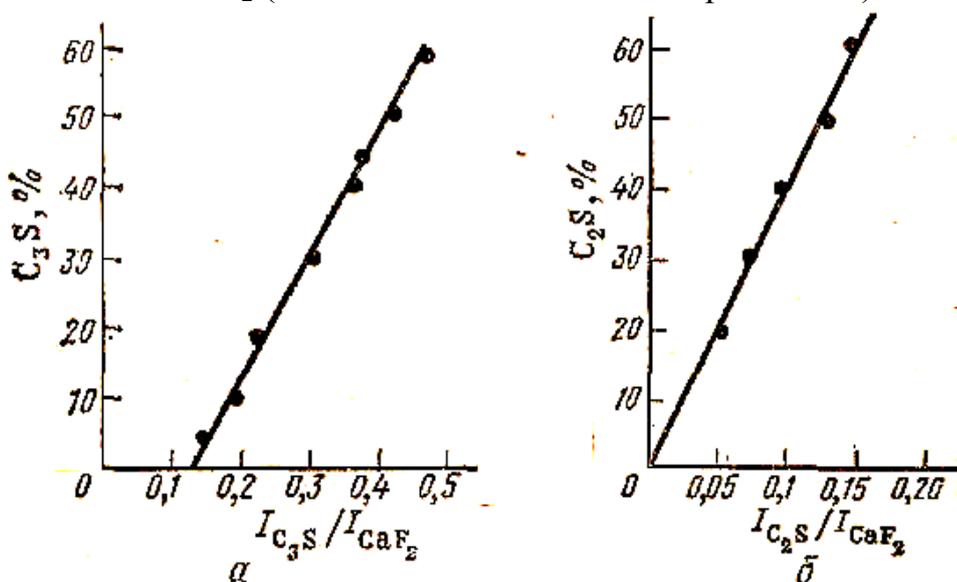


Рисунок 11.54 - Градуировочный график для определения содержания C_3S (а), C_2S (б) в клинкере

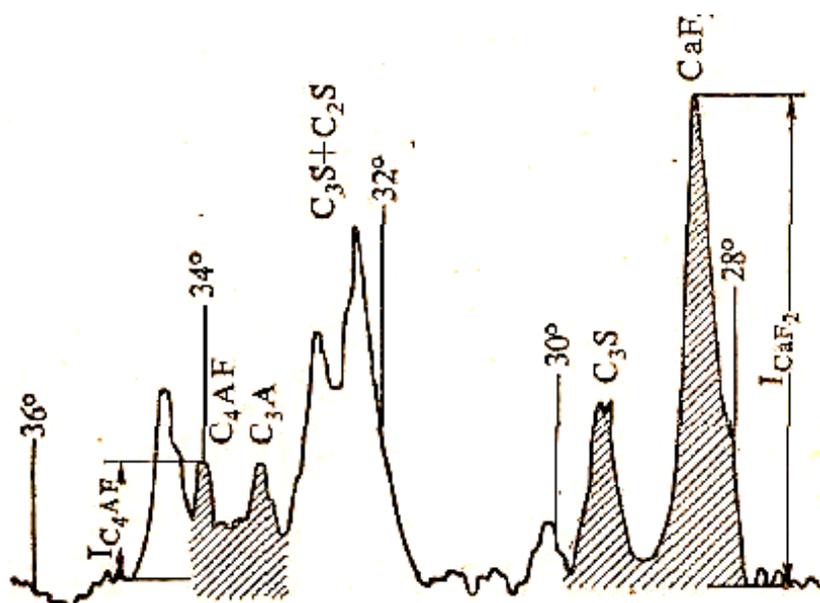


Рисунок 11.55 - Рентгенограмма смеси клинкера с эталоном (аналитические линии заштрихованы)

Чувствительность метода в отношении C_2S недостаточна. Этот минерал может быть определен количественно достаточно точно в том случае, если его содержание в клинкере превышает 15%. Для получения надежных данных содержание C_3A и C_4AF должно составлять более 5%.

11.3.7 Индцирование рентгенограмм. Определение типа решетки и размеров элементарной ячейки

Как уже указывалось, под индцированием рентгенограмм понимается определение индексов, соответствующих значениям межплоскостных расстояний, найденным в результате рентгенографического анализа.

Определение индексов производится различными методами и приемами, в частности аналитическими и графическими способами. Индцирование основывается на использовании так называемых квадратичных форм, представляющих собой для каждой сингонии аналитическую зависимость, связывающую значения индексов интерференции (hkl) с параметрами решетки (a, b, c), длиной волны рентгеновского излучения (λ) и синусом угла отражения (θ). Например, для кубической сингонии квадратичная форма имеет вид

$$\sin^2 \theta = \frac{\lambda^2}{4a^2} (h^2 + k^2 + l^2),$$

для тетрагональной сингонии

$$\sin^2 \theta = \frac{\lambda^2}{4a^2} \left(h^2 + k^2 + l^2 \frac{a^2}{c^2} \right),$$

для ромбической сингонии

$$\sin^2 \theta = \frac{\lambda^2}{4a^2} \left(h^2 + k^2 \frac{a^2}{b^2} + l^2 \frac{a^2}{c^2} \right),$$

и т. д. Из квадратичных форм следует, что каждому значению индексов должны соответствовать определенные значения $\sin \theta$ и, следовательно, величины $dhkl$. Однако на рентгенограммах линии, отвечающие определенным значениям (hkl) , могут отсутствовать вследствие закономерного погасания некоторых отражений, зависящего от симметрии кристалла и типа решетки.

Используя квадратичные формы, индицирование можно осуществить сравнительно легко, если известны параметры элементарной ячейки исследуемого вещества. Придавая в квадратичных формах индексам hkl различные значения, можно с учетом закономерных погасаний рассчитать величины межплоскостных расстояний, а затем, сравнив их с найденными по рентгенограмме величинами, придать каждому значению d соответствующий индекс. Следует отметить, однако, что даже при известных параметрах решетки индицирование сильно усложняется при пониженной симметрии решетки и увеличении длины осей, поскольку в этом случае рентгенограмма будет состоять из большого числа линий, близко расположенных друг к другу. Индицирование усложняется, если параметры решетки неизвестны. В частности, для рентгенограмм поликристаллических веществ такая задача практически может быть решена лишь в случае высокосимметричных решеток — кубической, тетрагональной или гексагональной.

Индицирование рентгенограмм, определение типа решетки и размеров элементарной ячейки веществ с кубической решеткой. Индицирование веществ с кубической решеткой можно осуществлять как графическим, так и аналитическим методами. Рассмотрим аналитический метод.

С учетом закономерных погасаний для различных типов кубических решеток можно рассчитать индексы линий на рентгенограмме, характерные для данного типа решетки. В табл. 13 приведены эти индексы для десяти первых линий рентгенограмм веществ с различным типом кубических решеток.

Таблица 11.9

Номер линии в порядке возрастания углов θ	Тип решетки					
	примитивная кубическая		объемноцентрированная кубическая		гранецентрированная кубическая	
	$h^2+k^2+l^2$	hkl	$h^2+k^2+l^2$	hkl	$h^2+k^2+l^2$	hkl
1	1	100	2	110	3	111
2	2	110	4	200	4	200
3	3	111	6	211	8	220
4	4	200	8	220	11	311
5	5	210	10	310	12	222
6	6	211	12	222	16	400
7	8	220	14	321	19	331
8	9	300, 221	16	400	20	420
9	10	310	18	411, 330	24	422
10	11	311	20	420	27	333, 511

Из квадратичной формы для кубической сингонии и формулы (3) Вульфа – Брегга следует:

$$\sin^2 \theta \frac{\sin^2 \theta_k}{\sin^2 \theta_1} = \frac{d_{h_1 k_1 l_1}}{d_{h_k k_k l_k}} = \frac{h_k^2 + k_k^2 + l_k^2}{h_1^2 + k_1^2 + l_1^2} = Q,$$

т. е. отношение Q квадрата синуса угла отражения какой-либо любой линии ($\sin 2\theta_k$ на рентгенограмме к квадрату синуса угла первой линии ($\sin 2\theta_1$)) равно обратному отношению величин межплоскостных расстояний и соответствующему отношению сумм квадратов индексов. Для каждого типа решетки ряд указанных отношений Q для всех линий рентгенограммы в порядке возрастания углов θ , начиная с первой линии, должен представлять собой строгую последовательность чисел (примеры которых приведены ниже);

Тип кубической решетки

$$Q = (h^2 + k^2 + l^2) / (h_1^2 + k_1^2 + l_1^2).$$

Примитивная..1; 2; 3; 4; 5; 6; 8; 9; 10; 11...

Объемноцентрированная

... 1; 2; 3; 4; 5; 6; 7; 8; 9; 10.....

Гранецентрированная

...1; 1,33; 2,66; 3,67; 4; 5,33; 6,33; 6,67; 8; 9...

При индцировании для всех линий рентгенограммы кубического вещества находят ряд отношений $Q = \sin 2\theta_k / \sin 2\theta_1$.

Сопоставляя сначала полученный ряд с известными рядами, устанавливают тип решетки исследуемого вещества. Затем находят

индексы (hkl) каждой линии рентгенограммы, используя равенство $h^2k + k^2k + l^2k = Q(h^2l + k^2l + l^2l)$. В это равенство подставляются значение Q для данной линии и сумма квадратов индексов для первой линии $(h^2l + k^2l + l^2l)$, которая в соответствии с табл. 13 имеет для каждого типа решетки вполне определенное значение (например, для примитивной решетки – 1; объемноцентрированной – 2; гранецентрированной – 3).

В результате находят сумму квадратов индексов индицируемой линии $(h^2k + k^2k + l^2k)$, по которой с помощью табл. 13 находят значение индексов этой линии. Значения указанной суммы вследствие неточности расчета величины Q могут несколько отличаться (допустимые пределы $\pm 0,1$) от целых чисел. Для получения точного результата их округляют до ближайшего целого числа.

После индицирования параметр (a) элементарной ячейки исследуемого вещества кубической сингонии находят по формулам

$$\alpha = \frac{\lambda}{2 \sin \theta} \sqrt{h^2 + k^2 + l^2} \text{ или } \alpha = d_{hkl} \sqrt{h^2 + k^2 + l^2}.$$

Для определения величины a по этим формулам можно воспользоваться какой-либо одной линией, однако лучше рассчитать размер элементарной ячейки по нескольким линиям с большими углами θ .

Индицирование рентгенограмм и определение размеров элементарной ячейки веществ с решетками средних сингоний. Индицирование рентгенограмм поликристаллических веществ, принадлежащих к средним сингониям – тетрагональной, гексагональной и тригональной (ромбоэдрической), проводится, как правило, графически по различным типам номограмм (номограммы Хелла, Хелла — Девея, Банна, Бьерстрема и др.).

На рис. 11.56 приведена номограмма для индицирования рентгенограмм веществ гексагональной сингонии. На оси ординат отложены отношения длин осей c/a , а ось абсцисс представляет собой масштабную линейку, выражающую в соответствующем масштабе значения логарифма $\sin \theta$. Каждой кривой номограммы соответствуют определенные значения индексов, указываемые вверху номограммы (на рис. 11.56 приведены индексы только некоторых кривых).

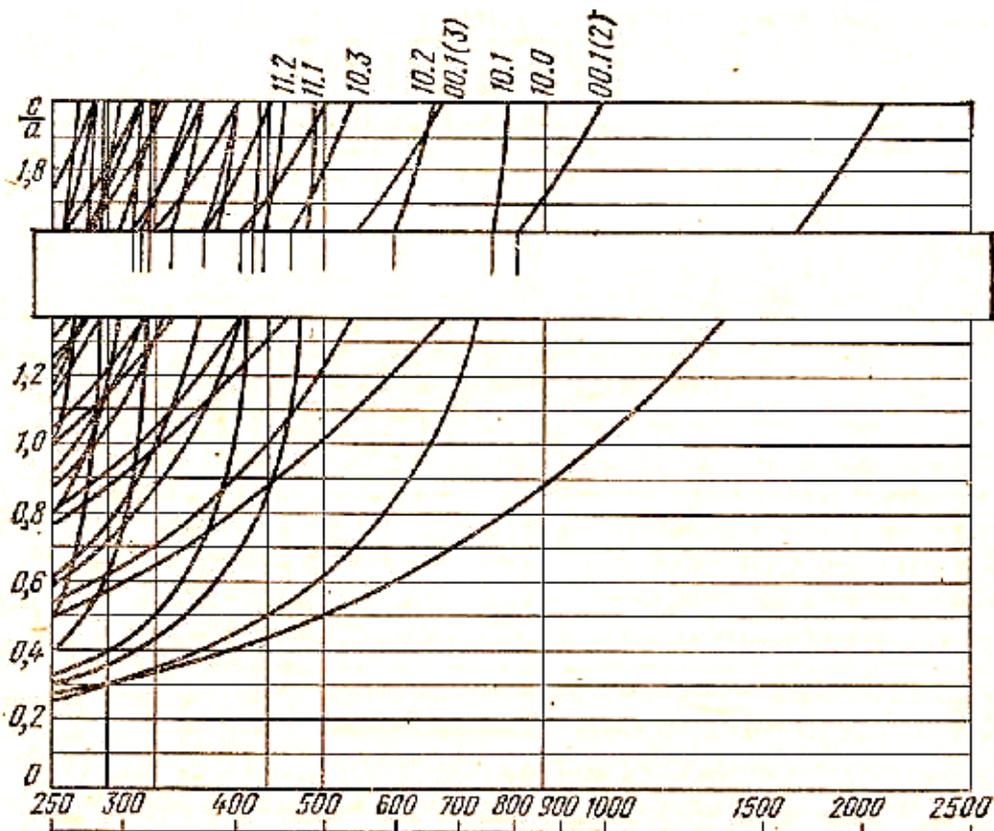


Рисунок 11.56 - Номограмма для индирования рентгенограмм кристаллов гексагональной сингонии

Индирование производится следующим образом. Значения $\sin \theta$ всех отражений на рентгенограмме умножаются на масштабный коэффициент (максимальное крайнее правое число на масштабной линейке), в данном случае на 2500. Полученные значения $2500 \sin \theta$ наносятся в виде штрихов на полосу бумаги в масштабе масштабной линейки оси абсцисс. Перевернув полосу на 180° (так как малым значениям hkl , кривые для которых расположены в правой части графика, должны соответствовать малые значения $\sin \theta$, расположенные на масштабной линейке слева), накладывают ее на номограмму параллельно оси абсцисс. Совместив штрих, соответствующий наименьшему значению произведения $2500 \sin \theta$ (нулевая отметка), с линией (00.1), перемещают полосу бумаги вверх, сохраняя при этом параллельность оси абсцисс, пока все штрихи на полоске не совместятся с кривыми номограммы, при этом нулевая отметка должна все время находиться на линии (00.1).

Если все штрихи полоски не совпадут с кривыми, полосу смещают параллельно оси абсцисс таким образом, чтобы нулевая отметка совпала с линией (10.0), и всю операцию повторяют. Следует отметить, что каждая отметка должна совпасть с какой-либо кривой, но не каждая кривая попадет на отметку. Последнее означает, что линии с соответствующими индексами на рентгенограмме погашаются. После совпадения всех отметок

с кривыми каждому значению $\sin \theta$ и, следовательно, $dhki$ приписываются индексы hkl , соответствующие той номографической кривой, с которой совпала отметка на полоске бумаги.

Параметры решетки a и c веществ средней сингонии после индицирования можно рассчитать из уравнений, выведенных на основе квадратичных форм, по межплоскостным расстояниям ($dh1k1l1$ и $dh2k2l2$) двух последних проиндицированных линий.

Указанные уравнения, например, для тетрагональной и гексагональной сингонии имеют вид соответственно:

$$\alpha^2 = \frac{A_1 B_2 - A_2 B_1}{\frac{B_2}{d_{h_1 k_1 l_1}^2} - \frac{B_1}{d_{h_2 k_2 l_2}^2}}; \quad c^2 = \frac{A_1 B_2 - A_2 B_1}{\frac{A_1}{d_{h_2 k_2 l_2}^2} - \frac{A_2}{d_{h_1 k_1 l_1}^2}};$$

(где $A = h^2 + k^2; B = l^2$)

$$\alpha^2 = \frac{4}{3} \frac{A_1 B_2 - A_2 B_1}{\frac{B_2}{d_{h_1 k_1 l_1}^2} - \frac{B_1}{d_{h_2 k_2 l_2}^2}}; \quad c^2 = \frac{A_1 B_2 - A_2 B_1}{\frac{A_1}{d_{h_2 k_2 l_2}^2} - \frac{A_2}{d_{h_1 k_1 l_1}^2}};$$

(где $A = h^2 + hk + k^2; B = l^2$)

ПРЕЦИЗИОННЫЕ ИЗМЕРЕНИЯ ПАРАМЕТРОВ ЭЛЕМЕНТАРНОЙ ЯЧЕЙКИ.

При решении целого ряда задач (определение типа твердых растворов и концентрации в них компонентов, величины коэффициента термического расширения и т. д.) измерения параметров элементарной ячейки должны быть выполнены с максимально возможной точностью. Необходимое условие для этого — минимальная погрешность при измерении углов отражения и межплоскостных расстояний. Существуют различные методы прецизионного измерения параметров элементарной ячейки. При исследовании высокосимметричных веществ для этой цели можно использовать, например, метод графической экстраполяции. Этот метод основан на том, что большинство систематических ошибок, приводящих к смещению дифракционных линий от положения, соответствующего истинному углу отражения, уменьшается при увеличении угла θ .

Следовательно, для прецизионного измерения параметров решетки необходимо использовать линии с максимально возможными углами θ . Однако линии с углами $\theta > 85^\circ$ очень широки, что снижает точность определения. Поэтому на практике для измерения используют линии с углами в области $60^\circ < \theta < 84^\circ$, а затем результаты определения по этим

линиям параметров решетки графически экстраполируют до значений, соответствующих углу $\theta = 90^\circ$, что позволяет устранить или существенно уменьшить ошибки измерения.

Сущность метода графической экстраполяции заключается в том, что выбирается экстраполяционная функция $a = f(\theta)$, связывающая зависимость значения параметра элементарной ячейки a и угла θ . В зависимости от источника ошибок экстраполяционная функция может иметь различный вид. Например, для кубических кристаллов при использовании дифрактометрической съемки для углов $\theta > 60^\circ$ с достаточной точностью можно использовать линейную зависимость $a = \cos^2 \theta$.

Для прецизионного определения параметра кубической элементарной ячейки измеряется положение нескольких пиков под углами $\theta > 60^\circ$ и после индицирования для каждого из них по формуле $a = \lambda / 2 \sin \theta \sqrt{h^2 + k^2 + l^2} P$ вычисляют значение параметра элементарной ячейки a . Затем строится прямолинейный график зависимости a от $\cos^2 \theta$. Продолжая полученную прямую до пересечения с осью a ($\theta = 90^\circ$), находят величину параметра решетки, соответствующую углу $\theta = 90^\circ$, которая является прецизионно измеренным параметром элементарной ячейки.

ГЛАВА 12 НОВЕЙШИЕ ЭЛЕКТРОННЫЕ МИКРОСКОПЫ JEOL ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ АТОМНОЙ СТРУКТУРЫ

Для разработки новых материалов, применяемых в новейших технологиях XXI века, существенным является подробное знание структуры этих материалов. Например, при производстве многослойных пленок и композиционных материалов, для понимания их свойств абсолютно необходимо иметь количественную информацию об их структуре и составе в нанометровом масштабе. В наши дни аналитическая электронная микроскопия, как один из наилучших экспериментальных методов, привлекает к себе большое внимание благодаря высочайшему пространственному разрешению при наблюдении изображений ($\sim 0,1$ нм) и возможности анализа с помощью нанозонда (диаметром ~ 1 нм). В то же время справедливо то, что чем более высокими становятся рабочие характеристики просвечивающих электронных микроскопов, тем более полные знания об особенностях конструкции микроскопов требуются от оператора для того, чтобы он был в состоянии в самой полной мере использовать весь арсенал методов аналитической просвечивающей электронной микроскопии.

12.1 ОСНОВНЫЕ СОСТАВНЫЕ ЧАСТИ АНАЛИТИЧЕСКИХ ЭЛЕКТРОННЫХ МИКРОСКОПОВ

На рис. 12.1 показан внешний вид обычного аналитического электронного микроскопа. На рис. 12.2 показан электронный микроскоп в разрезе, а также даны названия его основных составных частей.

Электроны испускаются электронной пушкой, установленной в верхней части колонны просвечивающего электронного микроскопа. Внутри колонны путем откачки воздуха поддерживается высокий вакуум. Испускаемые пушкой электроны ускоряются в трубке ускорителя и затем проходят через линзы осветителя, после чего попадают на образец. После прохождения через образец электроны в объективной линзовой системе формируют изображение. Затем проекционная линза создает увеличенное изображение. Получаемое в итоге изображение, формируемое на флуоресцентном экране, можно наблюдать через окошко камеры наблюдения, а также оно может быть записано на фотопленку в фоторегистрирующей камере. Следуя за ходом электронного пучка в электронно-оптической колонне, просвечивающий электронный микроскоп можно разделить на следующие составные части.

1. Электронная пушка (источник электронов).
2. Генератор высокого напряжения и ускорительная трубка.
3. Система осветителя и дефлектор,
4. Держатель образца и столик образца.

5. Проекционная линзовая система, формирующая изображение.

6. Камера наблюдения и камера фоторегистрации.

На рис. 5.1 показаны спектрометр характеристических потерь энергии электронов (СХПЭЭ или EELS) и энергодисперсионный рентгеновский спектрометр (ЭДС или EDS), устанавливаемые на просвечивающий электронный микроскоп

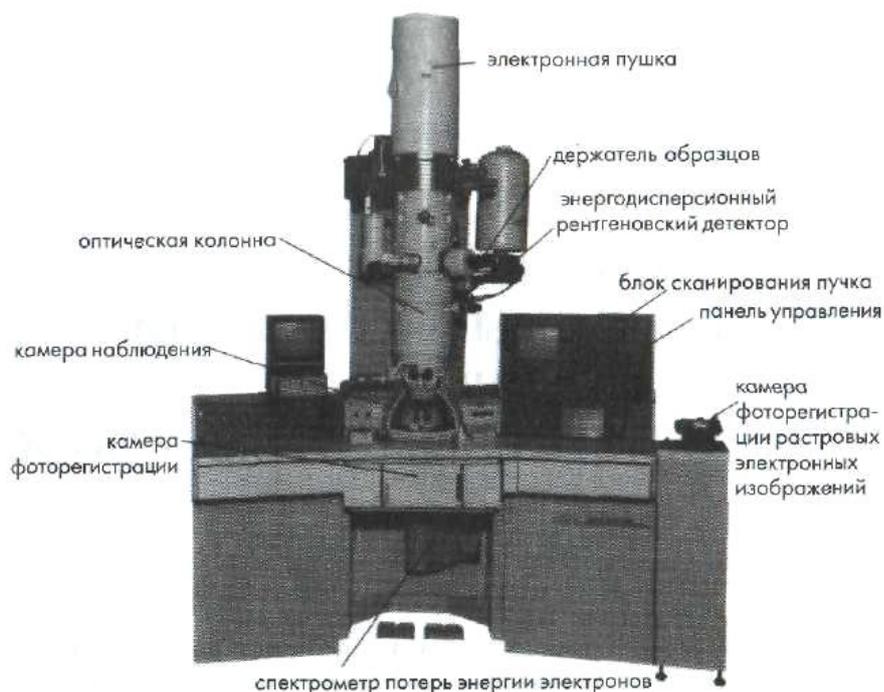


Рисунок 12.1 - Внешний вид просвечивающего электронного микроскопа (ПЭМ) (модели JEM-2010F).

На микроскопе установлены система энергодисперсионного рентгеновского анализа (ЭДС или EDS), спектрометр потерь энергии электронов (СХПЭЭ или EELS), сканирующая приставка и телевизионная камера.

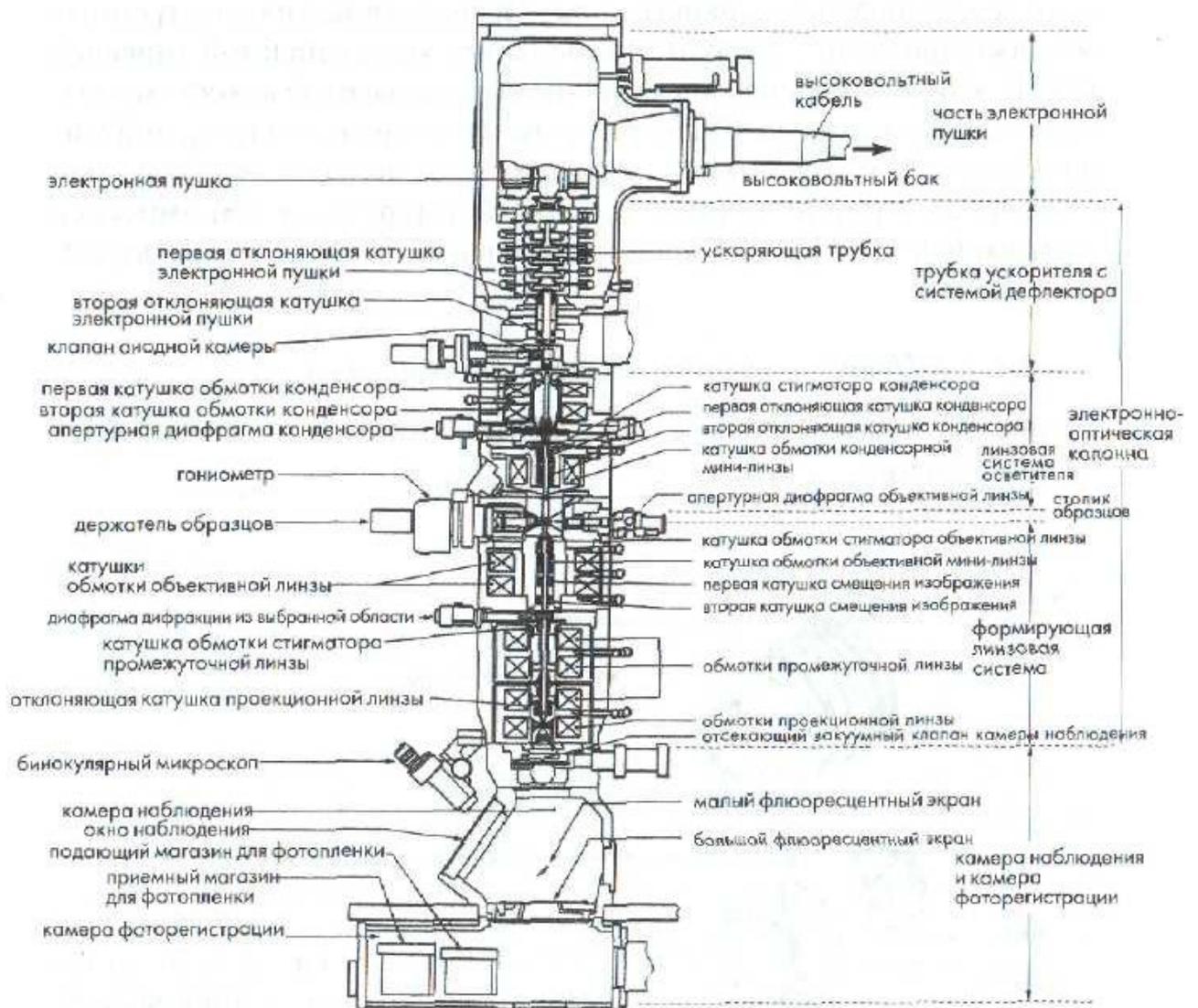


Рисунок 12.2 - Вид колонны просвечивающего электронного микроскопа (JEM-2010F) в разрезе. СМ-конденсорная мини-линза, ОМ — объективная мини-линза.

12.2 ОБОРУДОВАНИЕ В ОБЛАСТИ ПРОСВЕЧИВАЮЩЕЙ И РАСТРОВОЙ ЭЛЕКТРОННОЙ МИКРОСКОПИИ, ЭЛЕКТРОННО-ЗОНДОВОГО МИКРОАНАЛИЗА И МЕТОДОВ АНАЛИЗА ПОВЕРХНОСТИ.

Просвечивающий электронный микроскоп JEM-2100 фирмы «JEOL»

Направления исследования:

1. Изучение структуры материалов;
2. Идентификация кристаллических фаз;
3. Определение размера частиц и кристаллов;
4. Определение количественного соотношения кристаллической и аморфной фаз.

Ускоряющее напряжение:	до 200 кВ
Разрешение:	до 0,14 нм
Увеличение:	до x 1 500 000



Растворный электронный микроскоп JSM-6390LV фирмы «JEOL» с приставкой энергодисперсионного анализа INCAEnergy фирмы «OXFORD Instruments»

Направления исследования:

1. Изучение топографии и микроструктуры поверхности различных образцов (в т.ч. диэлектриков - в режиме низкого вакуума);
2. Качественный и количественный анализ состава образца в точечной области;
3. Построение профилей распределения элементов вдоль выбранной линии;
4. Получение карт распределения элементов с выбранного участка;



Ускоряющее напряжение:

до 30 кВ

Разрешение:

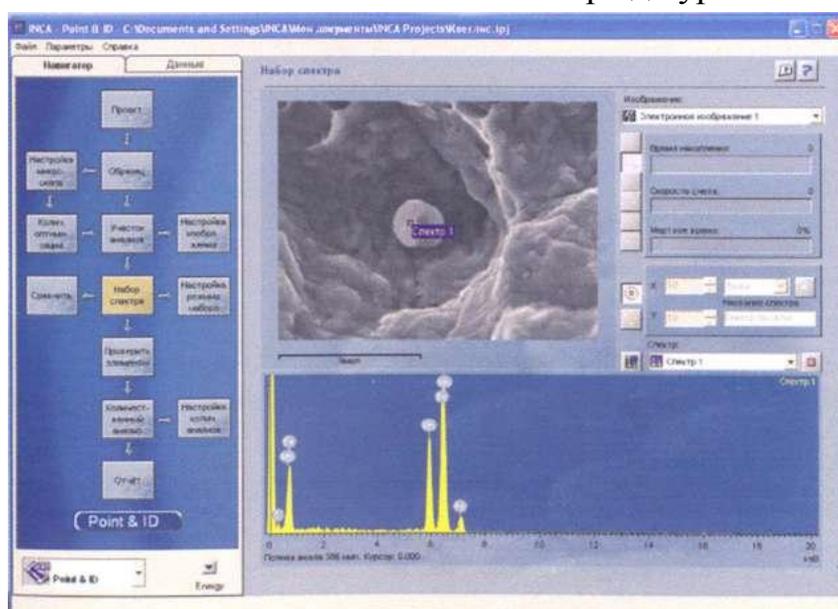
до нм

Увеличение:

до x 300 000

Определяемые элементы:

от бора до урана



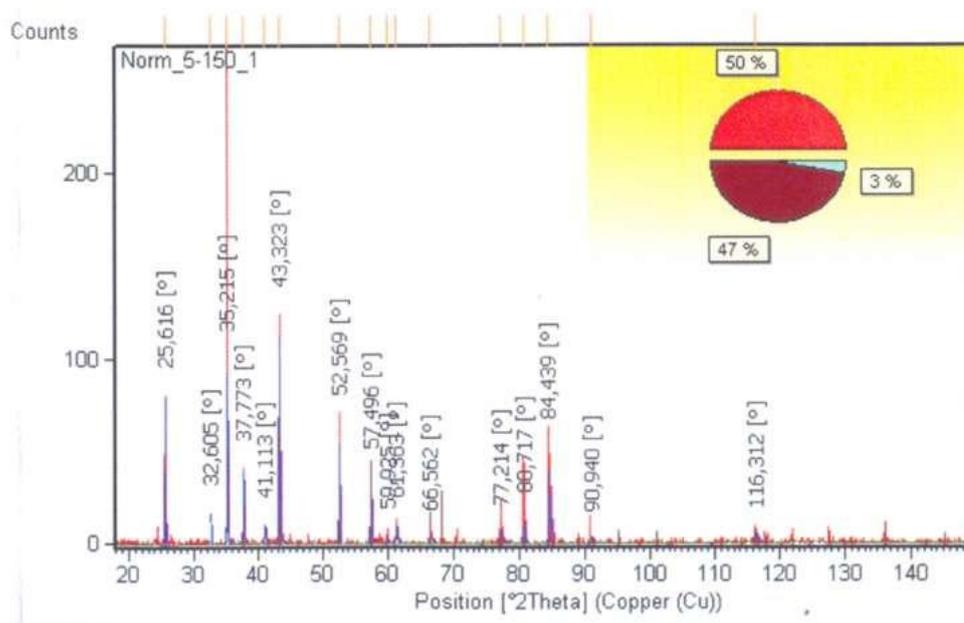
Дифрактометр рентгеновский X'Pert PRO фирмы «PANalytical»

Направления исследования:

1. Качественный и количественный фазовый анализ;
2. Определение параметров ячейки и ориентировки кристаллов;
3. Анализ структур поликристаллов, микронапряжений и текстур.



Диапазон измерения углов дифракции 2θ : от -12° до $+140^\circ$ Минимальный шаг сканирования: $0,001^\circ$



Масс-спектрометр с индуктивно связанной плазмой ICP-MS Agilent 7500cx фирмы «Agilent Technologies»

Направления исследования:

1. Количественный элементный анализ неорганических веществ и материалов (неорганических жидкостей, воды, пород, руд, металлов, керамики и т.д.)
2. Изотопный анализ



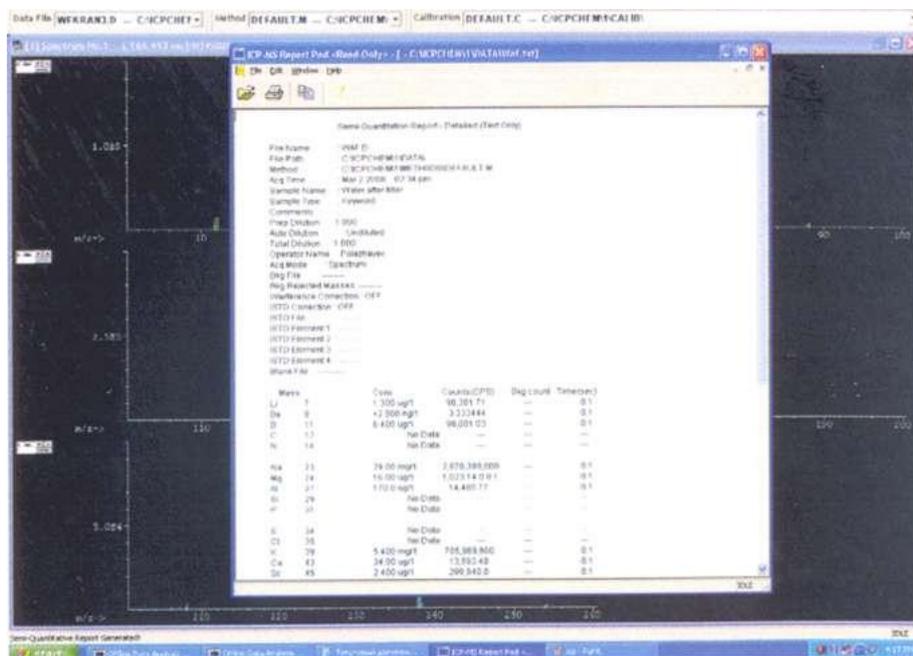
Минимально определяемая концентрация

в жидких объектах:

до 10^{-9} г/дм³

в твердых веществах:

до 1 ppb



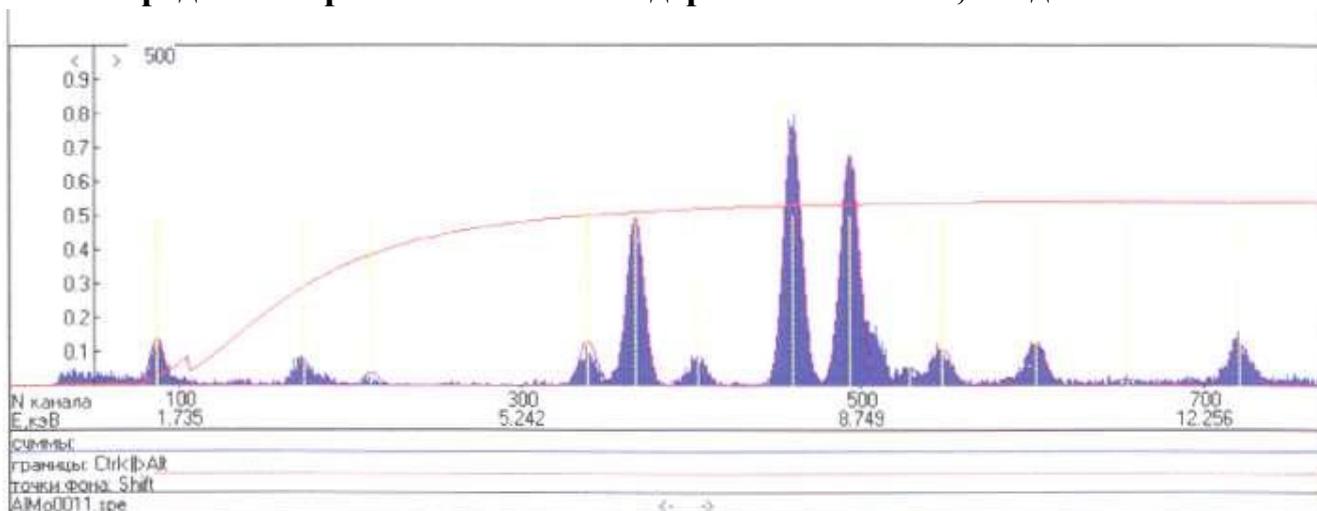
Рентгенофлуоресцентный спектрометр СРВ-1М ТОО «Техноаналит»

Направления исследования:

1. Качественное и количественное определение содержания (массовых долей) химических элементов в твердых, жидких и порошкообразных объектах
2. Экспресс-анализ биофизических, биологических, экологических и геологических объектов;



Энергетическое разрешение детектора: менее 180 эВ;
Диапазон измеряемых энергий: от 2 до 30 кэВ;
Предел измерения массового содержания: от 0,1% до 100%



ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящее время в современном строительстве широко используются изделия и конструкции различного назначения, отличающиеся по виду сырья, технологии производства в сборном и монолитном возведении зданий и сооружений.

Настоящее пособие создано для студентов высших и средних учебных заведений строительных специальностей, обучающихся по кредитной технологии обучения, а также может быть полезно студентам-очникам и другим лицам, связанным со строительной индустрией.

Данное учебное пособие позволяет освоить теоретические основы и методики проведения испытаний различных строительных материалов, целью которых является закрепление теоретического курса. Структура и содержание учебного пособия разработано с учетом выполнения следующих задач, обеспечивающих подготовку специалистов широкого профиля:

- необходимость использования ГОСТа «Номенклатура показателей качества продукции и ее технический уровень»;
- усиление роли стандартизации в повышении качества материалов и изделий;
- изучение взаимосвязей состава, строения и свойств материала, принципов оценки показателей его качества;
- установление требований к материалу по номенклатуре показателей качества: назначению, технологичности, механическим свойствам, долговечности, конкурентоспособности и др.

Практикум включает 12 тематических частей. Начальные его разделы посвящены методам определения основных физико-механических свойств различных строительных материалов, последующие разделы – природным материалам, а также компонентам вяжущей и наполняющей части конгломератов и самим конгломератам. Заключительные разделы посвящены более глубокому изучению свойств, состава и строения строительных материалов с использованием физико-химических исследований.

Для всех материалов приводятся современные стандартные технические требования и методы испытаний, а для композитных материалов также и этапы подбора состава, методики расчета состава и изготовления образцов для испытаний.

СОДЕРЖАНИЕ

Введение	4
Глава 1 ОСНОВЫ НАУЧНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ	6
1.1 Наука	6
1.2. Научное исследование	8
1.3 Научно-техническая информация	11
1.4 Методология теоретических исследований	14
1.5 Анализ теоретико-экспериментальных исследований и формулирование выводов и предложений	29
Глава 2 ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МАТЕРИАЛОВ	37
2.1 Состав, строение и свойства строительных материалов	37
2.2 Определение средней плотности	40
2.2.1 Определение средней плотности образца правильной геометрической формы	40
2.2.2. Определение средней плотности материала в образце неправильной геометрической формы	41
2.3 Определение истинной плотности материалов	43
2.3.1 Определение истинной плотности с помощью мерного цилиндра	43
2.3.2. Определение истинной плотности с помощью прибора Ле-Шателье	44
2.3.3 Определение истинной плотности с помощью пикнометра	45
2.4 Определение насыпной плотности.	46
2.5 Определение пористости и пустотности	47
2.5.1 Определение пористости материала	48
2.5.2 Определение межзерновой пустотности	48
2.6 Определение водопоглощения	48
2.7 Определение влажности материалов	49
ГЛАВА 3 МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СТРОИТЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ	51
3.1 Определение предела прочности при сжатии	51
3.2 Определение предела прочности при изгибе	53
3.3 Определение морозостойкости	55
3.4 Определение твердости материалов	57
3.4.1 Определение твердости материалов по шкале Мооса	57
3.4.2 Определение твердости для пластичных материалов	58
3.4.3 Определение сопротивления удару	58
3.4.4 Определение истираемости	59
3.4.5 Определение износа в полочном барабане	60
ГЛАВА 4 СТЕНОВЫЕ МАТЕРИАЛЫ	63
4.1 Оценка качества по форме, размерам, внешнему виду, определение степени обжига	64
4.2 Определение средней плотности	66

4.3. Определение марки по прочности	67
4.3.1 Определение предела прочности кирпича при сжатии.	67
4.3.2 Определение предела прочности кирпича при изгибе.	70
4.4 Определение известковых включений	43
ГЛАВА 5 ПРИРОДНЫЕ КАМЕННЫЕ МАТЕРИАЛЫ И ИЗДЕЛИЯ	44
5.1 Изучение свойств породообразующих минералов	44
5.2 Изучение свойств горных пород	52
ГЛАВА 6 БЕТОНЫ	61
6.1 Классификация бетонов.	61
6.2 Испытание песка для строительных работ	65
6.2.1 Определение истинной плотности зерен песка	66
6.2.2 Определение насыпной плотности песка	67
6.2.3 Определение пустотности песка	67
6.2.4 Определение содержания пылевидных и глинистых частиц	67
6.2.5 Определение наличия органических примесей	68
6.2.6 Определение зернового состава и модуля крупности песка	69
6.2.7 Определение влажности	71
6.3 Испытание крупного заполнителя	72
6.3.1 Определение истинной , средней слотности зерен и насыпной плотности гравия или щебня. расчет пустотности крупного заполнителя.	74
6.3.2 Определение зернового состава, наименьшей и наибольшей крупности зерен щебня (гравия).	74
6.3.3 Определение дробимости щебня (гравия) при сжатии (раздавливании) в цилиндре.	75
6.3.4 Определение удельной эффективной активности естественных радионуклидов.	77
ГЛАВА 7 ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЦЕМЕНТА	79
7.1 Определение истинной плотности цемента	80
7.2 Определение тонкости помола цемента	80
7.3 Определение нормальной густоты цементного теста	80
7.4 Определение сроков схватывания цементного теста	81
7.5 Определение равномерности изменения объема цемента	82
7.6 Определение марки цемента	83
7.7 Определение вида цемента	85
ГЛАВА 8 НЕОРГАНИЧЕСКИЕ ВЯЖУЩИЕ ВЕЩЕСТВА	88
8.1 Испытание строительной воздушной извести	89
8.1.1 Определение содержания в извести активных $CaO+MgO$	91
8.1.2 Определение скорости гашения извести	91
8.2 Испытание строительного гипса.	93
8.2.1 Определение тонкости помола	94
8.2.2. Определение нормальной густоты гипсового теста.	95
8.2.3. Определение сроков схватывания	96

8.2.4 Определение марки гипса.	97
ГЛАВА 9 ПОДБОР СОСТАВА СТРОИТЕЛЬНОГО РАСТВОРА	101
9.1 Назначение раствора	102
9.2 Выбор сырьевых материалов	103
9.3 Расчет ориентировочного состава	104
9.4 Определение и подбор подвижности растворной смеси	106
9.5 Определение марки раствора	106
ГЛАВА 10 ПРОЕКТИРОВАНИЕ СОСТАВА ТЯЖЕЛОГО (КОНСТРУКЦИОННОГО) БЕТОНА	109
10.1 Состав работы	110
10.1.1. Сырьевые материалы для тяжелого бетона	110
10.1.2 Расчет ориентировочного состава бетона	111
10.2 Подбор удобоукладываемости бетонной смеси и марки бетона с помощью опытных замесов	114
10.3 Корректировка состава бетона в заводских условиях	116
10.4 Неразрушающие методы контроля прочности бетона	117
Глава 11 ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ	125
11.1 Термические методы анализа	125
11.1.1 Качественный термографический фазовый анализ	144
11.1.2 Метод термогравиметрии	154
11.1.3 Метод дифференциальных термогравиметрических кривых [ДТГ]	161
11.1.4 Термогравиметрия при изучении кинетики процессов	166
11.2 Спектральный анализ	176
11.2.1 Эмиссионный спектральный анализ	176
11.2.2 Молекулярная спектроскопия	184
11.2.3 Спектроскопия электронного и ядерного (протонного) магнитного резонанса	198
11.3 Рентгенографический анализ	207
11.3.1 Общие сведения	207
11.3.2 Рентгенотехника	211
11.3.3 Методы и схемы съемки рентгенограмм	215
11.3.4 Расшифровка рентгенограмм	222
11.3.5 Качественный рентгенофазовый анализ	235
11.3.6 Количественный рентгенофазовый анализ	243
11.3.7 Индицирование рентгенограмм. Определение типа решетки и размеров элементарной ячейки	247
ГЛАВА 12 НОВЕЙШИЕ ЭЛЕКТРОННЫЕ МИКРОСКОПЫ JEOL ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ АТОМНОЙ СТРУКТУРЫ	254
12.1 Основные составные части аналитических электронных микроскопов	254

12.2 Оборудование в области просвечивающей и растровой электронной микроскопии, электронно-зондового микроанализа и методов анализа поверхности	257
Заключение	262
Содержание	263
Литература	267

Литература

1. Рыбьев И.А. Строительное материаловедение / И.А. Рыбьев.- М.: Высшая школа, 2003.- 701 с.
2. Грушко И.М. Испытание дорожно- строительных материалов. / И.М Грушко, Золотарев В.А., Глущенко. - М.: Транспорт, 1985.- 200 с.
3. ГОСТ 10178-85. Портландцемент и шлакопортландцемент. Технические условия.- М.: Изд-во стандартов, 1985. - 6 с.
4. ГОСТ 310.3-76. Цементы. Методы определения нормальной плотности, сроков схватывания и равномерности изменения объема.- М.: Изд-во стандартов, 1976. - 8 с.
5. ГОСТ 310.4-81. Цементы. Методы определения предела прочности при изгибе и сжатии.- М.: Изд-во стандартов, 1981. - 12 с.
6. ГОСТ 22245-90. Битумы нефтяные дорожные вязкие. Технические условия.- М.: Изд-во стандартов, 1990. - 9 с.
7. ГОСТ 11506-73. Битумы нефтяные. Метод определения температуры размягчения по кольцу и шару.- М.: Изд-во стандартов, 1973. - 4 с.
8. ГОСТ 8736-93. Песок для строительных работ. Технические условия.- М.: Изд-во стандартов, 1993. - 12 с.
9. ГОСТ 8735-88. Песок для строительных работ. Методы испытаний. - М.: Изд-во стандартов, 1978. - 22 с.
10. СНиП 3.09.01-85. Производство сборных железобетонных конструкций и изделий.- М.: Изд-во стандартов, 1985. - 31 с.
11. ГОСТ 26633-91. Бетоны тяжелые и мелкозернистые. Технические условия.- М.: Изд-во стандартов, 1991. - 23 с.
12. ГОСТ 10181.1-81. Смеси бетонные. Методы определения удобоукладываемости.- М.: Изд-во стандартов, 1981. - 8 с.
13. ГОСТ 8462-85. Материалы стеновые. Методы определения пределов прочности при сжатии и изгибе.- М.: Изд-во стандартов, 1985. - 6 с.
14. ГОСТ 10180-90. Бетоны. Методы определения прочности по контрольным образцам. – М.: Изд-во стандартов, 1990. - 36 с.
15. ГОСТ 530-2007. Кирпич и камни стеновые. Технические условия.- М.: Изд-во стандартов, 1991. - 18 с.
16. Микульский В.Г. Строительные материалы. / В.Г. Микульский, Г.И. Горчаков, В.В. Козлов. - М.: АСВ, 2000. – 354 с.
17. Попов К.Н. Строительные материалы и изделия. / К.Н. Попов, М.Б. Каддо. - М.: «Высшая школа», 2001, 367с.
18. Зубехин А. П. Физико-химические методы исследования туго-

плавких неметаллических и силикатных материалов: учеб. пособие для вузов по специальности «Химические технологии тугоплавких неметаллических и силикатных материалов» / А. П. Зубехин. – СПб: «Синтез», 1995. – 190 с.

19. Буров Ю. С. Лабораторный практикум по курсу «Минеральные вяжущие вещества»: учеб. пособие для вузов / Ю. С. Буров, В. С. Колокольников. – М.: Стройиздат, 1968. – 198 с.

20. Горшков В. С. Методы физико-химического анализа вяжущих веществ: учеб. пособие / В. С. Горшков, В. В. Тимашев, В. Г. Савельев. – М.: Высш. школа, 1981. – 335 с.

21. Макарова И. А. Химия силикатов. Физико-химические процессы в композициях на основе глин: курс лекций / И. А. Макарова. – Братск, 1996. – 50 с.

22. Лохова Н. А. Обжиговые материалы на основе микрокремнезема: монография / Н. А. Лохова, И. А. Макарова, С. В. Патраманская. – Братск: БрГУ, 2002. – 163 с.

23. Ларионова З. М. Формирование структуры цементного камня и бетона / З. М. Ларионова. – М.: Стройиздат, 1971. – 161 с.

24. Бейльманн Р. Рентгеноструктурный анализ в цементном производстве // Цемент. – 1998. – № 3 – С. 6–8.

25. Книгина Г. И. Современные физико-химические методы исследования строительных материалов: учеб. пособие / Г. И. Книгина, Л. Н. Тацки, Э. А. Кучерова. – Новосибирск: НИСИ, 1981. – 81 с.

26. Горшков В. С. Химия силикатов и других тугоплавких соединений: учеб. для вузов по спец. «Химические технологии тугоплавких неметаллических и силикатных материалов» / В. С. Горшков, В. Г. Савельев, Н. Ф. Федоров и др. – М.: Высш. шк., 1988. – 400 с.

27. Горшков В. С. Вяжущие, керамика, стеклокристаллические материалы: структура и свойства: справ. пособие / В. С. Горшков, В. Г. Савельев, А. В. Абакумов. – М.: Стройиздат, 1995. – 584 с.

28. Беркман А. С. Структура и морозостойкость стеновых материалов / А. С. Беркман, И. Г. Мельникова. – М. – Л. : Госстройиздат, 1962. – 166 с.

29. Тацки Л. Н. Современные физико-химические методы исследования строительных материалов: учеб. пособие / Л. Н. Тацки, Э. А. Кучерова; Новосиб. гос. архитектур.-строит. ун-т. – Новосибирск: НГАСУ, 2005. – 80 с.

30. Черемской П. Г. Методы исследования пористости твердых тел / П. Г. Черемской. – М.: Энергоатомиздат, 1985. – 112 с.

31. Плаченнов Т. Г. Порометрия / Т. Г. Плаченнов, С. Д. Колосенцев. – Л.: Химия, Ленинградское отделение, 1988. – 176 с.

32. Чеховский Ю. В. О кинетике формирования поровой структуры цементного камня / Ю. В. Чеховский, Я. Е. Берлин // Труды IV

Международного конгресса по химии цемента. – М.: Стройиздат, 1976. – Т. 2. – Кн. 1. – С. 294–297.

33. Горчаков Г. И. Основы стандартизации и контроля качества продукции: учеб. пособие для вузов / Г. И. Горчаков, Э. Г. Мурадов. – М.: Стройиздат, 1977. – 292 с.

34. Горчаков Г. И. Морозостойкость бетона в зависимости от его капиллярной пористости // Бетон и железобетон. – 1964. – № 7.

35. Каприелов С. С. Научные основы модифицирования бетонов ультрадисперсными материалами: автореф. дис... на соиск. уч. ст. д-ра техн. наук / С. С. Каприелов. – М.: РИЦ ГОСНИТИ, 1995. – 41 с.

36. Волков М. И. Методы испытания строительных материалов: учеб. пособие для вузов / М. И. Волков. – М.: Стройиздат, 1974. – 301 с.

37. Акимов А. В. Прогнозирование морозостойкости бетонов на местных материалах: монография / А. В. Акимов, И. И. Крыжановский, Л. В. Морозова. – Кишинев: Штиинца, 1988. – 84 с.

38. Макарова И. А. Оценка пористой структуры строительных материалов: метод. указания / сост. И. А. Макарова. – Братск: БрГТУ, 2003. – 28 с.

39. Полубояринов Д. И. Практикум по технологии керамики и огнеупоров / Д. И. Полубояринов. – М.: Стройиздат, 1972. – 265 с.

40. Хигерович М. И. Физико-химические и физические методы исследования строительных материалов / М. И. Хигерович, А. П. Меркин. – М.: Высш. школа, 1968. – 87 с.

41. Вернигорова В. Н. Современные методы исследования свойств строительных материалов: учеб. пособие / В. Н. Вернигорова, Н. И. Макридин, Ю. В. Соколова. – М.: Ассоциация строит. вузов, 2003. – 240 с.

42. Буров Ю. С. Лабораторный практикум по курсу «Минеральные вяжущие вещества»: учеб. пособие для вузов / Ю. С. Буров, В. С. Колокольников. – 2-е изд, перераб. и доп. – М.: Стройиздат, 1974. – 251 с.

43. Садунас А. С. Структурные и прочностные характеристики стеновой керамики и их влияние на эксплуатационную морозостойкость / А. С. Садунас, Ч. А. Валюкявичус, Р. В. Мачюлайтис // XIII конференция силикатной промышленности и науки о силикатах. – Будапешт. – 1981. – Ч. IV. – С. 105–109.

44. Горбунов Г. И. Основы строительного материаловедения (состав, химические связи, структура и свойства строительных материалов): учеб. издание / Г. И. Горбунов. – М.: Изд-во АСВ, 2002. – 168 с.

45. Нехорошев А. В. Теоретические основы технологии тепловой обработки неорганических строительных материалов / А. В. Нехорошев. – М.: Стройиздат, 1978. – 232 с.

46. Лукин Е. С. Технический анализ и контроль производства керамики / Е. С. Лукин, Н. Т. Андрианов. – М.: Стройиздат, 1986. – 272 с.

47. Oikawa T. Advantages of HVEM in electron energy loss spectroscopy: in situ experiments with high voltage electron microscopes. In: Proceeding of the inter-national symposium on “behavior of lattice imperfections in materials – in situ experiments with HVEM” / T. Oikawa, Y. Bando, J. Hosoi, Y. Kokubo. – Osaka: 1985. – 409 p
48. Хигерович М. И. Производство глиняного кирпича / М. И. Хигерович, В. Е. Байер. – М. : Стройиздат, 1984. – 96 с.
49. Riedel. Rotschlam als Grundstoff fur Ziedelsteine // Aluminium. –1978. – Vol. 54. № 10, 5, 635–637, 107. Ristic M.M. Pe – utilization of wastas in the heary clay industry – Interceram, 1983, 32, № 6. – S. 39–40.
50. Канаев В. К. Новая технология строительной керамики / В. К. Канаев. – М.: Стройиздат, 1990. – 264 с.
51. Сайбулатов С. Н. Факторы, обеспечивающие высокую морозостойкость стеновой золокерамики / С. Н. Сайбулатов, М. К. Кулбеков // Строительные материалы. – 1983. – № 9. – С. 15.
52. Зацепина Г. Н. Физические свойства и структура воды / Г. Н. Зацепина. – М.: Изд-во МГУ, 1987. – 171 с.
53. Керамические материалы. Современное состояние исследований, технологических разработок: аналитический материал. – М.: Международный центр научной и технической информации, 1990. – 132 с.
54. Синдо Д. Аналитическая просвечивающая электронная микроскопия / Д. Синдо, Т. Оикава. – М.: Техносфера, 2006. – 256 с.