

УДК 691.

ББК 38.3

Ф 50

Западно-Казахстанский аграрно-технический университет
имени Жангир хана

Кафедра «Строительство и строительные материалы»

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ
СТРОИТЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ**

учебное пособие по дисциплине «Основы научных
исследований» для докторантов специальности 6D073000-
«Производство строительных материалов, изделий и
конструкций»

Уральск 2015

**УДК 691.
ББК 38.3
Ф 50**

Шинтемиров К.С., д-р техн. наук, проф.,
Шакешев Б.Т., канд. техн. наук.ст. преп.,
Адилова Н.Б., канд. техн. наук, ст. преп.,
Бакушев А.А., канд. техн. наук, ст. преп.,
Мажитов Е.Б., магистр техн.наук, преп.

Рецензент: Нариков К.А., канд. техн. наук, ст. преп.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ СТРОИТЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ

учебное пособие по дисциплине «Основы научных исследований»
для докторантов специальности 6D073000-«Производство строительных
материалов, изделий и конструкций»

Обсуждено на заседании кафедры «Строительство и строительные материалы» 21.05.2015г., протокол №10

Рекомендовано учебно-методическим бюро машиностроительного факультета 22.05.2015 г., протокол №10

Одобрено УМС университета 25.05.2015г. протокол № 6.

Учебное пособие содержит вопросы применения современных физических, физико-химических и химических методов к исследованию строительных материалов, а также задачи, которые могут решаться с их помощью.

Учебное пособие предназначено для студентов, магистрантов и докторантов PhD строительных специальностей.

**© РГП «Западно-Казахстанский аграрно-технический
Университет имени Жангир хана», 2015**

Содержание

	Стр.
Введение	5
Глава 1. Проникающие излучения в исследовании и производстве строительных материалов.....	7
1.1 Источники проникающих излучений. Рентгеновская аппаратура и ускорители.....	7
1.2 Источники проникающих излучений, радиоактивные изотопы и нейтронные источники.....	11
1.3 О взаимодействии проникающих излучений и вещества	12
1.4 Просвечивание. Радиоактивные измерения плотности материалов.....	17
1.5 Проникающие излучения для определения влажности.....	22
1.6 Применение радиоактивных приборов в промышленности строительных материалов.....	25
1.7 О радиационной химии.....	30
Контрольные вопросы.....	32
Глава 2. Методы электронной микроскопии	33
2.1 Физические основы метода.....	34
2.2 Развитие электронной микроскопии.....	39
2.3 Техника метода.....	43
2.4 Методы электронномикроскопического изучения объектов строительных материалов.....	60
Контрольные вопросы.....	80
Глава 3. Световая микроскопия	81
3.1 Физические основы методов световой микроскопии.....	81
3.2 Аппаратура и техника методов.....	85
3.3 Измерение и подсчет фаз, фиксация наблюдаемых микроскопических картин.....	110
3.4 Методы микроскопического исследования строительных материалов в проходящем свете.....	111
3.5 Методы микроскопического исследования строительных материалов в отраженном свете.....	126
Контрольные вопросы.....	131
Глава 4. Новейшие электронные микроскопы JEOL для исследования атомной структуры.....	132
4.1 Основные составные части аналитических электронных микроскопов.....	132
4.2 Оборудование в области просвечивающей и растровой электронной микроскопии, электронно-зондового микроанализа и методов анализа поверхности.....	135
Контрольные вопросы.....	139
Глава 5. Термический анализ	140

5.1	Физические основы и техника метода.....	141
5.2	Комплексный термический анализ	150
5.3	Специфические методы термографии.....	156
	Контрольные вопросы.....	166
	Глава 6. Рентгеновские методы исследования	167
6.1	Физические основы и техника метода.....	167
6.2	Применение рентгенографического анализа для исследования строительных материалов.....	177
6.3	Электроннографический анализ.....	195
	Контрольные вопросы.....	199
	Глава 7. Спектральный анализ	200
7.1	Эмиссионный спектральный анализ.....	200
7.2	Пламенная фотометрия.....	214
7.3	Молекулярный спектральный анализ.....	217
	Контрольные вопросы.....	224
	Глава 8. Методы химического анализа	225
8.1	Ускоренный метод определения двуокиси кремния.....	225
8.2	Определение гидроокисей элементов группы полуторных окислов при высоком содержании марганца и выделение марганца перед осаждением кальция и магния	227
8.3	Определение фосфора колориметрическим методом.....	229
8.4	Ускоренный метод определения окисей калия и натрия....	231
8.5	Определение сульфидной серы в шлаках, шлаковых бетонах и шлаковых цементах.....	233
8.6	Определение свободной окиси магния.....	236
8.6	Определение содержания несвязанного кварца	241
	Контрольные вопросы.....	242
	Список литературы.....	243

Введение

Широкая программа строительства, осуществляемого, в нашей стране, и высокий технический уровень строительной индустрии ставят перед промышленностью строительных материалов важную и трудную задачу — создать новый тип материалов, отвечающих требованиям сборного домостроения и современным архитектурным решениям, предусматривающим возведение удобных, красивых и экономичных зданий.

Производство строительных материалов, отвечающих определенным требованиям, т.е. материалов с заданными свойствами, невозможно без разработки глубоких теоретических основ технологии их изготовления, что позволит управлять процессами создания этих материалов.

Успехи физики, физико-химии, химии и других отраслей науки предоставляют работникам промышленности строительных материалов возможности решать поставленные задачи. Однако использование этих достижений для исследования строительных материалов требует соответствующего развития существующих методов применительно к виду материалов и технологическим параметрам их производства.

В учебном пособии рассматриваются вопросы применения современных физических, физико-химических и химических методов к исследованию строительных материалов, а также задачи, которые могут решаться с их помощью.

В настоящее время уже накоплен некоторый опыт применения основных физических, физико-химических и химических методов исследования при изучении строительных материалов. Для некоторых методов этот опыт уже может быть проанализирован, суммирован и передан для использования широким кругам работников промышленности строительных материалов. К таким методам в первую очередь относятся электронная микроскопия и электронография, рентгенокопия и рентгенография, термография, спектроскопия, петрография и химические методы исследования, а также развивающиеся за последние годы методы с применением проникающих излучений и ультразвука. Для исследования строительных материалов, отличающихся субмикроскопической структурой, несовершенством кристаллических фаз и полиминеральным составом, ни один из современных методов исследования не может дать достаточно полного решения поставленных задач, и лишь комплексное применение этих методов с сопоставлением результатов может позволить вскрыть сущность сложных процессов создания строительных материалов.

Упомянутые выше методы находятся на различной ступени развития и опыта применения к исследованию строительных материалов, что отразилось на характере изложения соответствующих глав. В учебном пособии отсутствует специальная глава по ультразвуку. Объясняется это

тем, что в последнее время появилось большое количество капитальных трудов по применению ультразвука для исследования различных материалов, в том числе и строительных. Кроме того, этот метод никак не связан с другими рассматриваемыми методами и имеет совершенно самостоятельное значение.

Ввиду того что книга рассчитана на работников, ранее не занимавшихся физико-химическими методами исследования, кратко изложены физические основы каждого метода, аппаратура и техника применения к изучению строительных материалов. Освещены главным образом те методы, которые следует применять комплексно, так как они дополняют друг друга, а также методы, весьма перспективные для исследования строительных материалов (глава первая).

Учебное пособие предназначено для студентов, магистрантов и докторантов PhD строительных специальностей, а также рассчитана на инженерно-технический персонал и работников научно-исследовательских организаций промышленности строительных материалов.

Глава 1. Проникающие излучения в исследовании производстве строительных материалов

Коротковолновые электромагнитные излучения были обнаружены по их способности проходить через оптически непрозрачные тела и давать фотографические отпечатки этих тел. Еще в середине XIX столетия, с 1858 до 1867 г., французский офицер Ниэйс де Сен-Виктор при помощи азотнокислой и других солей урана фотографировал в темноте различные предметы. Сен-Виктор считал эти явления проявлением невидимых излучений материи (радиоактивностью — по нашей терминологии), но его наблюдения остались непонятыми современниками и затерялись среди множества других [1]. В конце XIX столетия опыты Сен-Виктора повторил Беккерель, а несколько позже — Вилард, используя γ -лучи радия, поставил опыты, при которых эти лучи проходили под малым углом через ряд положенных одна на другую фотографических пластинок. Рентгеновы лучи также были открыты по способности давать фотографические отпечатки внутреннего строения тел, непрозрачных для видимого света.

Таким образом, проникающие излучения с момента их открытия были средством определения (контроля) сплошности, однородности и сохранности различных материалов или тел.

В настоящее время область использования излучений весьма расширилась.

В этой главе приведены некоторые данные о проникающих излучениях и излучателях, по использованию их для контроля качества и определения свойств строительных материалов, а также по применению излучений в строительной индустрии, включая отдельные вопросы регулирования и автоматизации производственных процессов.

1.1 Источники проникающих излучений. Рентгеновская аппаратура и ускорители

Известно, что рентгеновское просвечивание получило широкое развитие для медицинской диагностики. С появлением рентгеновских установок на напряжение более 30 кв приобрела значение рентгеноскопия промышленных изделий.

Обычные генераторы рентгеновских лучей с напряжением до 300 кв могут быть компактными и в ряде случаев транспортабельными. Увеличивать напряжение выше 300 кв очень сложно в связи с трудностями осуществления изоляции. В 1941 г. Чарлтон и Уэстендор разработали [2] генератор на 1000 кв (несколько позже — на 2000 кв), в котором использованы новая конструкция высоковольтного резонансного трансформатора и новые изоляционные материалы. Первичная и вторичная обмотки трансформатора настроены на частоту тока питающей

сети (180 гц), что обеспечивает эффективную связь между обмотками без обычного железного сердечника. Рентгеновская трубка высокого напряжения является одновременно и выпрямителем. Она помещается внутри плоских катушек повышающего трансформатора; сосуд с трансформатором заполняется изолирующим газом — фреоном (дихлордифторметаном) под давлением 4 атм. Изоляция элементов в трубке осуществлена ее делением на ряд секций при помощи соединений из металла и стекла. Рентгеновская трубка генерирует электроны, которые фокусируются электромагнитной катушкой, устанавливаемой вокруг анода. Мишень устанавливается перпендикулярно к электронному лучу, так что можно использовать прошедшее либо отраженное излучение. Напряжение на трубке, в 1000 кв соответствует около 20 *p/мин/ма* на расстоянии 1 м.

Для радиографии используют иногда электростатический генератор Ван-де-Граафа, в котором напряжение повышается при помощи ленты из прорезиненной хлопчатобумажной ткани, переносящей небольшие заряды внутрь полого полусферического купола, где они накапливаются [3]. Рентгеновская трубка многосекционная. Максимальное напряжение на трубке, получаемое в электростатических генераторах для целей дефектоскопии, обычно не более 2000 кв.

Таким образом, генераторы с резонансными трансформаторами и генераторы Ван-де-Граафа, используемые для промышленной рентгенографии, дают излучения порядка 1—2 мэв. Примерно такую же энергию излучения (до 2,19 мэв) дают радиоактивные источники (см. ниже). Однако для просвечивания крупногабаритных изделий необходимо иметь еще более высокий уровень энергии проникающего излучения. Установками, в которых можно получать весьма высокий уровень энергии излучения, являются различные ускорители элементарных частиц. В связи с проблемами атомной физики ускорители получили в последние годы большое развитие. Ускорители тяжелых частиц, протонов и дейтронов, подобные советскому синхротрону на 10 млрд.эв, являются уникальными установками и используются для решения сложных вопросов современной физики. Ускорители легких частиц, например бетатроны, имеют относительно простое устройство и более надежны в работе. Бетатроны на 20 мэв насчитываются в количестве нескольких десятков. Многие из них используются для промышленного просвечивания. Эти вихревые (индукционные) ускорители электронов или бета- частиц основаны на циклическом использовании электродвижущей силы индукции, возникающей вокруг магнитного переменного поля.

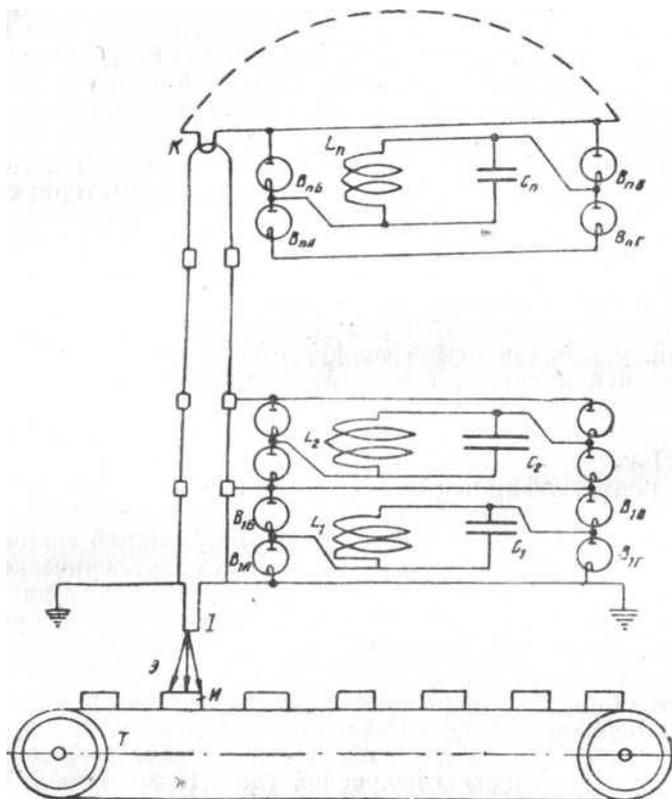


Рисунок 1 - Схема высокочастотного контура ускорителя на напряжение до 1 млн. в.

L_1, L_2, \dots, L_n — индуктивности колебательных резонансных контуров;

C_1, C_2, \dots, C_n — емкости;

$V_{1A}, V_{1B}, V_{1B}, V_{1Г}, V_{nA} \dots V_{nГ}$ — вентили, выпрямляющие ток для питания ускорительной трубки;

I — анод ускорительной трубки;

K — катод ускорительной трубки;

Э — электронный пучок;

И — объект облучения;

T — транспортер.

Электроны, ускоренные в тороидальной вакуумной камере бетатрона, по достижении определенного значения энергии сбрасываются с равновесной орбиты на мишень из тяжелого металла; здесь они теряют свою энергию, в результате чего возникает тормозное излучение гамма-лучей. Бетатрон представляет особый интерес для радиографии. Различные типы линейных ускорителей, в том числе циклотроны, также могут быть использованы для радиографии.

Однако большинство ускорителей обеспечивает получение электронов высокого уровня энергии, но малыми дозами. Например, бетатрон дает 50 «порций» ускоренных частиц в секунду, синхрофазотроны — одну «порцию» в несколько секунд. Для промышленного просвечивания важно также получить мощный поток электронов, имеющих высокий уровень энергии. В связи с этим

представляют интерес новые типы многокаскадных ускорителей. Уже давно обсуждалась идея линейного резонансного ускорителя, основанного на волноводном распространении электромагнитных волн сантиметрового диапазона и захвате волной «порции» электронов. В 1932 г. советские ученые Г. И. Бабат и И. П. Полевой сделали попытку построить линейный резонансный ускоритель в лаборатории ленинградского электровакуумного завода «Светлана» [4]. Сравнительно недавно описан ускоритель, где энергия сверхвысокой частоты (3000 МГц) от магнетрона полностью и диафрагмированный волновод, куда одновременно вводятся электроны с напряжением 45 кВ, что соответствует начальной волновой скорости 0,4 скорости света. Во время пробега по трубе-волноводу они увеличивают энергию приблизительно до 4 мэВ, что в конечном счете обеспечивало мощность дозы 130 р/мин на расстоянии 1 м. Несколько позже был создан ускоритель, дающий электроны с энергией 15 мэВ и дозу излучения более 2000 р/мин на расстоянии 1 м от мишени. Предполагается, что эти ускорители будут с успехом использованы в промышленных целях [5].

Известно, что мощность, потребляемая резонансным трансформатором, растет пропорционально квадрату напряжения на нем, и поэтому при напряжениях свыше 1 млн. в он потребляет очень большую мощность. Замена одного резонансного трансформатора каскадом из ряда резонансных контуров обеспечивает понижение потерь энергии и повышение к. п. д. ускорителя. В 1953 г. был предложен ускоритель, в котором для получения мощного потока электронов применен ряд связанных общим магнитным потоком и электрически последовательно соединенных резонансных контуров. Напряжения, снимаемые с контуров после выпрямления, подавались на секции ускорительной трубки (рисунок 1).

Основное преимущество, которое дают ускорители для радиографии, сводится к тому, что жесткое гамма-излучение обладает большой проникающей способностью. Например, при энергии электронов около 10—12 мэВ можно просвечивать стальные изделия толщиной до 500—600 мм и железобетонные массивы толщиной до 1,5—2 м. В бетатроне размеры фокусного пятна (мишени) очень малы. Удельная активность бетатронов превышает почти в миллион раз удельную активность радиоактивных изотопов. Поэтому при использовании бетатронов можно весьма быстро получать рентгеновские снимки высокого качества. Как установлено работами Уральского филиала АН СССР, Томского политехнического института им. С. М. Кирова, электрофизической лаборатории Института металлургии АН СССР и др., применение бетатрона весьма целесообразно для радиографии [6]. Еще большие перспективы сулит использование в промышленности ускорителей, отличительной особенностью которых является большая мощность потока

электронов высокой энергии. В сочетании с современными системами преобразования изображения, получаемого при прохождении гамма-лучей, в видимое изображение становится возможным осуществить дистанционный просмотр (контроль) массовой продукции (внутреннее видение в потоке). Другой перспективный путь использования ускорителей электронов — радиоаквационный анализ материалов.

1.2 Источники проникающих излучений, радиоактивные изотопы и нейтронные источники

Проникающие излучения различного уровня энергии дают также искусственно приготовляемые радиоактивные изотопы. Выпуск большого числа изотопов в очень короткие сроки вызвал появление множества методов и приборов для изучения, контроля и регулирования технологических процессов.

Для просвечивания материалов в начале использовались гамма-лучи, испускаемые естественными радиоактивными веществами. Из естественных источников необходимо назвать препараты радия и радона из урано-радиевого ряда и препарат мезотория из ториева ряда. Технический мезоторий представляет собой смесь солей мезотория $MsTh_1$ и радия RaC ; последний обычно содержится в количестве около 30%. Мезоторий-радиевая смесь дает проникающее излучение с энергией до 1,8 мэв. В настоящее время с развитием ядерного реакторостроения преимущество отдается искусственным радиоактивным изотопам, производство которых достигло больших масштабов. Отечественной промышленностью выпускается 100 типов источников излучений к 600 меченых соединений [7]. Радиоизотопы, являющиеся источниками гамма-лучей, можно разбить на три группы: 1) источники «жестких» гамма-лучей, у которых преобладают составляющие с энергией более 1 мэв; 2) радиоизотопы, излучающие «средние» гамма-лучи с энергией менее 1 мэв; 3) «мягкие» источники с энергией менее 0,5 мэв. Полный перечень промышленно важных источников гамма-излучения, по состоянию на 1961 г., приведен Г. М. Фрадкиным и Е. Е. Кулишем [8]. Для радиографии наибольшее значение имеют кобальт-60, цезий-137, иридий-192, тулий-170 и др. Для дефектоскопии, а также при измерении толщин, веса, объема, уровней и т. п. возможно использование изотопов, дающих жесткие бета-лучи. В этом случае измерение ведется по тормозному излучению. Среди источников бета-лучей с низким выходом тормозного излучения распространены прометий-147 ($T_{1/2} = 2,6$ г.), таллий-204 ($T_{1/2} = 4,26$ г.), стронций-90 ($T_{1/2} = 27,7$ г.) в виде пластин, дисков и фигурных объемных элементов. К источникам бета-лучей с высоким выходом тормозного излучения следует отнести церий-44 ($T_{1/2} = 284$ дня), рутений-106 ($T_{1/2} = 366,6$ дней).

Для радиоактивационного анализа и ряда других целей большой интерес представляют нейтронные источники. Давно известен радий-бериллиевый альфа-нейтронный источник с максимальной энергией 8-9 мэв и весьма высоким выходом гамма-излучения с энергией 0,186 мэв. Поскольку период полураспада радия составляет 1617 лет, радий-бериллиевый источник нейтронов отличается большой стабильностью. Большой интерес представляют полоний-бериллиевые источники нейтронов, для которых характерен весьма низкий выход гамма-излучения, а именно, менее $0,04 \text{ мр/час} \cdot 10^6$ нейтрон/сек. Энергия нейтронов этого источника лежит вблизи 10 мэв.

Радий или полоний-бериллиевые источники создают суммарный нейтронный поток с непрерывным спектром энергий в пределах $1 \cdot 10^4$ до $3 \cdot 10^7$ нейтрон/сек. Это обеспечивает полную возможность проведения нейтронографии или анализа материалов по поглощению и исследуемой среде.

1.30 взаимодействии проникающих излучений и вещества

Возможные применения проникающих излучений в строительстве и производстве строительных материалов основаны на физических, химических и биологических явлениях, которые проявляются в результате взаимодействия излучений с материей. Некоторая часть излучения всегда поглощается веществом, через которое проходит излучение. По существу на этом основаны почти все методы дефектоскопии проникающими излучениями. Часть излучения отражается от границ раздела фаз (среды), вызывают ионизацию, наведенную активность в веществе и т. п.

Для гамма лучей в настоящее время известно 11 разных процессов взаимодействия с веществом [9]. Все эти процессы могут быть сведены к двум основным путям ослабления проникающего излучения: 1) истинному поглощению, при котором происходит исчезновение фотона; 2) рассеянию, при котором изменяется первоначальное направление фотона. Исчезновение фотона в процессе истинного поглощения происходит в результате фотоэффекта, когда энергия фотона затрачивается на ионизацию атома. Образующийся при этом фотоэлектрон движется с кинетической энергией, полученной им в момент вырывания из атома, затем возвращается в свое нормальное состояние путем целого ряда переходов. Коэффициент фотоэлектронного поглощения зависит от порядкового номера элемента Z и длины волны излучения λ .

$$\tau_a = c\lambda^n Z^m. \quad (1)$$

Показатель степени n примерно равен 3, а m лежит в пределах 2,92—4,4. Коэффициент c зависит от области длин волн. Фотоэлектронное

поглощение имеет существенное значение для «мягких» рентгеновских лучей (и «мягких» гамма-лучей), энергия которых сопоставима с энергией связи электронов в атоме. Отсюда следует, что для алюминия или алюминиевых сплавов фотоэлектронным поглощением можно практически пренебречь при энергии квантов выше 0,15 мэв, а для свинца — 1,5—2 мэв.

Когда фотон сталкивается с сильно связанным внутренним электроном тяжелого атома, то энергии фотона может быть недостаточно для выбивания электрона из атома. Энергия фотона в этом случае остается неизменной, а меняется только его направление— происходит когерентное рассеяние. В результате столкновения фотона со слабо связанным внешним электроном последний выбрасывается из атома (электрон отдачи), — происходит рассеяние, называемое некогерентным или комптон-эффектом. При некогерентном рассеянии меняются и направление движения, и величина энергии гамма-квантов.

Когерентное рассеяние имеет место, когда энергия фотонов меньше или лежит вблизи энергии связи электронов в атоме, т. е. до 0,6—1 мэв. Некогерентное рассеяние имеет наибольшее значение при увеличении энергии гамма-излучения до нескольких мегаэлектронвольт.

Рассмотрим ослабление интенсивности I пучка гамма-лучей, проходящего через вещество по оси x . На поверхности вещества $x=0$, $I=I_0$. Обозначим искомую интенсивность пучка лучей I_x на глубине x . Изменение интенсивности луча на пути dx будет равно

$$\frac{dI_x}{I} = -\mu dx, \quad (2)$$

где μ - коэффициент пропорциональности, являющийся линейным коэффициентом ослабления, зависящим от поглощающего вещества и длины волны гамма-лучей. Из формулы (2) следует, что размерность линейного коэффициента ослабления равна $[\mu] = \text{см}^{-1}$. Физический смысл μ сводится к тому, что линейный коэффициент ослабления представляет собой изменение интенсивности на единицу пути.

$$\mu = -\frac{\frac{dI_x}{I}}{dx}$$

Интегрирование выражения (2) в пределах от 0 до x по x дает

$$\mu = \frac{1}{x} \ln \frac{I}{I_x}, \quad (3)$$

откуда получаем

$$I_x = I_0 e^{-\mu x}. \quad (4)$$

Формулу (3) используют при измерениях линейного коэффициента ослабления μ при прохождении пучка проникающего излучения через слой

вещества толщиной x . Если известен коэффициент поглощения вещества, то по формуле (4) можно определить относительную интенсивность луча.

Ослабление луча проникающего излучения после прохождения единицы массы вещества возможно определить следующим образом. Предположим, что пучок лучей сечением 1 см^2 имеет интенсивность/плотность вещества d , тогда на путь dx приходится масса $dm = d dx$

$$\frac{dI_x}{dx} = -\mu dm = -\mu d dx,$$

где μ массовый коэффициент ослабления, равный $\frac{\mu}{d}$.
Размерность $[\mu] = \text{см}^2 \cdot \text{г}^{-1}$.

Физический смысл μ очевиден, он представляет собой относительное ослабление излучения единицей массы вещества.

Во всех случаях считается, что коэффициенты ослабления равны суммарному эффекту поглощения и рассеяния лучей в данном веществе. Различают также атомный, электронный и молекулярный коэффициент линейного поглощения луча проникающего излучения (см., например, [9], [10]).

Ослабление излучений создает также излучение обратного рассеяния (отражение излучения). Эффект обратного рассеяния гамма-лучей уменьшается с ростом атомного номера рассеивающей среды и увеличивается по мере увеличения угла падения на среду (в этом случае растет жесткость рассеянного излучения). Бета-лучи рассеиваются за счет «отражения» наиболее сильно веществами с большими (атомными) номерами.

Отражение излучения в последние годы используют для измерения небольших толщин материалов, а также для определения состава жидких и твердых тел. Таковы, например, бесконтактные приборы для непрерывного контроля толщины при производстве бумаги или линолеума на каландре, регулирования неровности холста, лидерина, дерматина, клеенки, автоматического контроля толщины вытягиваемого стекла, толщины слоя металла при хромировании, никелировании, золочении и т. п.

Ионизационную способность излучения широко используют во всевозможных приборах для определения скорости и анализа газовых потоков, для аэроионизаторов, применяемых для снятия статического заряда в химической, киноплёночной, текстильной и других областях производства. Наибольшей ионизационной способностью обладают альфа- и бета-лучи. Альфа-частицы, прямолинейно проходя через вещество, весьма быстро поглощаются и сильно его ионизируют, не вызывая тормозного излучения. Средний пробег альфа-частицы в веществе

R_0 пропорционален кубу ее начальной скорости v или начальной энергии E_0 в степени 1,5

$$R_0 \approx v^3 \approx E_0^{1.5}.$$

Для данного изотопа пробег альфа-частиц имеет определенную величину, практически величина пробега в воздухе для разных изотопов лежит в пределах 2—8 см.

Бета-частицы (электроны), испускаемые радиоактивными изотопами, не являются монохроматическими. Спектр бета-лучей непрерывен в пределах от нуля до некоторой величины максимальной энергии. Поэтому пробег бета-лучей в веществе не является строго локализованным. Двигаясь сквозь вещество, бета-частица (электрон) электрически взаимодействует либо с электронами, находящимися на внешних оболочках атомов вещества, либо с кулоновским полем ядра. Это взаимодействие может быть упругим, когда электрон меняет свое направление, но сохраняет энергию, и неупругим, когда электрон рассеивается и передает часть своей энергии связанному электрону атома. В результате многократных столкновений электрон проходит в веществе извилистый путь и постепенно теряет свою энергию. В области энергий, представляющих практический интерес, бета-частицы тормозятся главным образом за счет неупругих столкновений, а именно, за счет ионизационных потерь. Вероятность ионизации составляет около 35%, вероятность возбуждения — 60%, упругих столкновений — 5%. Кривая поглощения бета-спектра радиоактивных изотопов имеет характер экспоненты. Проникающая способность бета-излучения характеризуется так называемым слоем половинного ослабления бета-частиц, т. е. такой толщиной вещества, которая вдвое ослабляет интенсивность лучей. Полное поглощение бета-частиц с энергией 1,2 мэв происходит в слое воздуха толщиной 500 см, в слое воды толщиной 0,43 м и в слое алюминия толщиной 0,175 см.

Линейная плотность ионизации или удельная ионизация, производимая бета-частицей на 1 см пути, характеризуется числом пар ионов. Она примерно на два порядка ниже ионизации, производимой альфа-частицей. Ионизационная способность бета-лучей в воздухе на 1 см пути составляет:

Энергия бета-частицы в мэв	Число пар ионов на 1 см
0,05	250
0,2	96
0,5	60
1	53

При малой энергии бета-частиц число образующихся пар ионов весьма сильно зависит от сечения ионизации атомов среды. Этот факт используют при создании всевозможных газоанализаторов.

Особое значение в использовании проникающих излучений занимает нейтронное излучение. В основе применения нейтронных источников лежат два основных процесса взаимодействия нейтроном с веществом. Быстрые нейтроны замедляются вследствие упругого столкновения с атомами среды, а медленные нейтроны поглощаются с созданием наведенной активности. Известно, что водородсодержащие соединения являются наиболее эффективными замедлителями нейтронов. На этом основаны различные приборы для определения влажности материалов, а также приборы или каротажа нефтеносных и других буровых скважин.

По мере замедления нейтронов, наряду с упругим рассеянием, растет сечение захвата нейтронов. Захват, как правило, сопровождается созданием нового радиоактивного изотопа. Используя в качестве источника нейтронов полоний, нанесенный на пластинку бериллия, производит облучение вещества, состав которого желают установить (минералы, горные породы, различные стали и т. п.). Удобно использовать для радиоактивного анализа ускорители, при помощи которых бомбардируют бериллиевую мишень. По окончании облучения измеряют окружающую радиоактивность, интенсивность которой меняется во времени, изучают кривую спада радиоактивности, по ней устанавливают периоды полураспада вновь полученных радиоактивных изотопов, которые идентифицируются при помощи специальных таблиц.

Нейтроны, бомбардирующие атомы, почти совершенно индифферентны к периферическим электронам этих атомов. Нейтроны не вызывают ионизации (перехода электронов с их орбит) или возбужденного состояния молекул (переход электронов из одного уровня в другой), а следовательно и фотохимических явлений, и не действуют на фотопластинки. Однако, если на бромосеребряную фотоэмульсию наносят особый слой, содержащий соединения лития или бора, то нейтроны, воздействуя на этот слой, вызывают ядерные превращения и образование альфа-частиц, выбрасываемых с энергией в несколько мегаэлектронвольт. Каждая альфа-частица со средней энергией 1 мэв способна вызывать при каждой сцинтилляции излучение почти 100 000 фотонов с энергией в несколько мегаэлектронвольт. Для того чтобы «зачернить» зерно фотоэмульсии, нужно в среднем 100 фотонов, следовательно, каждая вспышка дает около тысячи зачерненных зерен. На этом основан один из методов нейтронографии.

Имеются другие способы получения изображений при нейтронографии с использованием парафина, солей кадмия и т. п. Некоторые из этих методов представляют интерес для строительной индустрии, наряду с обычным рентгеновским или гамма-просвечиванием.

1.4 Просвечивание. Радиоактивные изменения плотности материалов

Физико-механические свойства строительных материалов определяются путем испытания специальных образцов разрушающей нагрузкой. При этом данные испытаний распространяются на весьма большой объем материалов или изделий, используемых при возведении сооружений. Поскольку строительные материалы отличаются структурной неоднородностью, а следовательно непостоянством физико-механических свойств, такой метод испытания неизбежно приводит к крупным погрешностям и требует значительных затрат средств и времени.

Недостатки классических методов испытания стандартных образцов нагрузкой особенно сильно проявляются в отношении крупногабаритных бетонных или железобетонных изделий, которые получили широкое применение в жилищном, промышленном, транспортном, гидротехническом и других видах строительства. Чтобы получить объективные данные о качестве бетона, используемого непосредственно в конструкциях сооружений, необходимо увеличивать нормативное число испытываемых образцов в десятки раз или проводить натурные испытания изделий разрушающей нагрузкой, что возможно только в исключительных случаях. Поэтому особое значение приобретают физические или адеструктивные методы контроля качества бетона, развивающиеся на базе последних достижений радиометрии, электроники и акустики [11]. При радиометрических методах используется сквозное просвечивание изделий или определение свойств изделий по методу рассеяния.

1.4.1 Дефектоскопия бетона

Наличие случайных скрытых дефектов в виде трещин, пор, рыхлот возможно определять просвечиванием рентгеновыми лучами. Однако техника просвечивания неизмеримо упрощается в случае использования радиоактивных изотопов, излучающих гамма-лучи. Контроль промышленных изделий гамма-лучами производится с получением изображения внутренних дефектов на фотопленке или при помощи измерения ионизационного тока, регистрируемого приборами.

Для испытания бетона весьма удобно использовать радиоактивные изотопы Co^{60} , при этом активность всего в 15 *мкр* достаточна для просвечивания бетонных массивов толщиной до 1 м.

Радиометрические испытания бетона состоят в следующем. Испытуемое бетонное изделие или его элемент располагается на пути гамма-лучей между излучателем и счетной трубкой. Испытание продолжается 2—3 мин., после чего полученные данные сопоставляются с данными по просвечиванию эталона из материала известной плотности.

Вместо счетной трубки целесообразно использовать сцинтилляционные счетчики с фотоумножителями. Сигналы, получаемые на выходе фотоумножителя, имеют амплитуду до 1 в, что позволяет их легко регистрировать.

Электрический сигнал, снимаемый с анода фотоумножителя, можно записывать на диаграммную ленту электронным потенциометром типа ЭПП-09 и автоматически получать документ контроля — дефектограмму.

Сцинтилляционные счетчики значительно превышают по чувствительности другие средства регистрации радиоактивных излучений. Однако большое значение имеют и новые методы радиографии, направленные на усовершенствование фотографического метода. Весьма эффективна ксерорадиография, или сухой способ получения радиографических изображений (см., например, [12]). Обработка пластин для получения ксерорадиографического изображения производится на свету, длится всего около 20 мин., при этом такое изображение значительно дешевле, чем полученное на рентгенопленке, и дает высокую контрастность мелких и крупных деталей.

Возможно, также преобразовать гамма-излучение в видимый световой поток путем предварительного преобразования излучения в электронный поток, который усиливается до необходимой величины и преобразуется в видимый на флуоресцирующем экране. «Гамма-оптический» преобразователь с зеркалом для дистанционного видения позволяет наблюдать, как разрушаются материалы (образование и развитие зон разрушения), и таким образом исследовать прочность материалов под нагрузкой.

Поскольку поглощение гамма-лучей пропорционально плотности бетона, можно определять объемный вес бетона непосредственно в конструкциях сооружений.

Гамма-контроль бетона не дает непосредственно характеристики прочности изделия, но, поскольку объемный вес бетона данного типа связан с прочностью, то при прочих равных условиях зоны с пониженной плотностью будут и зонами меньшей прочности. При проверке качества бетонных плит изготовленных при различных режимах виброуплотнения, С.Я. Вартазаровым, В. А. Волоховым и др. было установлено, что плотность плиты меняется по толщине от 1,8 до 2,2 т/м³. Для сложных профилей изделий этот метод дает возможность подобрать оптимальный режим уплотнения.

Гаммаграфирование железобетонных конструкций, как показано Т. Г. Черевко [14], позволяет при одной экспозиции проверять площадь 1 м². В качестве источника гамма-излучения используется Co^{60} активностью 0,5 г-экв радия. Активность такого источника достаточна для быстрого получения снимков, если толщина изделия не превосходит 500 мм.

1.4.2 Определение объемного веса

Для измерения объемного веса строительных деталей Я. Н. Басин и Р. А. Макаров описали [15] прибор, основанный на измерении интенсивности рассеянного гамма-излучения, получаемого от источника малой активности, — всего 10 мкЭкв радия изотопа Co^{60} . Зависимость между интенсивностью рассеянного гамма-излучения и объемным весом определяется в основном энергетическим спектром источника, чувствительностью детектора излучения и конструкцией прибора. В приборе ИОВ-2 для материалов с объемным весом более 500 кг/м^2 , опытным путем подобрано расстояние 40 см, которое принято за базу прибора. Зона проникновения регистрируемого излучения в материал с объемным весом менее 500 кг/м^3 не превышает 15 см. Излучение регистрируется группой газоразрядных счетчиков, собранных в плоскую кассету, помещаемую параллельно излучаемому объекту. Большая площадь детектора позволяет увеличить объем исследуемого материала при однократном замере. Для выделения полезного излучения и уменьшения погрешностей используют поглощающий экран в виде свинцовой пластинки толщиной 4 мм. Кроме того, применяют специальный фильтр, что уменьшает влияние изменения химического состава материала на точность определения его плотности. Чувствительность прибора для бетона обычных составов равна около 1%. Прибор позволяет определять плотность материалов при размещении источника и детектора с одной стороны от объекта измерения, причем время измерения составляет 3—5 мин. Вес прибора — 20 кг.

Другим весьма эффективным методом определения плотности строительных материалов является определение объемного веса бетонной смеси в процессе ее укладки в тело плотины [13]. При строительстве крупных гидроэлектростанций интенсивность укладки бетона весьма высока, и в то же время плотность бетона влияет на прочность, водонепроницаемость и, в конечном счете, на долговечность бетона. Поэтому непрерывное определение плотности бетона при бетонировании массивов очень важно. Оно осуществляется радиоактивным плотномером по степени ослабления излучения слоем бетона. Источник Co^{60} или Cs^{137} активностью 4—5 мкЭкв радия помещают в острие Т-образного зонда диаметром 20 мм, погружаемого в слой бетона. Излучение воспринимается двумя газоразрядными счетчиками СТС-1, причем показания тарируются и эталонируются.

Несколько измененная конструкция плотномера позволяет определять плотность бетона объемным весом до $5,5 \text{ т/м}^3$.

При помощи описанного плотномера возможен оперативный контроль плотности бетона, т. е. качества бетонной смеси, ее однородности и степени виброуплотнения (рисунок 2).

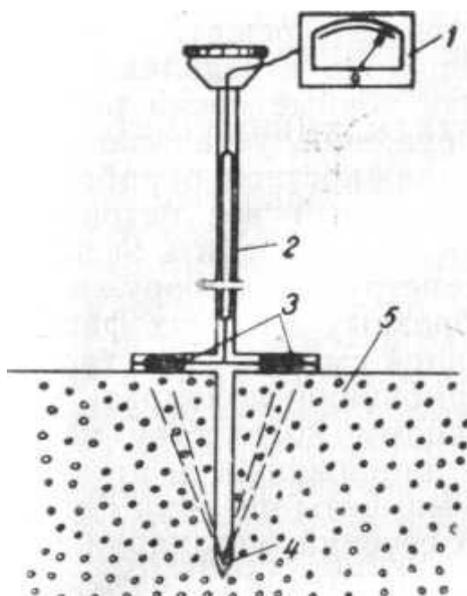


Рисунок 2 - Схема радиоактивного прибора для определения плотности бетонной смеси

1 – измерительный прибор; 2 – усилитель; 3 – счетчик; 4 – источник излучения; 5 – бетонная смесь.

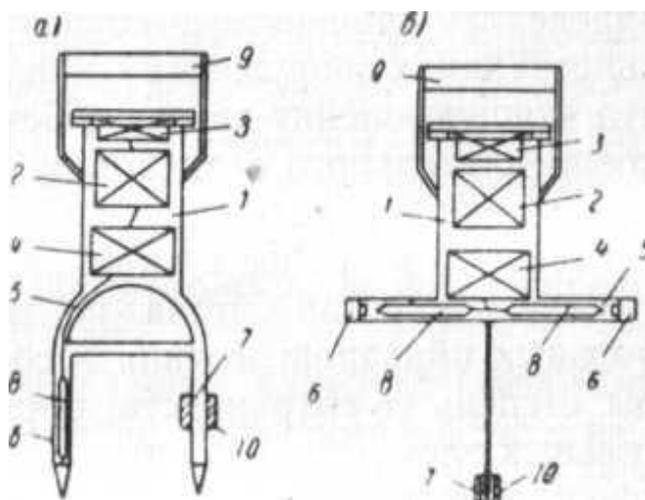


Рисунок 3 - Схемы радиоактивного гамма-плотномера для грунта строительных растворов и бетонов

a – в виде вилки; *б* – в виде щупа; 1 – стальной цилиндр; 2 – измерительная схема; 3 – стрелочный индикатор; 4 – комплект батарей; 5 – трубка; 6 – наконечник; 7 – источник излучения; 8 – гамма-счетчик; 9 – рукоятка прибора; 10 – насадка защитная из свинца.

Портативный прибор для определения плотности грунтов (грунтовой гамма-плотномер) описан В. И. Феронским и Л. В. Селивановым [16]. Этот прибор выгодно отличается тем, что определение интенсивности гамма-

лучей, прошедших через грунт, производится не пересчетной, а интегрирующей схемой.

Конструктивно прибор выполнен в виде вилки или щупа (рисунок 3). Источник излучения Co^{60} , активность 1 мг-экв радия, расстояние между источником излучения и счетчиком в вилке — 20 см, а в щупе 25 см. Измерительный прибор в виде микроамперметра на 10 мкА калибруется при помощи эталонированных насадок. Прибор весит около 5 кг. Точность измерения — около 0,03 г/см³. Как справедливо отмечают авторы, грунтовой гамма-плотномер может быть с успехом использован для определения объемного веса строительных растворов, бетонов и сыпучих материалов.

Одним из первых отечественных приборов для радиоактивного измерения плотности жидкостей (суспензий) был гамма-плотномер, разработанный Е. Г. Кардашем и В. С. Соколовым [17]. В данное время широко распространение получил плотномер жидкостной радиоактивный (конструкции НИИ теплоприбора) — ПЖР-2. Примеры использования этого прибора в промышленности строительных материалов приведены в п. VI настоящей главы.

Таким образом, использование проникающих излучений для просвечивания и определения плотности материалов является прогрессивным методом, позволяющим успешно решать важные задачи производства строительных материалов и изделий.

Так, этим методом можно определять точные сроки распалубки бетонных и железобетонных сооружений, устанавливать степень готовности изделий при термовлажностной обработке; определять прочностные показатели и объемный вес бетона в конструкциях сооружений без их разрушения; проводить эксплуатационную оценку качества бетона в конструкциях сооружений после длительного воздействия разнообразных внешних факторов; контролировать однородность бетонной смеси и качество ее уплотнения в процессе укладки или формования; подбирать оптимальный состав бетона по минимальному количеству контрольных образцов; выявлять состояние напряженности арматуры, степень ее сохранности; определять моменты инерции строительных элементов сложных поперечных сечений; устанавливать расстояние между арматурой и краем конструкции, измерять объемный вес бетонной смеси, а также строительных растворов и т. п.

Особое развитие за последнее десятилетие получило использование проникающих излучений для контроля качества металлических изделий и материалов. В Советском Союзе эксплуатируются более 1500 стационарных и переносных установок для так называемой гамма-дефектоскопии изделий. Весьма эффективно контролируется качество сварных швов. Сварные швы в котлах и сосудах, работающие под

давлением свыше 30 атм, просвечиваются по всей длине. Выявленные гамма-снимком дефекты шва в виде трещин или непроваров являются признаком безусловного брака. Допустимыми дефектами являются единичные газовые поры и шлаковые включения.

Особенно ярко проявляются преимущества гамма-дефектоскопии при контроле качества сварных стыков в газо- и нефтепроводах. Просвечивание гамма-лучами позволяет сэкономить более 2 руб. с каждого испытываемого стыка, что в сумме составляет несколько миллионов рублей в год. Исчерпывающий, а не выборочный контроль сварных стыков газопроводов гарантирует безаварийность их работы. Контроль сварных стыков газопроводов и трубопроводов применяется повсеместно на всех строительствах.

Весьма эффективен контроль густоармированных железобетонных труб и центрифугированных опор линий электропередач. Просвечивание выполняется в этом случае по диаметру и хордам трубы и позволяет выявить дефекты отдельных участков изделий [17].

Гамма-дефектоскопия материалов и изделий рассмотрена в трудах А. К. Трапезникова [18], С. Т. Назарова [19], С. В. Румянцева, К). А. Григоровича [20], Л. К. Таточенко и С. В. Медведева Г [21], В.С. Соколова [22] и др., к которым мы направляем читателя, желающего глубоко изучить этот вопрос или ознакомиться с аппаратурой, применяемой для просвечивания.

1.5 Проникающие излучения для определения влажности

Важным параметром в технологии строительных материалов является влажность сырья, полупродуктов и выпускаемой продукции. В цементном производстве весьма важно определение влажности сырьевого шлама, в керамическом — формуемых масс, в бетонном — песка и т. п. Влажность строительных материалов сильно влияет на теплофизические свойства и долговечность конструкций. Обычный термостатно-весовой метод определения влажности занимает около 2 час.

Электрофизические методы определения влажности основаны на ослаблении бета- и гамма-излучений, на взаимодействии нейтронного потока и исследуемого вещества, на отражении инфракрасных или видимых лучей. Эти методы позволяют вести непрерывное определение влажности.

Метод определения влажности материалов по ослаблению интенсивности бета- и гамма-излучений является одной из разновидностей методов контроля «просвечиванием». Ослабление излучения является, как указывалось выше, функцией энергии излучения. Оно неодинаково для различных линий спектра: наиболее сильно поглощаются компоненты излучения, имеющие минимальную энергию.

Линейный коэффициент поглощения воды в зависимости от энергии гамма-лучей изменяется следующим образом:

Энергия излучения в мэв	Коэффициент поглощения в см ⁻¹
0,25	0,124
0,5	0,095
1	0,069
2,5	0,043
5	0,03

Для измерения влажности наиболее важна разница в поглощении сухим и влажным материалом. При этом принимается, что удельный вес (плотность) твердой массы остается постоянным. Однако водород воды поглощает бета- и гамма-лучи несколько сильнее, чем другие элементы, поэтому действие радиоактивных влагомеров сложнее, чем здесь описано. Точная градуировка этих приборов производится, как правило, эмпирически.

Применение гамма-излучения для определения влажности разработано А. И. Данилиным [23, 24], который предложил выражать количество влаги в почве толщиной слоя воды, прибавившейся или убавившейся по отношению к исходному влагосодержанию почвы. Если I_n — интенсивность излучения в почве с исходным (начальным) влагосодержанием, соответствующая толщина слоя воды d , а ΔI — приращение I , соответствующее уменьшению d на величину Δd , то из уравнений

$$I_n = I_0 e^{-\mu d} \text{ и } I_n + \Delta I = I_0 e^{-\mu(d-\Delta d)}$$

получаем

$$\Delta d = \frac{\ln\left(\frac{\Delta I}{I_n}\right) + 1}{\mu}.$$

При применении Co^{60} средняя величина коэффициента μ составляет 0,04 см⁻¹.

Для измерения влажности почв (грунтов) используют обычно портативные и малогабаритные приборы, снабженные стрелочными электроизмерительными индикаторами.

Известное распространение для определения влажности материалов получил также прибор ПЖР-2 — радиоактивный плотномер со сцинтилляционным счетчиком.

Гамма-метод определения влажности был применен П. Г. Полозовой и Р. П. Рейзман для контроля влажности силикальцита, ячеистого бетона и

др. [25]. При этом расхождения с результатами определения влажности весовым методом не превышали 2%.

И. Г. Абрамсон, Б. В. Волконский и Б. И. Ганенков [26] использовали радиоактивный плотномер для бесконтактного и непрерывного контроля влажности сырьевого шлама для производства цемента. Для этого был применен прибор ПЖР-2, в котором стальной компенсирующий клин был заменен алюминиевым, что позволило увеличить масштаб шкалы в три раза и практически измерять влажность глинистого шлама в диапазоне колебаний от 50 до 70%. Абсолютная погрешность контроля влажности составляет 0,6% с учетом того, что изменение плотности твердой составляющей шлама лежит в пределах $\pm 0,1 \text{ г/см}^3$, т. е. не превышает 2,1%. На основании выполненной работы осуществляется комплексная автоматизация сырьевого отделения Ленинградского цементного завода.

Поглощение бета-лучей (изотопы: таллий-204, фосфор-32, сера-35, йод-131 и др.) используют для автоматического контроля влажности непрерывно движущихся тонких листовых материалов. Такой контроль необходим при контактной сушке листовых материалов, например на сушильных цилиндрических барабанах (каландрах).

Нейтронный метод определения влажности основан на том явлении, что самым эффективным замедлителем нейтронных частиц оказываются ядра наиболее легких элементов, в частности водорода. При облучении влажных материалов быстрыми нейтронами количество образующихся медленных нейтронов в основном определяется количеством атомов водорода в материале. Чем больше влагосодержание материала, тем больше регистрируется медленных нейтронов.

Источниками нейтронов являются обычно полоний-бериллиевые и реже радий-бериллиевые, помещаемые в портативный зонд. Для регистрации медленных нейтронов используют различные пути. Если в приемнике осуществить реакцию взаимодействия медленных нейтронов с ядрами бора или лития, то получающиеся альфа-частицы с высокой энергией ионизации можно измерить ионизационными камерами, газоразрядными или сцинтилляционными счетчиками. В. А. Емельянов и В. Е. Нестеров разработали [27] упрощенные и облегченные нейтронные влагомеры, основанные на использовании кадмиевых экранов. Детектирование медленных нейтронов по захватному гамма-излучению кадмия позволяет использовать обычные галогенные счетчики гамма-квантов. Основной частью прибора является зонд со счетчиком СТС-5 и подвижным кадмиевым экраном (толщиной 0,5 мм) и свинцовым защитным кожухом (диаметром 3—4 см). Разность измеренных счетчиком интенсивностей гамма-излучения с экраном из кадмия и без него («кадмиевая разность») соответствует захватному гамма-излучению кадмия. Интенсивность этого гамма-излучения соответствует количеству медленных нейтронов в месте установки датчика.

В зондах с серебряными экранами тепловые нейтроны детектируются по наведенной бета-активности серебра счетчиком СТС-6.

Требуемая интенсивность источника нейтронов 10^4 — 10^5 нейтрон/сек.

Нейтронные влагомеры (зонды), разработанные во Всесоюзном научно-исследовательском институте гидромелиорации, работают по методу НГ-каротажа или преимущественно ННГ-каротажа, они портативны и надежны в эксплуатации [27].

Нейтронные влагомеры, кроме воды, регистрируют также все другие компоненты, которые содержит водород. Поэтому нейтронный метод трудно использовать для определения влагосодержания таких материалов, в которых может изменяться количество органических или других водородсодержащих соединений.

Основные преимущества применения проникающих излучений для измерения влажности материалов сводятся к следующему: возможность сравнительно быстрого (непрерывного) определения влажности в широком диапазоне (до 100%), интегральная оценка влагосодержания в большом образце, не зависящая от распределения в нем влаги, возможность определения влаги без нарушения структуры материала, что неизбежно в ряде случаев при высушивании, независимость определения влаги от температуры материала и малое влияние содержания солей, понижающих упругость пара при методах высушивания. Радиоактивные методы позволяют устанавливать динамику процесса сушки и, что весьма важно, регулировать и автоматизировать процессы сушки материалов, пользуясь показаниями влагомеров.

Нейтронный метод определения влажности является абсолютным (прямым) методом определения. В последнее время все более широко используют другой — «прямой» метод определения влажности, а именно, по поглощению энергии радиочастотного магнитного поля ядрами атомов водорода (протонами). Таковы приборы, использующие ядерный магнитный резонанс (ЯМР) и позволяющие по суммарному содержанию протонов в образце судить о влажности материала. При этом водород, содержащийся в нерастворимой части вещества, не оказывает влияния на показания приборов и этим они выгодно отличаются от тех, в которых используются нейтроны [28]. Градуировка влагомеров, как и других приборов, производится эмпирически, по наборам образцов данного материала с различной степенью влажности. После такой градуировки приборы могут быть применены для определения влажности различных строительных материалов.

1.6 Применение радиоактивных приборов в промышленности строительных материалов

Промышленностью выпускаются серийно многочисленные приборы, основанные на использовании проникающих излучений. Для исследования и производства строительных материалов большой интерес представляют толщиномеры, уровнемеры, расходомеры, радиоактивные реле, термометры, манометры и др.

1.6.1 Толщиномеры

Толщиномеры позволяют непрерывно измерять толщину любых листовых материалов, которые движутся между источником излучения и детектором, соединенным с усилителем и регистрирующим устройством. Возможно использовать электрический сигнал, снимаемый с усилителя детектора, для автоматического регулирования процесса.

В СССР выпускали несколько типов толщиномеров: ИТУ-495, Р-4, ГТ-17-12, БИВ, УРИТ и др.

К. М. Беспалов, В. Н. Колычев, В. Н. Поздников и В. А. Янушковский [29] описали установку для автоматического регулирования толщины стеклоленты, вытягиваемой на вертикальной машине. До сих пор толщину ленты стекла измеряют периодически при помощи микрометра. В результате отсутствия регулировочных приспособлений стеклолента имеет разную толщину, что при выработке листового стекла ведет к перерасходу стекломассы, а в ряде случаев вызывает ухудшение оптических свойств стекла, требует дополнительных средств при шлифовке и т. п. До сих пор толщину ленты стекла измеряют периодически при помощи микрометра. В результате отсутствия регулировочных приспособлений стеклолента имеет разную толщину, что при выработке листового стекла ведет к перерасходу стекломассы, а в ряде случаев вызывает ухудшение оптических свойств стекла, требует дополнительных средств при шлифовке и т. п. Схема автоматизации процесса вытягивания стекла с использованием толщиномера и скоростемера показана на рисунке 4. Машина вертикального вытягивания стекла 5 приводится в действие электродвигателем 3, управляемым усилителем 2 со скоростной обратной связью. Лента стекла 16, вытягиваемая из стекломассы 19 через жалюзийную калибрующую лодочку 18, непрерывно контролируется по толщине при помощи датчика 11, усилителя 12, измерительного блока 13. Параллельно скорость вытягивания стеклоленты контролируется блоками скоростемера 8, 9, 10. Оба прибора посылают импульсы датчику 15, который воздействует на магнитный усилитель 2, регулирующий работу электродвигателя 3 и в конечном счете скорость вытягивания стеклоленты.

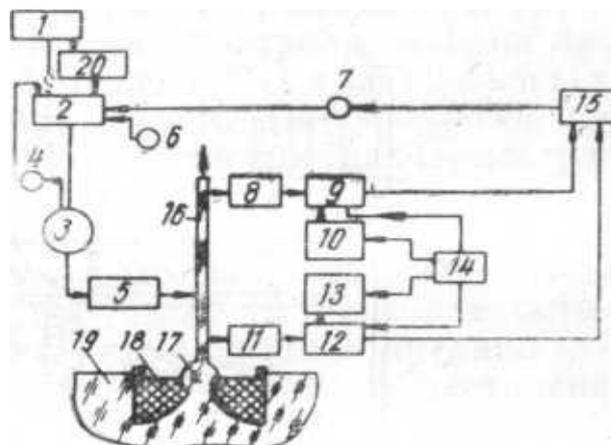


Рисунок 4 - Схема автоматизации процесса вытягивания стекла
 1- питание; 2 – усилитель; 3 – электродвигатель; 4 – тахометрическая обратная связь; 5 – машина ВВС; 6 – ручной датчик; 7 – переключатель регулирования; 8 – датчик скорости; 9 – усилитель; 10 – прибор для контроля и записи скорости; 11 – датчик толщины; 12 – усилитель; 13 – прибор для контроля и записи толщины; 14 – коммутирующий блок; 15 – датчик; 16 – лента стекла; 17 – луковича; 18 – лодочка; 19 – стекломасса; 20 – преобразователь.

Толщиномер, используемый для бесконтактного и непрерывного измерения толщины стекла, основан на использовании типовых источников бета- и тормозного излучения (УРИТ-1).

Другим примером эффективного использования радиоактивных толщиномеров в производстве строительных материалов является регулирование процессов при производстве линолеума на каландре. На Лиепайском пробочно-линолеумном заводе для регулирования толщины линолеума установлен [30] тот же прибор УРИТ-1. Дифференциальная ионизационная камера, используемая в виде датчика, и эталон толщины помещают над лентой линолеума. При получении сигнала об отклонении толщины листа от заданного размера включается промежуточное устройство, которое обеспечивает перемещение каландрирующего вала в сторону увеличения или уменьшения зазора между валами. Это обеспечивает равномерность толщины слоя линолеумной массы, наносимой на джутовую ленту.

Применение радиоактивных толщиномеров экономически выгодно.

1.6.2 Расходомеры и дозиметры

В производстве строительных материалов широко используются разнообразные сыпучие вещества. Вещества эти различны по составу и физико-химическим свойствам — влажности, температуре, степени дисперсности и пр. Весьма важен на заводах контроль уровня различных сыпучих материалов, что обеспечивается радиоактивными уровнемерами и приборами релейного действия.

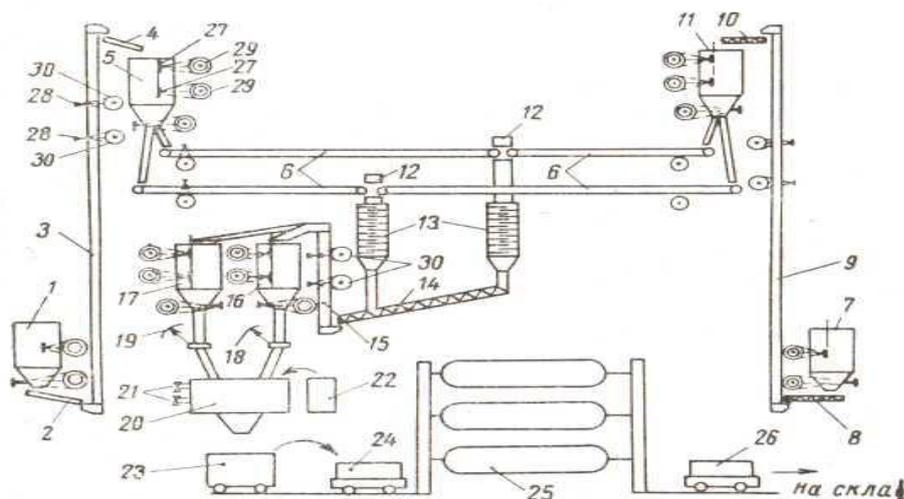


Рисунок 5 - Упрощенная схема автоматизации силикальцитного цеха

1 — приемный бункер песка; 2 — вибропитатель; 3 — элеватор песка; 4 — вибросито; 5 — питательный бункер песка; 6 — ленточные транспортеры; 7 — проемный бункер извести; 8, 10, 14 — шнековые транспортеры; 9 — элеватор извести; 11 — питательный бункер извести; 12 — магнитные сепараторы; 13 — дезинтеграторы; 15 — элеватор; 16 — бункер смеси; 17 — бункер извести; 18 — весы смеси; 19 — весы извести; 20 — растворомешалки; 21 — дозатор воды; 22 — пеномешалка; 23 — расходный бункер раствора; 24 — тележка; 25 — заправочные котлы; 26 — тележка; 27 — источник гамма-излучения; 28 — источник бета-излучения; 29 — радиоактивный датчик РД-14; 30 — радиоактивный датчик РД-6

На Таллиннском заводе стройматериалов «Мяннику», в цехе, выпускающем силикальцитные изделия для жилищного строительства, применены радиоактивные позиционные регуляторы уровня РПРУ-5 и блокирующие радиоактивные приборы БРП-1 [32]. Упрощенная технологическая схема автоматизированного силикальцитного цеха приведена на рисунке 5. Радиоактивными приборами контролируется уровень сыпучих тел в бункерах, на элеваторах для предупреждения аварий и на ленточных транспортерах для сигнализации о прекращении подачи известиили песка в дезинтеграторы. Количество песка и извести, поступающих в приемные бункера, контролируется при помощи ГИ-1 (гамма-излучателей) и других приборов.

Радиоактивные методы контроля и управления технологическими процессами применены также в схеме комплексной автоматизации щебеночного завода. Наибольшее значение в этом производстве имеет сигнализация уровня щебня в бункерах, осуществляемая при помощи радиоактивных приборов релейного действия [33]. Радиоактивные

уровнемеры или индикаторы уровня оказались надежными приборами для контроля степени заполнения бункеров рудой на асбестообогажительных фабриках в г. Асбесте Свердловской области [34]. Попытки использовать контактное нажимное устройство не увенчались успехом. Радиоактивный индикатор уровня РИУ-1 был установлен таким образом, что он срабатывал только при значительном количестве руды, перекрывающей пучок гамма-лучей. При этом отдельные куски руды, падающие в бункер, не вызывали остановки транспортеров. В конце 1960 г. автоматизация питания путем установки радиоактивных индикаторов уровня осуществлена на ряде асбестообогажительных фабрик.

Промышленность выпускает ряд радиоактивных уровнемеров и индикаторов уровней, которые дают возможность дистанционно измерять высоту уровня (УР-6А), сигнализировать об изменении заданного уровня (РИУ-1), автоматизировать и регулировать уровень в закрытых сосудах (РУР-1 и более совершенный РУР-3). Все эти приборы работают без контакта со средой и позволяют осуществлять контроль на любых жидких или твердых веществах, обладающих агрессивным действием или находящихся в нагретом или холодном состоянии. Перспективность и надежность уровнемеров изучались М. А. Векслером [35].

Большое значение в промышленности строительных материалов имеет дозирование количеств жидких и твердых (сыпучих) веществ. Радиоактивные расходомеры можно условно подразделить на объемные, поточные и весовые бесконтактные приборы. Гамма-пульпомер, разработанный более 10 лет тому назад Е. Г. Кардашем, может быть снабжен интегрирующей приставкой. Тогда этот прибор из регистрирующего превращается в измерительный, т. е. показывает количество твердой фазы в пульпе, прошедшей по данному трубопроводу в единицу времени. Таким же образом можно создать радиоактивный счетчик для замера протекших жидкостей. Например, Институтом физики Академии наук Латвийской ССР и СКВ завода «Автоэлектроприбор» разработан расходомер, снабженный блоком интегрирования для мазутного топлива, подаваемого на отопление стекловаренных печей [29].

В качестве «объемного» расходомера можно использовать любой указатель (индикатор) уровня, связанный с приставкой, регистрирующей количество заполнений (опорожнений) данного сосуда или бункера.

Весьма перспективен принцип бесконтактных измерителей веса, положенный в основу прибора БИВ, разработанного в Центральном научно-исследовательском институте хлопчатобумажной промышленности — ЦНИХБе.

1.6.3 Бесконтактные измерители веса

Применение прибора БИВ на толе-рубкойдных заводах [34] позволяет осуществлять непрерывный автоматический контроль за весом

движущегося полотна картона непосредственно после выхода из картоноделательной машины. Средняя ошибка определения веса 1 м² материала прибором БИВ не превышает 3%. Стандартный метод предусматривает определение веса 2—3 раза в смену на образцах 10×10 см, причем эти данные распространяются на десятки тысяч квадратных метров продукции. Ясно, что непрерывное бесконтактное взвешивание дает более ценные результаты для производства и позволяет в будущем автоматизировать работу машины.

Можно оборудовать циферблат обычных дозирующих весов бесконтактными радиоактивными датчиками. Для этого источник бета-излучения БИ-3 в виде тонкой металлической проволоки закрепляют на указательной стрелке, а против нулевого и контрольного делений шкалы устанавливают датчики типа РД-6, связанные с электронно-релейным блоком УРАП-ЗД. Такая схема применена для автоматизации развешивания и пневмотранспорта сыпучих материалов [31].

Области использования проникающих излучений для контроля, регулирования и автоматизации производства строительных материалов весьма разнообразны. В этой главе приведено еще несколько примеров использования радиоактивных излучений.

Для учета штучной продукции целесообразно использование радиоактивных счетчиков, например типа РСП-11. Счетчик этого типа легко регистрирует штучную продукцию, даже если происходит прерывание излучения в течение 0,05—0,08 сек.

Радиоактивная бесконтактная автоблокировка при помощи различных приборов, например БРП-2, может быть использована в разных случаях, в том числе для блокировки работы грузовых и пассажирских подъемников и т. п.

Определение относительного веса (количества) пропитки при производстве рубероида, толя, пергамина и подобных им материалов осуществляется двумя бесконтактными измерителями веса типа БИВ, один из которых регистрирует вес картона, второй — вес пергамина. Показания приборов подаются на электронный потенциометр (типа ЭПД-12), где производится непрерывная запись относительного веса битума в пергамене.

Большое значение имеет радиоактивный контролер геометрии листовых материалов, например, стекла [29], линолеума [31] и других материалов.

1.70 радиационной химии

Известно, что с появлением мощных источников проникающих излучений получила развитие новая область физической химии, а именно, — радиационная химия. Предметом изучения радиационной химии

являются процессы взаимодействия излучений большой интенсивности с веществом с точки зрения протекания химических реакций.

Необходимой стадией любой химической реакции является процесс активации молекул, который может быть сведен к переводу молекул в возбужденное состояние, т. е. в состояние с большим запасом энергии. Эта энергия обычно сообщается молекулам путем подвода к ним тепла, но она может быть доставлена также действием различных типов проникающих излучений. Вступать в химические реакции будут все молекулы, которые обладают избыточной энергией при данной температуре. Количество потребляемой энергии в разных процессах различно, поэтому все химические процессы в радиационной химии удобно разделить на цепные и нецепные.

Для цепных химических процессов характерно то, что относительно небольшие количества энергии («поджог») вызывают значительный эффект. К цепным процессам относят полимеризацию, окисление, галлоидирование и т. п.

Процессы радиационной полимеризации [36] протекают по свободно-радикальному цепному механизму. Скорость процесса полимеризации мономеров под воздействием радиации зависит также от состава смеси. Например, инициирование гамма-лучами особенно успешно идет в присутствии четыреххлористого углерода, когда так же, как и при соответствующих фотопроцессах, имеет место реакция $CCl_4^* \rightarrow CCl_3^* + CCl_3$.

При действии радиоактивных излучений на индивидуальные ненасыщенные соединения (мономеры) возникают триплетные состояния, характерные для аналогичных фотопроцессов. Однако выход свободных радикалов при гамма-облучении мало зависит от строения мономеров. При облучении алифатических углеводородов выход радикалов зависит от их строения и в среднем лежит в пределах 6,5—7,8 радикалов/100 эв. Простые эфиры, кетоны, спирты дают, по разным данным, до 22—24 радикалов/100 эв поглощенной энергии.

Весьма эффективно проходит радиационная полимеризация этилена, стирола и тому подобных мономеров. Изучение этого процесса уже давно перешагнуло за рамки лабораторий. Большое значение имеет использование проникающих излучений для «прививки» к молекулярным цепям полимера определенного строения цепей полимеров другого химического состава и строения.

Таким образом, проникающие излучения при относительно малых затратах энергии вызывают принципиальные изменения свойств полимеров в нужном направлении, очень трудно осуществляемом обычным химическим путем.

Большой интерес представляют также энергоемкие процессы, радиационно-химический выход которых составляет 1—10 молекул/100

эв. Они должны в перспективе явиться основными потребителями атомной энергии.

Контрольные вопросы

1. Что использовалось в начале для просвечивания материалов?
2. Какую энергию даёт мезоторий-радиевая смесь?
3. Какие изотопы для радиографии имеют наибольшее значение?
4. Какой жесткости используют изотопы в практике дефектоскопии?
5. Для каких целей используют нейтронные источники?
6. Возможные области применения проникающих излучений в производстве строительных материалов и на чем основано их применение?
7. Сколько известно в настоящее время взаимодействий гамма-лучей с веществом?
8. Чем объяснить исчезновение фотона в процессе истинного поглощения?
9. Что происходит, когда фотон сталкивается с сильно связанным внутренним электроном тяжелого атома?
10. Какой физический смысл имеет линейный коэффициент ослабления μ ?
11. Какой недостаток имеет классический метод определения физико-механических свойств материала при испытании образцов разрушающимися методами?
12. Что дает контроль промышленных изделий гамма-лучами?
13. Какой радиоактивный изотоп применяется для просвечивания бетонных массивов толщиной до 1 м?
14. Какие преимущества имеют сцинтилляционные счетчики по чувствительности по сравнению с другими средствами регистрации?
15. Что дает гаммаграфирование железобетонных конструкций и, какой источник гамма-излучения применяется для этих целей?
16. На чем основаны электрофизические методы определения влажности вещества?
17. Каким прибором определяют влажность материалов?
18. Какие изотопы применяются для поглощения бета-лучей для автоматического определения влажности непрерывно тонких листовых материалов?
19. Что является источниками нейтронов в приборах для определения влажности?
20. В каких случаях для определения влажности материалов нельзя применять нейтронные влагомеры?

Глава 2. Методы электронной микроскопии

Электронную микроскопию как метод исследования применяют около 50 лет. Многие научные открытия связаны с применением электронного микроскопа в области биологических наук и науки о металлах, где метод электронной микроскопии прочно вошел в практику исследовательских лабораторий. В области строительных материалов электронный микроскоп начал применяться сравнительно недавно.

Современные электронные микроскопы дают возможность видеть частицы размером до $15 \cdot 10^{-8}$, а в отдельных случаях и до $8 \cdot 10^{-8}$ доли сантиметра. Известно, что большая часть строительных материалов состоит из частиц субмикроскопических размеров. Сырье, полупродукты и готовая продукция строительных материалов имеют коллоидный характер и обнаруживают кристаллизацию в зачаточном состоянии, что также затрудняет исследование их в поляризационном микроскопе. Известно, например, что процессы гидратации вяжущих, полимеризации смол, начала муллитизации каолинового черепка и т. д. возможно наблюдать лишь при помощи электронного микроскопа. То же относится к краскам, глазурям и раскристаллизованным стеклам. Что же касается исследования характера структуры поверхностей стекол, глазурей, полимерных материалов и пленок, то при помощи светового микроскопа исследовать их вообще не представляется возможным.

Структурный анализ кристаллической решетки мельчайших минеральных, полимер-минеральных и полимерных композиций строительных материалов в настоящее время производится при помощи рентгена, электронографии, а также ряда косвенных методов: определения молекулярных весов и йодных чисел (для полимеров), объемного и удельного весов, пористости, химического и фазового состава и пр. Однако исследования последних лет показали, что, помимо состава, на прочность строительных материалов значительно влияет также и его структура, т. е. взаиморасположение фаз (аморфная фаза — кристаллическая фаза — воздух) в пространстве. Грубую структуру строительных материалов, определяемую взаиморасположением зерен наполнителя, крупных пор, трещин или общим расположением полимерной связки, стекла или цементного клея, получают при помощи световых микроскопов. Однако известно, что прочность строительных материалов в значительной мере зависит от субмикроскопической структуры самой связки: расположения глобул и цепочек полимеров, субмикроскопической пористости, зачаточной кристаллизации, возникающей в стекле и цементном клее, или кристаллизации на контакте зерен наполнителя с вяжущим, а также промежуточных коллоидных структур строительных материалов.

Таким образом, в исследовании строительных материалов есть целый ряд областей, требующих применения больших увеличений и методов, позволяющих получать такие увеличения. Таким методом в настоящее время является метод электронной микроскопии, дающий возможность увидеть как форму и взаимосвязь мельчайших частиц, так и характер поверхностей, имеющих субмикроскопический рельеф.

2.1 Физические основы метода

Оптический микроскоп, изобретенный более 300 лет тому назад, позволяет обнаружить частицы, имеющие размеры не менее 0,2 мк. Минимальные размеры видимых частиц определяются разрешающей силой прибора и ограничиваются явлением дифракции.

Если на пути света встречается какое-либо препятствие, размеры которого соизмеримы с длиной световой волны, то свет огибает это препятствие без заметного искажения фронта волны. В результате такое препятствие обнаружить не удастся.

Дифракционная теория получения изображения в микроскопе была дана Аббе. Согласно этой теории, минимальное разрешаемое расстояние

$$d = \frac{0.61\lambda_0}{A} \quad (5)$$

где λ_0 —длина световой волны;

$A = n \sin u$ — числовая апертура системы;

здесь n — показатель преломления среды;

$2u$ — угол при вершине конуса лучей, исходящих из точечного объекта и участвующих в создании изображения.

Для видимого света минимальное разрешаемое расстояние выражается величиной порядка 0,2 мк, однако рассмотреть такие мелкие детали практически почти невозможно.

Как следует из формулы (5), уменьшить величину наименьшего разрешаемого расстояния можно либо за счет повышения числовой апертуры, либо за счет применения более коротких волн. В связи с тем что числовая апертура не может быть значительно повышена, остается лишь один путь для существенного улучшения разрешения, а именно, применение более коротких волн. При этом необходимо использовать такие лучи, для которых возможно изготовить соответствующую оптику, обладающую достаточно высоким показателем преломления. Так, например, применение рентгеновых лучей, более коротких, чем световые волны, не может быть осуществлено именно из-за этого ограничения. Высокая проникающая способность рентгеновых лучей делает невозможным изготовление для них необходимых фокусирующих линз.

Вопрос, казавшийся долгое время неразрешимым, нашел все же свое решение в применении вместо световых волн пучка электронов, что и привело к созданию нового прибора — электронного микроскопа.

Как известно, электрон обладает не только корпускулярными, но и волновыми свойствами. Движение его, как и любой другой частицы, может быть описано волновым процессом. Длина волны определяется соотношением де-Бройля:

$$\lambda = \frac{h}{mv}, \quad (6)$$

где h —постоянная Планка, равная $6,62 \cdot 10^{-27}$ эрг·сек;

m — масса электрона, равная $0,9 \cdot 10^{-27}$ г;

v — скорость электрона.

Таким образом, длина волны обратно пропорциональна массе и скорости частицы.

Скорость электронов определяется ускоряющим напряжением и измеряется в вольтах. Электронам, имеющим скорость 50 000 в, соответствует длина волны $5,4 \cdot 10^{-6}$ мк ($0,0000054$), т. е. на пять порядков меньше, чем длина волны средней части видимого спектра.

Ввиду того что длина волны с увеличением скорости уменьшается, а минимальное разрешаемое расстояние обратно пропорционально длине волны, можно получить огромную разрешающую способность, прикладывая между анодом и катодом еще более высокие напряжения. Однако на практике разрешающая способность электронного микроскопа значительно меньше, чем это следует из расчета по формуле (5).

Разрешающая способность электронного микроскопа определяется в первую очередь хроматической и сферической абберацией линз, особенно объективной линзы, устранить которую принципиально невозможно [1].

Хроматическая абберация вызывается различной скоростью электронов и обуславливается следующими причинами:

а) электроны покидают катод с различными скоростями;

б) сказывается недостаточная стабильность питания;

в) скорость электронов изменяется в результате торможения, которое они испытывают при взаимодействии с объектом.

Значение хроматической абберации может быть сведено к минимуму обеспечением стабилизации питания и применением объектов малой толщины. Избежать же ограничения разрешающей способности, налагаемого сферической абберацией, не удастся. Объясняется это следующим. Известно, что для уменьшения сферической абберации необходимо использовать возможно более тонкие пучки, для чего следует уменьшить апертурную диафрагму. Однако это уменьшение целесообразно лишь до! определенного предела, так как при очень малых диафрагмах на качестве изображения начинает сказываться дифракция электронов.

Имеется некоторое оптимальное значение апертурного угла $\lambda_{\text{опт}}$, при котором достигается максимальная разрешающая сила объектива.

Теоретические расчеты показывают, что при ускоряющем напряжении 50 000 в и фокусном расстоянии 1 мм $\lambda_{\text{опт}}$ составляет $0,6^\circ$ и минимальное разрешаемое расстояние 4 А. Однако конструкция современного электронного микроскопа еще несовершенна, и наивысшая разрешающая способность электронного микроскопа равна 0,001—0,0008 мк, что ниже возможного предела, но уже и сейчас намного превосходит разрешающую способность светового микроскопа и позволяет получить полезные увеличения до 200 тыс. раз.

Принцип работы электронного микроскопа базируется на свойстве электрических и магнитных полей, обладающих осевой симметрией, фокусировать электроны. При этом для фокусирования можно применять либо электрические, либо магнитные поля, либо и те, и другие вместе.

Наиболее широкое распространение получили электронные микроскопы с магнитными фокусирующими линзами.

Для создания магнитного фокусирующего поля пользуются многослойной цилиндрической катушкой, по которой пропускают постоянный ток. Для того чтобы усилить магнитное поле на оси катушки и сконцентрировать поле на небольшом участке оси катушку экранируют, т. е. заключают в железный кожух с кольцевым зазором на внутренней стороне.

Магнитный электронный микроскоп, подробно описанный в литературе [2—4], устроен следующим образом (рисунок 6, а и б).

Катод К, выполненный в виде вольфрамовой проволоочки, при накаливании начинает испускать электроны. Под влиянием приложенной разности потенциалов между катодом К и анодом А (порядка нескольких десятков киловольт) электроны приобретают значительную скорость и проходят сквозь отверстие в аноде, образуя пучок быстро летящих электронов.

При помощи магнитной линзы K_n пучок электронов концентрируется на объекте, помещенном в плоскости О.

Устройство, служащее для получения пучка быстрых электронов, носит название электронной пушки (или электронного прожектора). Линзу, служащую для концентрации пучка электронов, называют конденсорной линзой, или конденсором.

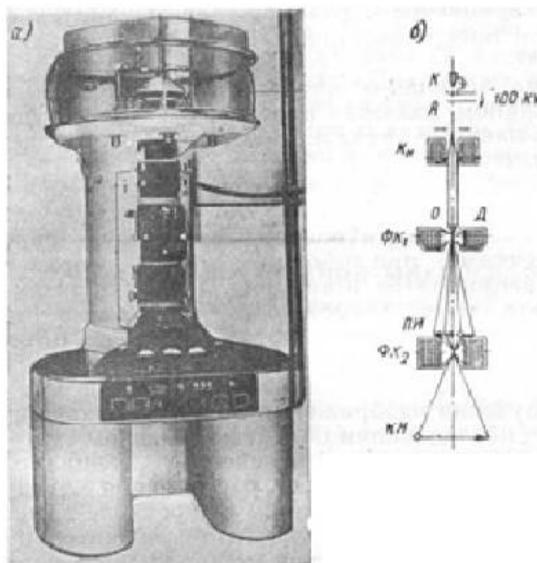


Рисунок 6 - Электронный микроскоп УЭМ-100
a – общий вид; *б* – оптический вид

Электроны, прошедшие сквозь объект, фокусируются при помощи магнитной линзы ΦK_1 , схожей по своей конструкции с конденсорной линзой, но имеющей значительно меньшее фокусное расстояние. Фокусное расстояние можно изменить, применяя полюсные наконечники, концентрирующие магнитное поле внутри катушки. Внутри полюсных наконечников помещена апертурная диафрагма с очень маленьким отверстием. Назначение диафрагмы — уменьшить диаметр пучка проходящих электронов, отчего уменьшаются искажения изображения и увеличивается контрастность.

Линза ΦK_1 создает в плоскости *ПИ* увеличенное изображение объекта. Чтобы сделать электронное изображение видимым, его необходимо превратить в световое. Для этого в плоскости изображения помещают экран, покрытый специальным флюоресцирующим веществом — люминофором, обладающим свойством светиться под влиянием ударов электронов. В плоскости *ПИ* устанавливают промежуточный флюоресцирующий экран и изображение, полученное на этом экране, называют промежуточным. В центре промежуточного экрана имеется отверстие. Часть электронного изображения проходит сквозь это отверстие. При помощи второй фокусирующей линзы ΦK_2 в плоскости *КИ* получается увеличенное изображение прошедшей части промежуточного изображения.

Общее увеличение равно произведению увеличений, даваемых первой и второй линзой. Если первая линза дает увеличение в 150 раз и вторая в 200 раз, то общее увеличение составляет 30 000 раз.

В плоскости конечного изображения находится флюоресцирующий экран, превращающий электронное изображение в световое.

Вся система, начиная от катода и кончая конечным флюоресцирующим экраном, включая и фокусирующие катушки, должна находиться в вакууме, величина которого составляет $1 \cdot 10^{-4} — 5 \cdot 10^{-5}$ мм рт. ст.

Для фотографирования изображения под флюоресцирующим экраном помещают обычную фотографическую пластинку в кассете. Фотокамера электронного микроскопа снабжена специальными ручками, при помощи которых шторка кассеты открывается и закрывается в вакууме. Таким образом, электронный микроскоп дает возможность не только производить визуальные наблюдения, но и фотографировать объект.

Оптическая схема электронного микроскопа аналогична схеме обычного микроскопа, однако это подобие чисто внешнее. Механизм получения изображения в обоих случаях существенно различен. При исследовании объекта в обычном световом микроскопе изображение получают вследствие неодинакового поглощения, а также отражения и рассеивания лучей разными участками объекта. В электронном микроскопе заметное поглощение объектом электронов, обладающих значительной энергией, совершенно недопустимо, так как может вызвать перегрев и разрушение образца. Электронномикроскопический объект должен быть прозрачен для электронов. Быстро летящие электроны, проходя через объект, в результате взаимодействия с атомами вещества рассеиваются. Величина угла рассеивания возрастает с увеличением плотности и толщины объекта. В получении изображения существенную роль играет апертурная диафрагма объективной линзы, которая пропускает только узкий пучок электронов, отклоненных в пределах очень малых углов. Электроны, отклоненные на большие углы, пройти через диафрагму не могут и в создании увеличенного изображения объекта не участвуют.

Различная толщина и плотность отдельных участков объекта вызывают соответственно большее или меньшее рассеивание электронов. Электроны, проходящие сквозь более тонкие и менее плотные участки объекта, рассеиваются слабее, в результате чего сквозь апертурную диафрагму их проходит больше и, так как интенсивность свечения экрана определяется количеством бомбардирующих его электронов, соответствующий участок изображения объекта оказывается более ярким. Участки объекта, обладающие более высокой плотностью или толщиной, сильнее рассеивают электроны. Следовательно, электронов, соответствующих этим участкам, через диафрагму проходит меньше, и, таким образом, изображение на экране оказывается менее освещенным. Это и определяет возможность получения изображения и создания контрастности.

Специфические условия просмотра объектов под электронным микроскопом и особенности формирования изображения ставят ряд требований, которым должны удовлетворять препараты, пригодные для

исследования. Препараты должны быть прозрачными для электронов, не заряжаться и не ионизироваться в электронном луче, не разрушаться в вакууме. Поэтому приготовление образцов, отвечающих всем поставленным условиям и дающих хорошую воспроизводимость результатов, является одной из наиболее сложных операций и требует индивидуального подхода для каждого исследуемого объекта.

2.2 Развитие электронной микроскопии

Первый макет электронного микроскопа был создан в 1932 г. и описан Кноллем и Руска [5]. В настоящее время электронную микроскопию широко применяют в различных областях науки и техники — металлургии, коллоидной химии, биологии, химии полимеров и т. п. Это стало возможным благодаря тем огромным успехам, которые были достигнуты за прошедшие годы как в самой электронномикроскопической технике, так и в технике препарирования.

В настоящее время имеется целый ряд конструкций электронных микроскопов, различных по принципу действия и характеру тех исследований, которые могут быть проведены при их помощи. Подробный обзор советских и зарубежных электронных микроскопов приведен в литературе [4, 6—10].

По характеру производимых исследований различают три основных типа электронных микроскопов. К первому типу относятся так называемые просвечивающие микроскопы, позволяющие получать изображение объекта в проходящем потоке электронов. Как отмечалось выше, в проходящем луче можно исследовать лишь очень тонкие, прозрачные для электронов объекты.

Вторая группа приборов объединяет микроскопы, предназначенные для излучения достаточно массивных твердых тел.

Сюда относятся:

а) отражательные электронные микроскопы, позволяющие исследовать объект в отраженном потоке электронов;

б) эмиссионные микроскопы, пригодные для исследования объектов, эмиттирующих электроны;

в) растровые микроскопы, дающие при помощи зонда развертку рельефа объекта по точкам, аналогично тому, как это имеет место в телевизоре.

К третьей группе микроскопов относятся теневые микроскопы, дающие теневое увеличенное изображение в электронных или рентгеновских лучах.

Наиболее широкое распространение получили электронные микроскопы просвечивающего типа. Конструкция некоторых моделей этих микроскопов достаточно совершенна по сравнению с остальными типами

приборов и позволяет получать разрешение до 8—10А, а в отдельных случаях даже выше.

В зависимости от разрешающей способности электронные микроскопы могут быть разделены на три класса. К первому классу принадлежат приборы с паспортным разрешением 10—15 А. Из электронных микроскопов, выпускаемых в Советском Союзе, сюда относятся серийный микроскоп марки УЭМБ-100 и подготовленный к выпуску УЭМВ-100. Второй класс объединяет приборы с разрешением 20—30 А° (в СССР серийно выпускается ЭМ-5), а приборы третьего класса имеют разрешение 50—150 А. К этому классу относится наиболее широко распространенный у нас прибор УЭМ-100.

Совершенствование конструкций новых моделей электронных микроскопов характеризуется следующей тенденцией:

а) микроскопы снабжают бронированными вводами, что позволяет устранить вредное влияние атмосферных воздействий на работу прибора, а также избежать установки громоздких защитных колпаков и ванн. Кроме того, использование бронированных вводов значительно увеличивает безопасность работы;

б) увеличивают число линз, что позволяет улучшить оптику микроскопа, добиться повышения разрешающей способности, а также дает ряд других преимуществ.

Ниже приведена характеристика наиболее часто применяемых дополнительных линз.

Двойной конденсор. С его помощью удается добиться получения строго параллельного узкого пучка электронов и сильно уменьшить зону облучения объекта (например, в японском микроскопе JEM-6C — до 2 мк). В результате температура нагрева образца при исследованиях понижается от нескольких сот до нескольких десятков градусов.

Промежуточная линза, располагаемая между объективной и проекционной линзами. Она имеется во всех микроскопах первого, а частично и второго классов и дает возможность при сравнительно небольших размерах колонны значительно расширить диапазон увеличений, которые могут изменяться непрерывно, а также иметь неизменное поле изображения во весь конечный экран. Кроме того, промежуточная линза позволяет получить дифракционную картину с отдельного, заранее выбранного участка образца, т. е. дает возможность осуществить электронную микродифракцию [4].

Стигматор. Он служит для подавления приосевого астигматизма, сильно ограничивающего разрешающую способность электронных микроскопов [11], и представляет собой слабую цилиндрическую линзу, оптической силой и ориентацией которой можно управлять.

Современные электронные микроскопы являются сложными приборами, позволяющими производить разнообразные исследования.

Особенно сложна конструкция микроскопов первого класса, что связано с введением в них различного рода приспособлений и усовершенствований, либо улучшающих качество изображения, либо повышающих универсальность прибора.

Очень большое внимание уделяется стабильности высокого напряжения и тока, питающего линзы, так как недостаточная стабильность сильно сказывается на качестве изображения. Наряду с улучшением характеристик применяемых стабилизаторов, необходимо устранять и те нестабильности, которые возникают за счет нагревания обмотки линз при прохождении по ним тока. Так, в последней марке японского микроскопа JEM-6C [12] предусмотрено водяное охлаждение объективной линзы, что позволяет свести к минимуму неблагоприятное влияние нагрева обмотки этой линзы.

На некоторых микроскопах, например советском УЭМВ-100 [П], устанавливаются специальные корректоры фокусировки, представляющие собой две пары катушек, расположенных вне вакуумного пространства одна над другой. При помощи корректора фокусировки увеличивается апертура осветительной системы и уменьшается глубина фокуса, что позволяет добиться при фотографировании достаточно точной фокусировки и дает возможность более полно использовать высокую разрешающую способность прибора.

В электронных микроскопах ведется борьба с загрязнениями объекта, возникающими в результате крекинга под влиянием электронного пучка паров углеводородов, всегда присутствующих в небольших количествах в колонне прибора. Крекинг приводит к образованию на объекте пленки углерода и уменьшает получаемое разрешение, что особенно существенно при работе с приборами первого класса. Для ослабления этого явления необходимо понизить давление паров углеводородов вблизи объекта [13]. Поэтому наряду с ловушками масляных паров, располагаемыми около насосов и охлаждаемыми проточной водой или жидким азотом, в наиболее совершенных электронных микроскопах производится дополнительное охлаждение камеры объекта, температура которой может быть понижена до -150° .

Большое значение придается надежности и удобству проведения стереоскопических исследований объекта, позволяющих составить правильное представление о его рельефе. Для этой цели предусматривается возможность наклона объекта в различных микроскопах в пределах от ± 3 до $\pm 10^{\circ}$, что позволяет получать стереоскопические пары снимков, а в микроскопе УЭМВ-100 разработан специальный патрончик для осуществления стереонаклона.

Многие электронные микроскопы просвечивающего типа снабжаются переходниками, наклоняющими ось осветительной системы относительно

оптической оси микроскопа и позволяющими производить исследования в отраженном пучке.

Конструкции отдельных электронных микроскопов предусматривают возможность непрерывного изучения тех изменений, которые происходят в образцах при их замораживании и нагревании до высоких температур. Например, японские микроскопы JEM-6С для этой цели снабжены специальными приспособлениями, позволяющими производить охлаждение препарата до температуры жидкого азота и нагревание до 1000°C без извлечения его из колонны микроскопа.

Долгое время считалось, что для проведения электронномикроскопического исследования объект необходимо поместить в вакуум. Однако в последние годы разработаны конструкции газовых камер, дающих возможность проводить исследование объектов при наличии газовой среды. Так, разработанная в Советском Союзе газовая камера [14, 15] позволяет проводить исследования объекта, находящегося в атмосфере газа при давлении до 700 мм рт. ст. Разрешение при этом составляет около 100 \AA .

Наряду с приборами, работающими при обычных ускоряющих напряжениях ($50\text{—}100\text{ кВ}$), характерным для развития электронной микроскопии является также создание высоковольтных и низковольтных приборов. Оба эти направления имеют свои достоинства и в известных условиях представляют определенный интерес. Так, низковольтные микроскопы с напряжением $6\text{—}10\text{ кВ}$ дают возможность значительно увеличить контрастность изображения. Более широкое распространение получают высоковольтные микроскопы с ускоряющим напряжением до $1\text{—}1,5\text{ МВ}$. Эти микроскопы обладают большим запасом яркости электронного луча и значительно более высокой проникающей способностью электронов, благодаря чему объект, может выдержать большие плотности тока пучка. Этим же обусловлена возможность исследования на высоковольтных электронных микроскопах сравнительно плотных и недостаточно теплостойких объектов.

Созданный в СССР 400-кВ электронный микроскоп [16] позволяет исследовать образцы железа толщиной до $0,1\text{ мк}$, большинства минералов—до 1 мк , алюминия —до 2 мк , а биологические объекты — толщиной до нескольких микрон. Повышение проникающей способности электронов создало предпосылки для исследования объектов в тонком слое воздуха при атмосферном давлении. Кроме того, для высоковольтных микроскопов характерно повышение селективности микродифракции. Так, на 400-кВ микроскопе можно получить микродифракцию с участков объекта, имеющих размеры в поперечнике, составляющие сотые доли микрона.

Суммируя сказанное о состоянии электронной микроскопии, следует констатировать быстрое развитие электронной микроскопии,

совершенствование конструкций электронных микроскопов и создание универсальных приборов, которые находят все более широкое применение для исследования субмикроструктуры различных, в том числе и строительных, материалов.

2.3 Техника метода

2.3.1 Подготовка препарата

Как уже отмечалось, препарат, пригодный для просмотра под электронным микроскопом, должен быть прозрачен для электронов, не заряжаться и не ионизироваться в электронном пучке, а также не разрушаться под действием электронов и вакуума.

В зависимости от скорости электронов и свойств материала толщина препарата, прозрачного для электронов, колеблется от 0,01 *мк* для достаточно плотных объектов при ускоряющем напряжении 50—100 *кв* до нескольких микрон для биологических объектов при ускоряющем напряжении 400 *кв*.

Для внесения в микроскоп объект помещается на диафрагму, представляющую собой круглую металлическую пластинку диаметром 2 или 3 мм, в центре которой имеется отверстие диаметром 0,1—0,2 мм, или на тонкую металлическую сетку. Удобнее пользоваться не диафрагмами, а сетками, так как в этом случае просматриваемая площадь значительно увеличивается. Просвет между проволоками сетки для нанесения объекта не должен превышать 0,1 мм. Обычно применяют плетеную медную сетку с 10 000 *отв/см²*. Из этой сетки специальными пробойниками вырубают кружки необходимого диаметра, которые и устанавливают в патрончике объектодержателя в камеру микроскопа.

Вопрос подготовки препаратов, пригодных для изучения в электронном микроскопе, является весьма сложным и должен решаться индивидуально для каждого исследуемого материала. В настоящее время известно чрезвычайно много методов электронномикроскопического препарирования [2, 3, 17—22], однако все они могут быть принципиально разделены на несколько основных видов в зависимости от физического состояния исследуемых объектов.

В электронной микроскопии различают прямые и косвенные методы исследования объектов.

К прямым методам исследования относятся те методы, при которых изучаемый объект помещается внутрь колонны микроскопа. Прямые методы исследования применимы в основном для дисперсных объектов и тонких пленок, т. е. в тех случаях, когда объекты могут быть получены в виде мелких образований или тонких слоев (пыль, дымы, волокна, порошки, эмульсии, затвердевшие растворы полимеров и т. п.).

Существуют различные способы препарирования дисперсных объектов, а именно:

- 1) нанесение исследуемого материала на подложку, т. е. тонкую пленку, укрепляемую на металлической сетке с $10\,000\text{ отв/см}^2$;
- 2) включение исследуемого объекта в поддерживающую пленку;
- 3) укрепление объектов, имеющих волокнистую структуру, непосредственно на сетке или на краях диафрагмы;
- 4) укрепление частиц на сетках, образованных волокнистыми частицами.

2.3.2 Подготовка подложек

В качестве подложки для электронномикроскопических исследований используют тонкие пленки. Пленка должна быть прозрачной для электронов, достаточно прочной и не иметь заметной при применяемом увеличении собственной структуры.

Обычно подложками служат пленки, изготовленные из коллодия, цапон-лака, формвара и других органических лаков, а также металлические, кварцевые, угольные и оксидные пленки. Возможность получения угольных, кварцевых и металлических пленок базируется на том, что при нагревании в вакууме эти материалы начинают распыляться. В результате от нагретого материала во все стороны прямолинейно, наподобие лучей, летят атомы и молекулы вещества, которые конденсируются на всех находящихся на пути потока предметах. Поэтому, если на некотором расстоянии от нагревателя расположить какую-либо поверхность, она покроется слоем испаряемого материала.

Таким образом, для приготовления угольных, металлических и кварцевых пленок необходима специальная вакуумная установка.

Нашей промышленностью выпускаются установки для вакуумного распыления — УВР и ВУП [23], дающие разряжение до $1 \cdot 10^{-4}\text{ мм рт. ст.}$ и позволяющие производить все основные работы по электронномикроскопическому препарированию, требующие вакуума.

Лаковые пленки. Эти пленки наиболее просты в изготовлении, так как не требуют никакой специальной аппаратуры. Большой частью их готовят из 1,5%-ного раствора коллодия или нитроклетчатки в амилацетате. Для нанесения подложки на сетку последнюю помещают на металлическую пластинку с отверстиями, установленную в широкой кювете. В дне кюветы имеется сливное отверстие с краном. В кювету наливается дистиллированная вода так, чтобы сетка была покрыта примерно на 1 см.

Чтобы пленка не загрязнялась, поверхность воды следует тщательно очищать при помощи парафинированной стеклянной палочки. После того как поверхность воды успокоится, на нее осторожно наносят каплю лака. Благодаря различию поверхностных энергий воды и лака капля сразу же

растекается по поверхности тонкой пленкой, которая через несколько минут высыхает (из нее испаряется амилацетат). После этого воду осторожно спускают через сливное отверстие в дне кюветы, и пленка, оседая, плотно покрывает сетку. Можно также вылавливать пленку на сетку непосредственно из кюветы, осторожно срезая излишки пленки, выступающие за пределы сетки, иглой. В обоих случаях сетку вместе с пленкой просушивают на фильтровальной бумаге.

Толщина коллодиевой пленки зависит от размера капли и при условии равномерного распределения массы коллодия, содержащегося в капле, по всей поверхности кюветы может быть рассчитана [22] по формуле

$$X = \frac{V_k P}{78.5 \rho D^2} (7)$$

где X — толщина пленки;

V_k — объем капли;

P — вес коллодия в 100 см^3 раствора;

ρ — удельный вес коллодия;

D — диаметр кюветы.

Обычно толщина пленки не должна превышать $2 \cdot 10^{-5} — 3 \cdot 10^{-4} \text{ мм}$. Для 1,5%-ного лака такая пленка получается при объеме капли, равном примерно $0,05 \text{ см}^3$.

Угольные пленки. Эти пленки могут быть получены двумя методами: либо в результате разложения паров некоторых углеводородов в газовом разряде, либо путем термического испарения угля в вакууме. На практике чаще применяют второй метод, являющийся более простым и достаточно надежным [24].

Испарение угля в вакууме производится путем пропускания переменного тока силой 20—50 а через соприкасающиеся заточенные концы спектрально чистых угольных стержней диаметром 8—9 мм. Толщина угольной пленки должна лежать в пределах 50—200 А. Режим, необходимый для получения пленки требуемой толщины, подбирают экспериментально путем изменения силы тока, времени напыления и расстояния от места контакта углей до поверхности напыления.

Нами может быть рекомендована следующая методика приготовления угольных подложек. Напыление угля производится на тщательно отмытую от эмульсии рентгеновскую пленку. После напыления рентгеновскую пленку вместе с нанесенной на нее угольной подложкой опускают в чашку Петри, наполненную ацетоном. Рентгеновская пленка растворяется в ацетоне, а угольная подложка вылавливается на сетку. Для того чтобы при набухании в процессе растворения рентгеновской пленки не разрушалась угольная подложка, последняя может быть предварительно укреплена парафином, который затем легко растворяется в толуоле.

Напыление производится под углом 90° в течение 20 сек. при силе тока 30 а. Расстояние от центра напыления до поверхности объекта — 9—10 см.

Характерной особенностью угольных пленок является гидрофобность, что следует учитывать при использовании их в качестве подложек.

Титановые пленки. Титановые подложки готовят термическим распылением титана в вакууме порядка 10^{-4} мм рт. ст. Навеску титана (5 мг) помещают в свернутую из вольфрамовой проволоки коническую спиральку, через которую пропускают ток. Спираль разогревается до белого каления и титан испаряется. Значительные затруднения создает отделение титановой подложки от поверхности, на которую она напылялась. Поэтому наиболее целесообразно проводить напыление на кристалл поваренной соли. После опускания в воду напыленного кристалла соли он начинает растворяться, и пленка легко отделяется и всплывает на поверхность.

Большие трудности представляет сушка титановой пленки, выловленной из воды на сетку. Благодаря большому поверхностному натяжению воды и значительным усадкам при сушке титановая пленка не выдерживает напряжения между переплетом проволоки сетки и разрушается. Этот процесс можно наблюдать в биологический микроскоп при малых увеличениях.

Разрушение титановой пленки при сушке удается предотвратить двумя путями: препарированием на плоской сетке, не имеющей переплетающихся проволок, или дополнительной промывкой пленки в жидкости с более низким коэффициентом поверхностного натяжения. Обычно после извлечения из воды пленку промывают в смеси 50% этилового и 50% изоамилового спирта. Эти методы позволяют получить достаточно прочные титановые подложки при следующем режиме напыления: расстояние от проволоки до напыляемой поверхности — 9 см, сила тока — 20 а, время напыления — 20 сек.

Кварцевые пленки. Для получения бесструктурной кварцевой пленки можно пользоваться следующим методом: на хорошо отмытую от эмульсии рентгеновскую пленку в вакууме порядка $1 \cdot 10^{-4}$ мм рт. ст. напыляется кварц. Испарение кварца производится из вольфрамовой спирали с диаметром проволоки 0,5 мм, свернутой в виде конуса высотой 4—5 мм

Толщина кварцевой пленки должна составлять 100—200 А. До помещения в испаритель кварц следует тщательно смешать с 10—15%-ным коллодием. Перед испарением, происходящим при температуре 1700°C , кварц предварительно прогревают при более низкой температуре. Поэтому распыление ведется в два приема: при силе тока 10—12 а в течение 1 мин., а затем при силе тока 28—30 а в течение 30 сек. Расстояние от испарителя до напыляемой поверхности — 8 см. Полученную пленку

делят на квадраты со стороной 8 мм. Отслаивание кварцевой пленки осуществляется путем растворения основы из рентгеновской пленки в ацетоне. Во избежание разрыва кварцевой пленки при отслаивании необходимо предварительно укрепить ее парафином, который затем легко растворяется в толуоле.

Хорошие результаты могут быть получены при использовании вместо кварца закиси кремния, испарение которой происходит при более низких температурах (800—900° С).

Оксидные пленки. Оксидные подложки представляют собой бесструктурные пленки окиси алюминия и могут быть приготовлены электролитическим окислением совершенно гладкой поверхности алюминия [3,25]. Достаточно гладкая поверхность алюминия образуется в результате электролитической полировки или напыления в вакууме толстого слоя алюминия на предметное стекло.

При электролитическом окислении анодом служит алюминиевая пластинка, а катодом — уголь или свинец, в зависимости от вида электролита. Если в качестве электролита используют 2,5%-ный раствор борнокислого аммония, то катодом служит уголь. При этом, согласно литературным данным, напряжение на клеммах составляет 25—30 в и плотность тока $4,5 \text{ ма/см}^2$. В случае использования в качестве электролита смеси 12%-ного раствора двузамещенного фосфорнокислого натрия Na_2HPO_4 и 0,4 %-ной серной кислоты катодом является свинец, а необходимое напряжение составляет 20—40 в при плотности тока 20—30 ма/см^2 .

После тщательной промывки в дистиллированной воде оксидную пленку надсекают на небольшие квадратики и погружают для отделения в насыщенный раствор сулемы. Можно также отделить пленку путем растворения слоя алюминия в соляной кислоте.

Приготовленные одним из описанных выше способов пленки не обнаруживают собственной структуры и их используют в качестве «предметного стекла», на которое наносят объекты, подлежащие исследованию в электронном микроскопе.

Препарирование дисперсных объектов

Нанесение объекта на подложку. Самым простым способом нанесения дисперсных объектов на подложку является их непосредственное напыление, например путем раздувания или электризации частиц. Однако в этом случае большая часть вторичных агрегатов, возникающих в порошках в результате когезионных сил, остается практически неразрушенной. Поэтому чаще применяют другой способ препарирования порошковых проб, а именно, приготовление препаратов из суспензий в различных средах как минерального, так и органического происхождения. В этом случае капли суспензии при помощи пипетки или платиновой петельки наносят на подложку. Таким

образом наносят на подложку и эмульсии. Химическая природа объекта и растворителя в значительной мере определяет выбор подложки, так как вполне очевидно, что подложка не должна взаимодействовать с образцом или разрушаться под его влиянием.

Включение объекта в поддерживающую пленку. Для этой цели обычно используют коллодиевые пленки. Препарат с включением объекта в поддерживающую пленку готовят следующим образом. Незначительное количество исследуемого материала растирают в агатовой ступке или на предметном стекле с несколькими каплями коллодиевого лака. Далее объект готовят так же, как и лаковую подложку (см. выше), только на поверхность воды наносят не чистый лак, а суспензию исследуемого материала в лаке. В том случае, если исследуемый материал реагирует с водой или растворяется в ней, пленки готовят на поверхности ртути или стекла. Недостатком этого метода является то, что в результате обволакивания отдельных частиц лаком и вызванного этим утолщения пленки вблизи частиц уменьшается контрастность изображения.

Приготовление объекта без подложки. Этот метод целесообразно применять в тех случаях, когда требуется повысить контрастность изображения. Без подложки удается препарировать волокнистые частицы и дымы, которые наносят непосредственно на сетку или специальную диафрагму. В струю дыма на несколько секунд вносят сетку или диафрагму, на краях которых оседает значительное количество кристаллов. Волокнистые частицы обычно наносят в виде суспензии. Частицы, переплетаясь, образуют сетки, которые перекрывают отверстия и удерживаются на них без подложки.

Подобные сетки волокнистых частиц некоторых материалов обладающих четкой, хорошо известной структурой (асбест, стекловолокно), могут быть использованы для приготовления препаратов других объектов. В этом случае частицы препарлируемых материалов как бы «навешиваются» на предварительно приготовленные сетки из волокнистых частиц.

Прямые методы исследования применимы не только для дисперсных объектов, но и для материалов, способных давать достаточно тонкие, прозрачные для электронов пленки. Эти пленки наносят непосредственно на сеточку.

В последние годы появились сравнительно надежные конструкции ультрамикротомов [26—28], которые позволяют получать с ряда материалов (в основном, органического происхождения) достаточно тонкие срезы, пригодные для прямого исследования в электронном микроскопе. К сожалению, при получении ультратонких срезов объектов, обладающих механической прочностью и хрупкостью, возможны сильные искажения структуры, вызванные выкрашиванием материала.

Ультратонкие срезы для исследования в электронном микроскопе, аналогично другим объектам, помещают на поддерживающую металлическую сетку или диафрагму.

Подробное описание техники приготовления электронномикроскопических препаратов, в частности методов нанесения объектов на подложку, применительно к строительным материалам приведено в п. IV настоящей главы.

Препарирование поверхностей массивных объектов

Как уже отмечалось выше, в электронной микроскопии, наряду с прямыми методами исследования, применяют также и косвенные (например, для исследования поверхностей твердых тел и пластических масс, т. е. электронно-непрозрачных объектов). В этих случаях обычно готовят точный слепок, воспроизводящий рельеф исследуемой поверхности. Этот слепок (отпечаток) называют репликой. В отдельных случаях используют реплики с включенными в них агрегатами или отдельными частицами, сохраняющими взаимное расположение, характерное для образца. Такие реплики называют ложными или репликами с извлечением.

Реплика представляет собой пленку из соответственно выбранного материала, которая должна отображать рельеф поверхности исследуемого образца. Правильное и точное отображение поверхности возможно лишь в том случае, если сама пленка не имеет заметной при данном увеличении собственной структуры и если она была приготовлена способом, устраняющим влияние различных факторов на исследуемую структуру. Кроме того, естественно, пленка должна быть прозрачной для электронов и выдерживать, не деформируясь, ток электронного луча микроскопа.

В настоящее время предложено около 100 методов изготовления реплик. На практике каждый экспериментатор обычно пользуется ограниченным числом методов, являющимся, однако, достаточным для получения реплик с разнообразных объектов.

Нами могут быть рекомендованы следующие методы приготовления реплик:

- а) метод лаковых реплик;
- б) метод кварцевых реплик;
- в) метод угольных (углеродных) реплик;
- д) метод двухступенчатых реплик, в которых первичный отпечаток готовят на размягченной рентгеновской пленке.

Метод лаковых реплик [29, 30]. Получить отпечаток исследуемой поверхности можно при помощи лака, применяемого для изготовления подложек. Для образцов с рельефом средней глубины наилучшие результаты дает 1%-ный раствор чистого коллодия в амилацетате.

Реплику из этого лака готовят следующим образом. Каплю лака при помощи стеклянной палочки наносят на подготовленную к

исследованию тщательно промытую бензолом и спиртом поверхность образца. При покачивании образца капля растекается по исследуемой поверхности до создания слоя толщиной около 500—700 Å, что можно фиксировать по интерференционным цветам полученной коллоидной пленки. Излишек лака с края убирают фильтровальной бумагой. Образовавшуюся пленку просушивают при комнатной температуре в вертикальном положении.

Отделение пленки от поверхности образца производится при помощи 10—20%-ного раствора желатина в воде. Раствор желатина, подогретый на водяной бане, каплями наносят на поверхность образца, покрытую предварительно высушенной лаковой пленкой, и дают ему затвердеть. В результате образуется сухая желатиновая корочка.

Желатин лучше всего высушивать при комнатной температуре, на что затрачивается не менее 10—12 час. Ускорить процесс можно, если воспользоваться сушильным шкафом. При этом температура не должна превышать 40°C, так как при более высокой температуре желатиновая корочка коробится и трескается, разрывая лаковую пленку.

Лаковая пленка вместе с желатиновой после высыхания последней может быть довольно легко отделена от поверхности образца. Корочка желатина с пленкой лака либо сама отслаивается от поверхности, либо ее отделяют, подрезая края пленки острым скальпелем.

После отделения от образца необходимо отмыть лаковую пленку от желатиновой корочки. Эта операция является весьма кропотливой и требует большой аккуратности и внимания.

Отмывание лаковой реплики от желатина производят в горячей (нагретой до кипения) дистиллированной воде. Воду наливают в какой-либо открытый сосуд (удобнее всего пользоваться плоскодонными стеклянными кристаллизаторами) и опускают на поверхность воды желатиновую корочку с пленкой слоем желатина вниз. Желатин постепенно растворяется в горячей воде и тем быстрее, чем горячее вода. Для полного отмывания пленки от желатина необходимо несколько раз сменить воду. Перенос пленки в ванну со свежей водой осуществляется на кусочке медной сетки (размером несколько большим, чем размер пленки), прочно зажатой пинцетом. Эту сетку опускают в воду, подводят осторожно под плавающую на поверхности пленку и вместе с пленкой вынимают из воды. При переносе в другой сосуд сетку постепенно опускают в воду, где пленка легко отделяется от сетки. Окончательно отмывую указанным способом пленку вылавливают из воды и вместе с сеткой просушивают на фильтровальной бумаге.

Чтобы получить чистую, свободную от посторонних включений пленку, процесс отмывания следует производить не менее 30—40 мин.

Кварцевые реплики. Кварцевые реплики получают путем испарения кварца в вакууме, аналогично тому, как получают кварцевые подложки,

только в этом случае кварц напыляют непосредственно на исследуемую поверхность [31].

Для получения кварцевой реплики образец устанавливают горизонтально над испарителем. Навеску порошка кварца около 2 мг, смешанного предварительно с 10%-ным раствором коллодия, помещают в держатель испарителя. Коллодий вводят во избежание выпадения кварца из держателя в процессе испарения. Ввиду того что кварц необходимо прогреть при мягком режиме, нагрев его ведут двухступенчато: при силе тока 10—12 а — в течение 1 мин. и при силе тока 30—35 а — 30 сек.; в этом случае дальнейшее испарение его происходит более равномерно.

Отслаивание кварцевой реплики производится при помощи желатина. Однако в данном случае во избежание разрушения реплики при отмывании желатина ее необходимо предварительно укрепить парафином, который после удаления желатина легко растворяется в толуоле. Оптимальная толщина кварцевой реплики — 200—300 А.

Угольные реплики. В настоящее время большинство исследователей считает наиболее перспективными угольные реплики. Они аморфны, химически инертны, имеют высокую прочность и хорошо переносят бомбардировку электронами. Кроме того, угольные реплики характеризуются высокой разрешающей способностью. Получают их аналогично угольным подложкам [32, 33]. Через два находящиеся в вакууме спектрально чистых угольных стержня, плотно прижатых друг к другу заостренными концами, пропускают ток силой 30 а. При этом в месте контакта угли разогреваются и испаряются. Экспериментально было найдено, что при расстоянии от объекта до контакта 10 см необходимое количество углерода испаряется за 20—25 сек. Отслаивание угольной реплики от образца производится при помощи желатина описанным выше методом. Толщина угольной реплики может колебаться в пределах от 100 до 300 А.

Двухступенчатые реплики. Метод двухступенчатых реплик состоит в том, что вначале отпечаток объекта получают на размягченной в ацетоне коллоксилиновой основе рентгеновской пленки, а затем с этого первичного отпечатка изготавливают кварцевую реплику [34, 35].

Применяют следующую методику. Тщательно отмытую от эмульсии рентгеновскую пленку опускают в ванночку с химически чистым ацетоном на 5—10 сек., после чего переносят на образец. На пленку накладывают 2—3 слоя сухой отмытой рентгеновской пленки и слой пористой резины. Сверху указанного многослойного покрытия устанавливают груз 200—500 г (200 г — для образцов с грубым рельефом и 500 г — с мелким рельефом). После высыхания первый слой пленки легко отделяют от объекта и на поверхность его, находившуюся в контакте с образцом, напыляют кварцевую реплику, толщину которой доводят до 120—150 А. Режим напыления: разогревание испарителя в течение 60 сек. при силе тока 10—

12 а, после чего в течение 30 сек. напыление ведется при силе тока 30—35 а.

Отслаивание кварцевой реплики от рентгеновской пленки производится путем растворения последней в ацетоне, для чего кварцевую реплику предварительно укрепляют парафином, который после удаления пленки растворяется в толуоле.

Примеры получения реплик с различных строительных материалов приведены в п. IV настоящей главы.

Увеличение контрастности изображения

Полученные всеми описанными методами реплики довольно точно воспроизводят рельеф поверхности, однако контрастность изображения, даваемого ими в электронном микроскопе, совершенно недостаточна.

Малая контрастность значительно снижает качество изображения и ухудшает разрешение. Достигнуть увеличения контрастности можно методом косоугольного напыления металлом [36, 37]. Сущность метода состоит в следующем. При нагревании в вакууме металл испаряется, при этом атомные потоки его летят прямолинейно и конденсируются на встречающихся предметах. Толщина напыленного слоя зависит не только от скорости испарения, но и от ориентации поверхности к направлению атомного потока. На тех участках поверхности, которые расположены перпендикулярно к потоку, толщина металлического слоя будет максимальной. Другие участки, загороженные от излучателя отдельными неровностями рельефа, останутся ненапыленными.

Предмет, расположенный между испаряемым металлом и плоскостью конденсации, создает на последней тень, а при значительных размерах источника напыления — также и полутень. Таким образом, напыляя металл на поверхность электронномикроскопического объекта, в частности на реплику-пленку, отображающую исследуемую поверхность, можно значительно повысить контрастность изображения.

Для напыления обычно применяют тяжелые металлы, поскольку угол рассеяния пучка электронов, прошедших сквозь объект, зависит от плотности последнего. Напыление осуществляется при вакууме $\sim 1 \cdot 10^{-4}$ мм рт. ст. на установке УВР следующим образом.

В конусную спиральную чашечку, свернутую из вольфрамовой проволоки диаметром 0,5 мм, или в лодочку из танталовой ленты толщиной 0,05—0,07 мм кладут распыляемый металл (желательно размельченный) в количестве до 5—8 мг. Распылитель (чашечка или лодочка) зажимают в клеммы, к которым подводят ток, и покрывают пластинкой с отверстием около 2 мм, являющейся диафрагмой для атомного потока.

Напыляемый препарат укрепляют в держателе, который может вращаться относительно распылителя и находится от него на расстоянии 5–6 см. Держатель снабжен шкалой для отсчета углов.

Принципиальная схема устройства приведена на рисунке 7.

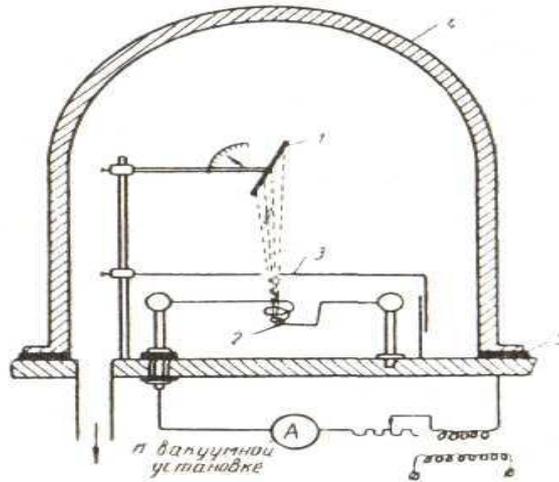


Рисунок 7 - Установка для напыления

1- объект; 2 – металл; 3 – диафрагма; 4 – колокол; 5 – резиновые прокладки.

Угол напыления подбирают экспериментально. В зависимости от глубины рельефа исследуемой поверхности его можно менять в пределах от 10 до 40°.

Режим распыления зависит от целого ряда факторов; от распыляемого металла, его навески, материала распылителя, диаметра диафрагмы и т. п. При оттении реплик толщина напыленного слоя металла варьируется в довольно широких пределах и зависит в первую очередь от характера исследуемой поверхности. При напылении хромом толщина слоя металла h обычно составляет 70—100 Å и может быть приближенно рассчитана [3] по следующей формуле:

$$h = \frac{\gamma}{4\pi l^2 d}, (8)$$

где γ — навеска металла в г;

l — среднее расстояние от поверхности объекта до испарителя в см;

d — плотность испаряемого вещества.

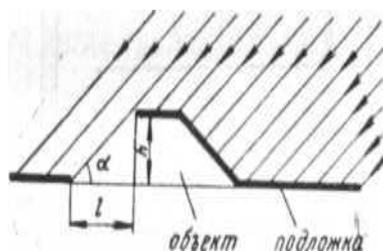
(Формула выводилась в предположении, что испаряемое вещество распределяется по сфере.)

Косое напыление металлом применяют не только при изготовлении реплик, но и в ряде случаев при прямых исследованиях объекта. Помимо увеличения контрастности, косое напыление металлом позволяет по длине «тени» определить глубину рельефа, а также третье измерение («высоту») отдельных частиц (рисунок 8, а и б). Для этого используется следующее соотношение:

$$h = \frac{l}{M} \operatorname{tg} \alpha \quad (9)$$

где h — высота частицы в мк;
 l — длина «тени» в мк;
 M — применяемое увеличение;
 α — угол напыления.

а)



б)

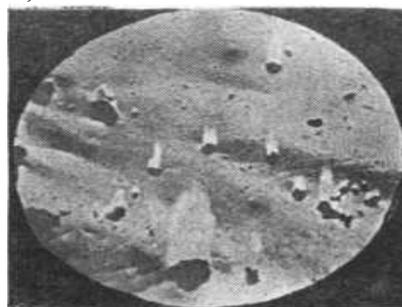


Рисунок 8 - Образование тени при косом напылении
 а — схема напыления; б — образец гумбина, напыленный хромом
 (X5600)

Для напыления можно применять различные тяжелые металлы, но все они должны удовлетворять двум основным требованиям: не мигрировать по поверхности и в тонких слоях при применяемых увеличениях не обнаруживать собственной структуры.

К числу пригодных для увеличения контрастности металлов относятся золото, хром, уран и др. Наиболее часто употребляют хром, так как он дает достаточно хорошие результаты при сравнительно невысокой стоимости. В случае применения хрома может быть рекомендован следующий режим напыления. Рабочий вакуум при напылении должен составлять $1 \cdot 10^{-4}$ мм рт. ст. Навеска хрома — 5 мг. Распыление осуществляется из вольфрамовой спирали при силе тока 18а 2—3 мин. Воспроизводимые результаты получаются в течение времени, достаточного для полного испарения принятой навески хрома: Из атомного потока, падающего на образец, при помощи фарфоровой диафрагмы диаметром 2 и высотой 7 мм (фарфоровая шайба) выделяется узкий пучок, который имеет очень малый угол расхождения и не дает заметной разницы в длине «тени» для равных по высоте частиц, лежащих в разных участках объекта. Диафрагму помещают на высоте 10 мм над вольфрамовой спиралью. Сетку с пленкой в специальном держателе устанавливают над диафрагмой на расстоянии 50 мм. При установке пленки в держателе очень важно соблюдать строгую горизонтальность всей ее поверхности, так как в противном случае угол напыления по поверхности объекта может оказаться разным. Угол напыления устанавливается по специальному прибору и определяется как угол между вертикалью и плоскостью держателя.

Косое напыление металлом позволяет добиться значительного увеличения контрастности реплик.

Следует отметить, что лаковые, кварцевые и угольные реплики дают хорошие, легко воспроизводимые результаты при исследовании материалов, обладающих низкой пористостью (водопоглощение до 1—2%). Тогда, когда необходимо получить реплику пористых образцов, использование этих методов довольно затруднительно, так как отделить реплику от поверхности удается лишь случайно и в очень редких случаях. Одноступенчатая реплика или совсем не отделяется от поверхности пористого образца, или на нее налипает такое большое количество материала, что она оказывается совершенно непроницаемой для электронного луча, сильно поглощает электроны и быстро сгорает. В этом случае достаточно надежен метод двухступенчатых реплик, детально разработанный для исследования строительных материалов сотрудником физико-химической лаборатории ВНИИНСМАСиА СССР Н. В. Копчиковой.

2.3.3 Техника исследования

Методы исследования

Электронные микроскопы просвечивающего типа дают возможность проводить различные исследования объекта, отличающиеся условиями получения изображения. Различают следующие основные методы исследования.

Светлопольный метод. Этот метод позволяет получить максимальное для данного прибора разрешение. Он является наиболее универсальным и пригоден для исследования как кристаллических, так и аморфных материалов.

Принципиальная схема хода лучей при светлопольном методе исследования изображена на Рисунке 6, б и была подробно рассмотрена выше (п. 1 настоящей главы). Для этого метода характерно наличие светлого фона (откуда и происходит название — светлопольный), обусловленного беспрепятственным прохождением через апертурную диафрагму прямого, неотклоненного луча и поглощением ею электронов, рассеянных при взаимодействии с веществом.

Таким образом, электроны, прошедшие через более плотные участки объекта и рассеянные на значительные углы, в создании конечного изображения не участвуют, и на светлом фоне экрана отчетливо видно темное силуэтное изображение объекта.

Темнопольный метод исследования позволяет значительно повысить контрастность изображения, хотя при этом и происходит некоторая потеря разрешения. В противоположность светлопольному методу исследования при темнопольном в создании конечного изображения принимают участие лишь электроны, рассеянные объектом, так как только они проходят через апертурную диафрагму. В результате на темном фоне

экрана создается освещенное изображение объекта, откуда и происходит название метода — темнопольный.

Возможны две схемы получения темнопольного изображения:

а) оптическая ось осветительной системы наклонена на небольшой угол по отношению к оптической оси микроскопа (рисунок 9, а);

б) апертурная диафрагма несколько смещена в горизонтальном направлении и ее отверстие не совпадает с оптической осью прибора (рисунок 9, б).

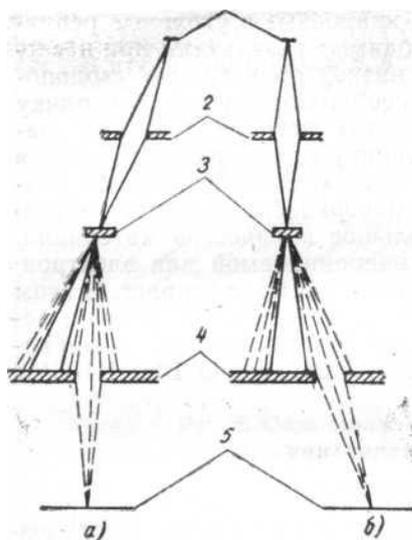


Рисунок 9 - Методы получения темнопольного изображения

1- источник электронов; 2 – конденсор; 3 – объект; 4 – апертурная диафрагма; 5 – изображение.

И в том, и в другом случае основной электронный луч полностью задерживается апертурной диафрагмой, и в формировании изображения принимают участие только те электроны, которые в результате взаимодействия с объектом отклонились от первоначального направления.

Ухудшение разрешения при темнопольном методе исследования объясняется некоторым увеличением максимальных углов, образованных траекториями электронов с оптической осью микроскопа, что приводит к возрастанию сферической аберрации.

Метод дифракции электронов. Этот метод основан на волновых свойствах электронов и аналогично рентгеновскому методу является средством структурного анализа. В этом случае электронный микроскоп, используемый фактически в качестве обычного электронографа, позволяет исследовать решетку субмикроскопических кристаллов.

Метод микродифракции дает возможность получать дифракционную картину с отдельного, заранее выбранного участка объекта, что весьма важно при определении состояния частиц, наблюдаемых на экране. Наиболее надежен способ получения микродифракции при помощи промежуточной линзы (см. п. II). Для выбора желаемого участка объекта служит селекторная диафрагма, перемещаемая в плоскости изображения

объектива. На современных отечественных электронных микроскопах УЭМБ-100, ЭМ-5 и многих иностранных приборах удается получить дифракционную картину с участков объекта, имеющих диаметр около 1 мк. На 400-квэлектронном микроскопе этот размер может быть сокращен до 0,04 мк, что позволяет идентифицировать отдельные наблюдаемые кристаллы.

Метод муара. Метод муара позволяет исследовать структуру кристаллических решеток, имеющих межплоскостные расстояния, лежащие за пределами разрешающей способности даже электронных микроскопов. Развиваться этот метод начал лишь за последние годы. Сущность метода состоит в том, что при параллельном наложении друг на друга двух кристаллических решеток с близкими по величине постоянными в результате интерференции дифрагированных от решеток лучей на изображении возникают муаровые узоры, по характеру которых можно определить межплоскостные расстояния. Муаровые узоры могут быть также получены при наложении двух кристаллов с одинаковыми решетками, однако в этом случае кристаллы должны быть сдвинуты друг относительно друга на небольшой угол. Искажения, возникающие в муаровых узорах, позволяют судить о наличии и распределении в кристаллах дислокаций (локальное искажение решетки), на что впервые указывал А. В. Шубников [38].

Получение стереоскопического изображения. В случае необходимости получения представления об объемной структуре объекта используют метод стереоскопической съемки, для чего один и тот же участок объекта фотографируют дважды, но под разными углами зрения, соответствующими параллаксу человеческих глаз (60—80 мм). Обычно это достигается наклоном объекта на несколько градусов в одну и другую сторону. Возможность такого наклона предусмотрена в конструкциях всех современных электронных микроскопов. Полученная стереопара рассматривается в стереоскопе.

Принципиальная возможность получения при помощи электронного микроскопа стереоскопических изображений обусловлена очень большой глубиной резкости, свойственной электронным микроскопам.

Выбор увеличения

Увеличение микроскопа представляет собой параметр, производный от его разрешающей способности, причем имеет смысл только полезное увеличение. При большем увеличении получаемое изображение становится нерезким и никаких новых деталей обнаружить на нем не удастся. Полезное увеличение современных электронных микроскопов достигает 200 000 раз, однако отсюда не следует, что при работе необходимо получить на экране микроскопа максимально возможное увеличение. Интересно лишь конечное изображение с вышеуказанным увеличением. Пути получения необходимого конечного увеличения могут

быть различными. Требуемое увеличение можно получить непосредственно в микроскопе. Такой путь для электронного микроскопа будет самым нерациональным, так как вследствие малых апертур, применяемых в электронном микроскопе, светосила оптической системы микроскопа чрезвычайно мала. По мере возрастания увеличения освещенность изображения, определяемая плотностью электронов на конечном экране, будет падать пропорционально квадрату линейного увеличения. Для того чтобы получить необходимую освещенность, придется увеличивать интенсивность электронного луча. Это приводит к значительному нагреванию объекта, который может в результате деформироваться. Если же пытаться компенсировать уменьшение яркости увеличением времени экспозиции, то получается еще хуже. Экспозицию придется повышать опять-таки пропорционально квадрату линейного увеличения, что вызовет продолжительную нагрузку объекта электронным лучом со всеми вытекающими отсюда последствиями, вплоть до сгорания образца. Кроме того, при увеличении экспозиции более заметно сказываются внешние помехи.

Таким образом, в электронном микроскопе иногда рациональней использовать меньшее увеличение. Полученное же изображение можно в дальнейшем увеличить обычным оптическим путем. При этом разрешающая способность не изменяется, если правильно подобрать порядок электронного и оптического увеличения.

Так, например, если требуется получить изображение с увеличением в 20 000 раз, то значительно выгоднее выполнить его при электронном увеличении в 5000 раз, а затем оптически увеличить еще в 4 раза, чем получать полное увеличение непосредственно в электронном микроскопе. Кроме того, это дает значительное увеличение поля зрения, что хорошо видно из приведенных микрофотографий (рисунок 10, а, б, в и г).

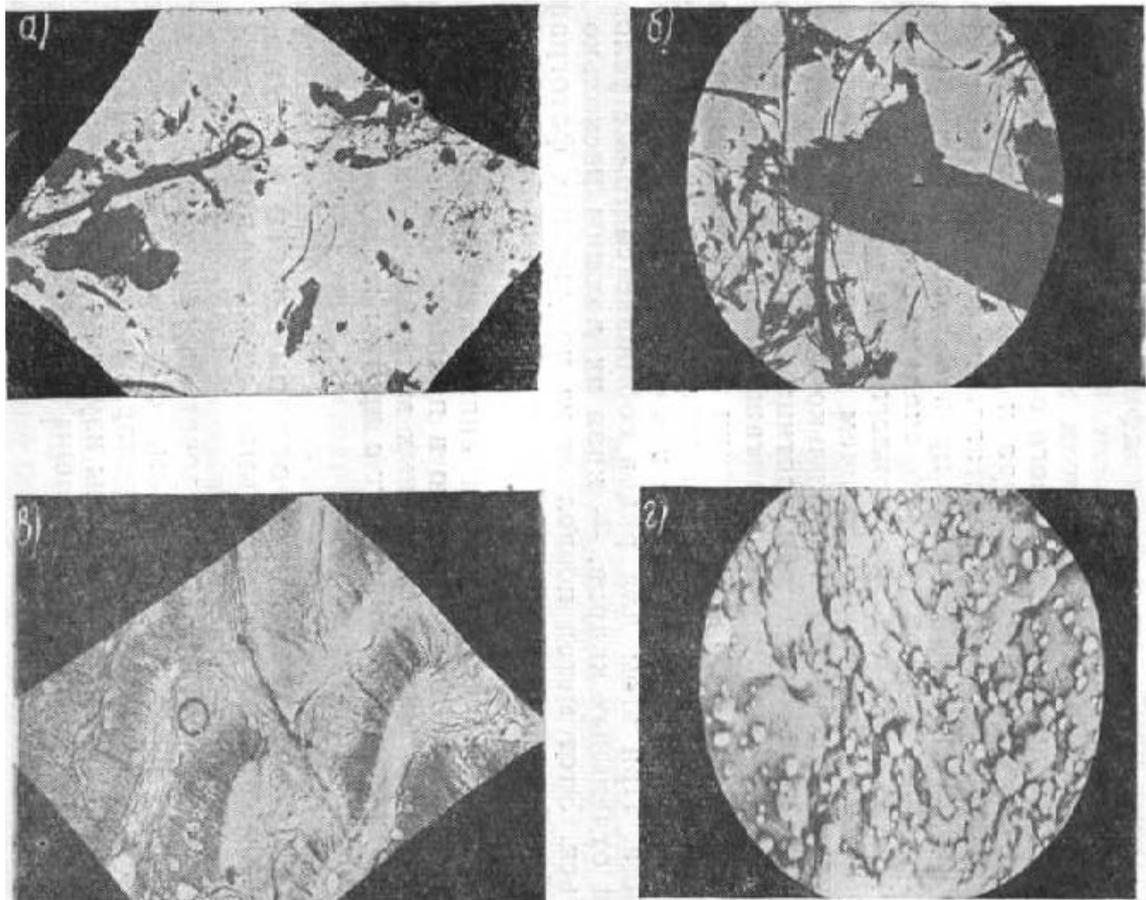


Рисунок 10 - Микрофотографии, полученные при различных увеличениях

a - суспензии асбеста (X800); *б* — деталь снимка *a*, обведенная кружком (X5500); *в* — поверхность пленки фенолспирта после длительного замораживания (X800); *г* — деталь снимка *в*, обведенная кружком (X5600)

Как показывает опыт, для исследования строительных материалов наиболее целесообразно применять электронно-оптические увеличения, лежащие в интервале от 5000 до 11 000 раз, причем увеличения 5000—6000 обычно применяют при исследовании реплик, а 8000—11 000 — при исследовании суспензий и растворов.

Поскольку даже при этих, сравнительно небольших увеличениях поле зрения электронного микроскопа очень мало, в ряде случаев для получения правильного представления об исследуемом объекте (структура поверхности, распределение частиц по размерам, а также характер и размеры пор) нельзя ограничиться одним или двумя случайными снимками. Тогда прибегают к увеличению поля зрения. Последнее, как уже отмечалось, может быть достигнуто путем применения меньших электроннооптических увеличений с последующим увеличением фотографий. Однако если использовать очень малые первоначальные увеличения, то на изображении теряются некоторые детали, так как при

значительных фотографических увеличениях сильно сказываются недостаточная точность фокусировки, зернистость фотоэмульсии и т. п. Поэтому прибегать к фотографическому увеличению имеет смысл лишь в определенных пределах.

Другой способ расширения поля зрения — это увеличение числа снимков, сделанных с данного образца. При этом в целях исключения субъективного фактора и для того, чтобы по снимкам можно было составить представление о сравнительно большом участке объекта, съемка его производится не беспорядочно, а по определенному закону. Первоначально последовательно фотографируют участки объекта, прилегающие друг к другу в одном каком-либо направлении, причем объект передвигается настолько, чтобы края кадров несколько перекрывались, что можно фиксировать по отдельным частицам, изображения которых на двух соседних снимках при монтаже панорамы совмещаются. После того как в одном направлении будет сфотографирована достаточно большая площадь, объект сдвигается на один кадр в перпендикулярном направлении и начинается фотографирование нового ряда. При этом для рядов соблюдается то же условие, что и для отдельных кадров, — края их должны несколько перекрываться. Этот метод позволяет из полученных фотографий создать общий панорамный снимок сравнительно большого участка объекта.

Изложенные выше методы применяют в зависимости от задачи исследования. Большой частью в процессе электронномикроскопического изучения строительных материалов указанные методы используют в сочетании друг с другом и с другими методами исследования.

2.4 Методы электронномикроскопического изучения объектов строительных материалов

Задача, которую ставит исследователь при изучении материала под электронным микроскопом, определяет и метод его изучения, и способ подготовки препарата этого материала. Поэтому рекомендуемые ниже методы изучения строительных материалов могут быть условно разделены в зависимости от вида материала и цели исследования.

2.4.1 Изучение формы, размера и характера поверхности частиц порошков и эмульсии строительных материалов

Для изучения формы и характера поверхности частиц порошков любого строительного материала может быть применено в основном два способа: напыление материала и нанесение его из разбавленной суспензии. Напыление материала непосредственно на диафрагму позволяет изучать форму и характер поверхности отдельных частиц при больших увеличениях. В этом случае частицы изучаемого препарата либо

«навешивают» на края специальной диафрагмы, либо диафрагму предварительно перекрывают нитями материала известного происхождения — асбестом, галлуазитом и пр. Во всех случаях из указанных материалов путем отстаивания их в суспензии выделяют волокна нужного размера, и затем на эту «сетку» из волокон напыляют изучаемый материал.

Второй способ заключается в получении препарата из сильно разведенных дезагрегированных суспензий порошков строительных материалов.

Дезагрегация суспензий производится следующими способами:

- 1) разведением до концентрации порядка 1:500—1:1000 по весу и отстаиванием по Стоксу (если материал мономинеральный);
- 2) проработкой пробы в поле ультразвука с последующим отстаиванием по Стоксу;
- 3) растиранием в лаке с «растягиванием» капли лаковой суспензии на водной поверхности;
- 4) химической пептизацией.

Имеются три типа дисперсных строительных материалов, каждый из которых требует специфической подготовки препарата, а именно:

- 1) порошки, которые можно готовить в виде водных суспензий, не реагирующих с лаковыми подложками, — глины, каолины, некоторые пигменты красок;
- 2) материалы, суспензии которых следует готовить в органических жидкостях, реагирующих с лаковой подложкой, — гипс, цемент, известь и другие порошки строительных материалов, взаимодействующие с водой; эти материалы надо наносить на титановые, угольные, кварцевые подложки;
- 3) водные эмульсии органических растворов, которые можно изучать на лаковых подложках, — эмульсии латексов, кумарониденовых и фенольных смол и пр.

В первых двух случаях дезагрегация проб может быть осуществлена всеми указанными выше способами. Для эмульсий применимы только два первых способа.

На рисунке 11, 12, 13 и 14 показаны препараты, полученные при различных способах подготовки суспензий.

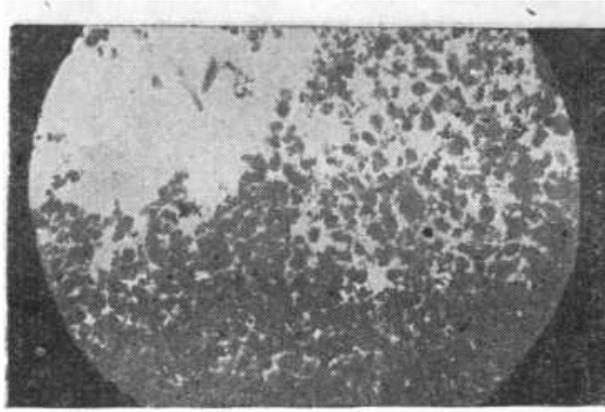


Рисунок 11 - Препарат монотермита, полученный при обработке суспензии ультразвуком (X7500)

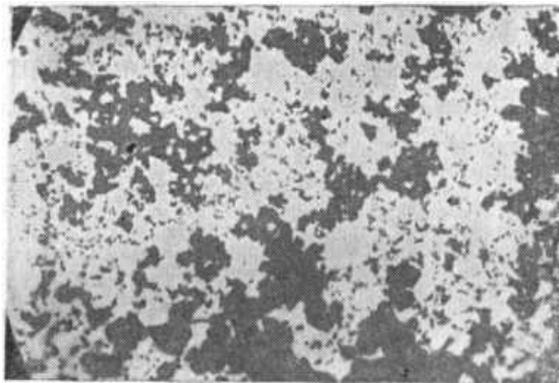


Рисунок 12 - Препарат виброизмельченного талька, полученный растиранием в лаке (X11000)

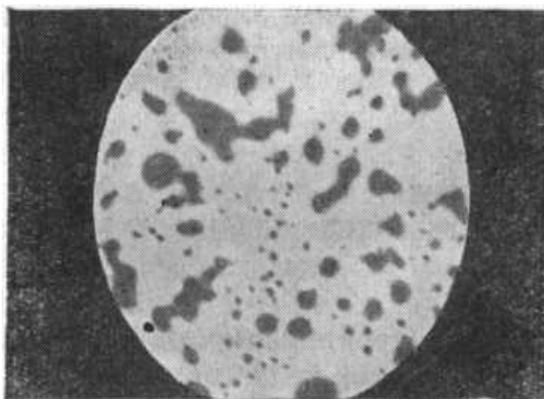


Рисунок 13 - Препарат водной суспензии латекса, полученный при отстаивании эмульсии по Стоксу (X5600)



Рисунок 14 - Препарат каолинита, полученный при химической пептизации суспензии (X5600)

При изучении препаратов, склонных к агрегации и структурированию в процессе высыхания капли на подложке (например, глины), рекомендуется применять предварительную проработку суспензии ультразвуком с одновременным использованием больших разведений [39]. Может быть применен метод сушки капли суспензии на подложке при больших температурах ($200\text{—}250^\circ\text{C}$) и в вакууме, а также введения различных пелтизаторов [40].

Препараты, реагирующие с водой (известь, гипс, цемент), рекомендуется готовить в бензоле, толуоле, ацетоне и других органических жидкостях, не содержащих гидроксильной группы. Весьма существенно также, чтобы дисперсионная среда не обладала большой вязкостью или поверхностным натяжением, так как в этом случае при высыхании капли частицы могут быть деформированы. То же относится к препаратам в лаке.

Эмульсии рекомендуется получать в легко испаряющихся жидкостях, в противном случае возможно объединение капель эмульсии и структурирование препарата в процессе сушки.

Иногда возникает необходимость определения собственно коллоидных частиц порошков строительных материалов — красок, глин, вяжущих, продуктов сверхтонкого помола и т. д. Пределом фракционирования таких порошков по закону Стокса практически является размер частиц $1\text{—}0,5\text{ мк}$, так как выделение более мелких частиц требует большого времени и часто приводит к значительным погрешностям опыта в результате структурирования суспензий при длительном отстаивании. Как показали работы последних лет [41—42], гранулометрический анализ фракций менее 1 мк может быть осуществлен при помощи электронного микроскопа. [43].

Применение данного метода можно иллюстрировать на примере анализа фракции менее 1 мк монтмориллонитовой породы гумбина,

использованного при разработке метода. На рисунке 15 показана кривая распределения фракции менее 1 мк.

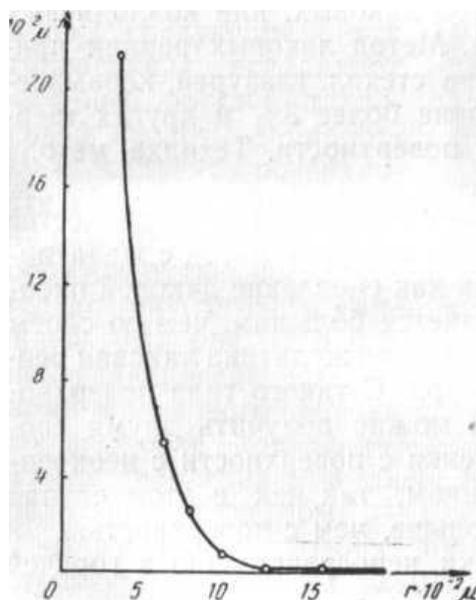


Рисунок 15 - Кривая распределения частиц фракции менее 1 мк порошка гумбрина

n – общее число частиц; r – эффективный радиус; Δr – ширина интервала; Δn – число частиц в данном интервале.

Собственно коллоидная часть пробы гумбрина составляет, по данным электронномикроскопического анализа, около 98%.

Сопоставление величины удельной поверхности пробы, полученной методом электронной микроскопии, с величиной удельной поверхности, полученной методом низкотемпературной адсорбции азота, дало результаты, лежащие в пределах одного порядка (для электронного микроскопа — $33,8 \text{ м}^2/\text{г}$, для адсорбции азота — $87,5 \text{ м}^2/\text{г}$).

Разница может быть объяснена тем, что при определении удельной поверхности частиц методом электронной микроскопии условно предполагается, что частицы обладают правильной цилиндрической формой с предельно гладкой поверхностью, в то время как в случае определения удельной поверхности методом низкотемпературной адсорбции азота измеряются полная внешняя поверхность частиц, а также поверхность пор и микротрещин, в которые проникает азот.

Следует отметить, что электронномикроскопический метод требует затраты значительного времени и подсчета большого числа частиц (2000—3000) и поэтому может быть рекомендован лишь как исследовательский. Однако пока этот метод является единственным, дающим представление о количественном соотношении частиц различных размеров в фракции менее 1 мк.

2.4.2 Изучение процессов образования структур строительных материалов

Процесс образования материалов определяет их конечную структуру, а следовательно, качество, и долговечность. Создание структур строительных материалов может быть представлено несколькими типичными случаями.

Создание структур за счет фазовых превращений при нагреве исходного сырья

Этому процессу соответствует создание структур, легких заполнителей для бетонов (керамзит, аглопорит), керамического черепка, стекол, глазурных покрытий. Электронномикроскопическое исследование в данном случае может производиться только ступенчато, т. е. путем изучения структуры материала на различных стадиях его формирования. Основным методом подготовки препарата в этом случае является метод реплик с поверхностей и изломов опытных образцов. Как известно, в зависимости от глубины рельефа способы приготовления препарата могут быть различными. Из опыта исследования объектов строительных материалов определились два основных метода получения реплик с подобных образцов: метод лаковых, или коллодиевых реплик, а также двухступенчатый. Метод лаковых реплик применяют для поверхностей и изломов стекол, глазурей керамического черепка с водопоглощением не более 3% и других твердых образцов с малым рельефом поверхности. Техника метода описана в п. III настоящей главы.

Однако при получении реплик с очень гладких поверхностей полированного стекла или блестящих глазурей метод с желатиным слоем не всегда применим, так как сцепление лаковой пленки с поверхностью глазури оказывается большим, чем со слоем затвердевшего желатина, и при отделении желатина лаковая реплика остается на поверхности глазури. С такого типа поверхностей удовлетворительные реплики можно получить двумя способами: отслаиванием лаковой пленки с поверхности с неокрепшим еще студнеобразным желатином, так как в этом случае сцепление пленки с желатином больше, чем с поверхностью и путем отмачивания лаковой пленки непосредственно в горячей (80—90° С) воде.

Во всех случаях реплики для повышения контрастности изображения напыляют хромом под углом 15°. Время напыления для глубины рельефа подобных поверхностей составляет 10—15 сек. при силе тока 20 а и расстоянии от препарата до диафрагмы распылителя 7 см.

Для получения достаточно усредненных данных реплики снимают не менее чем с 4—5 участков данной поверхности.

Ниже приведены фотографии препаратов, полученных указанным способом (рисунок 16 и 17). Участки кристаллизации на поверхности глазури (см. рисунок 17) имели вид матовых пятен, но причины их

возникновения не были ясны. В данном случае электронный микроскоп позволил установить одну из причин брака глазурованных плиток.

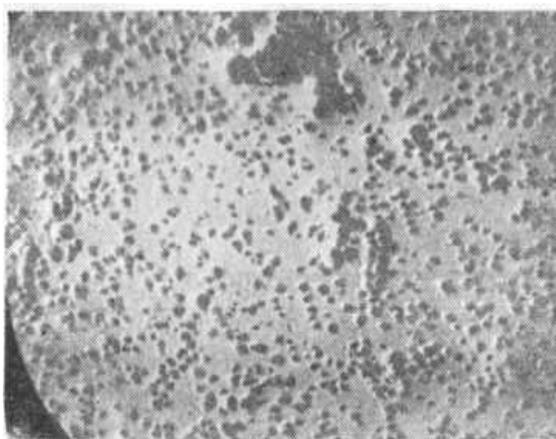


Рисунок 16 - Боковая поверхность стеклянной трубки. Лаковая реплика, напыленная хромом. Видны пузырьки воздуха (X10000)

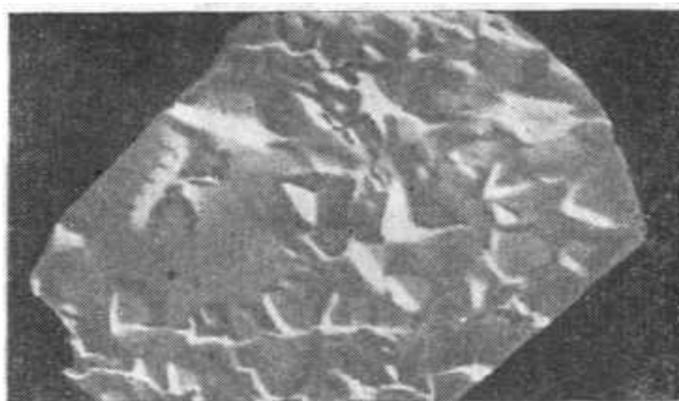


Рисунок 17 - Цирконовая глазурь. Лаковая реплика, напыленная хромом. Видна кристаллизация циркона (X8000)

В тех случаях, когда необходимо выявить кристаллизацию в стекле, применяют метод травления изучаемой поверхности раствором плавиковой кислоты. Режим травления для большинства объектов строительных материалов (раскристаллизованные стекла, спекшийся черепок, керамзитовое стекло, шлаковое стекло и пр.) следующий:

для травления используют 40%-ный раствор плавиковой кислоты, обработку исследуемой поверхности ведут в течение 10—40 сек. В этом случае из образца лучше предварительно подготовить аншлиф. На рисунке 18, *a* и *б* показана поверхность излома фаянсового черепка до и после травления. После травления отчетливо видна кристаллизация муллита и поле, занятое стеклом.

Значительно сложнее получать препараты для изучения структуры отдельных элементов пористых материалов, например керамического черепка низких температур обжига или перегородок в керамзитовых гранулах, структура которых, как установлено, значительно влияет на прочность керамзита.

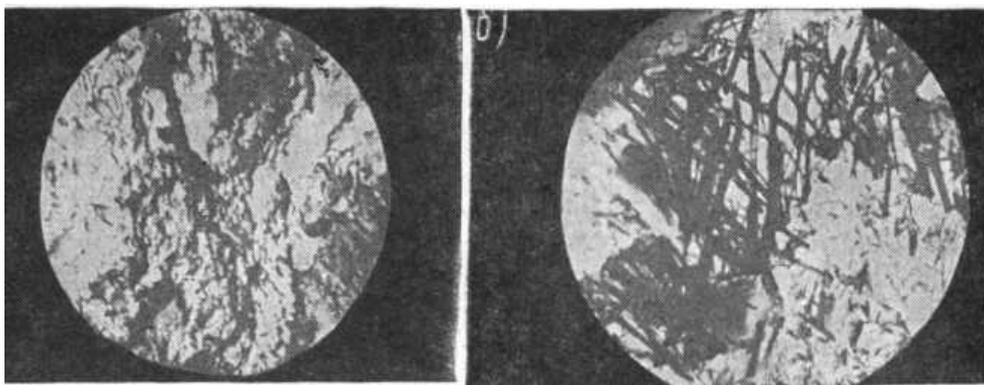


Рисунок 18 - Излом фаянсового черепка
а— до травления; б — после травления; реплика с аншлифа, напыленная хромом (X5600)

В этом случае применяют метод двухступенчатых реплик, изложенный в п. III настоящей главы. На рисунке 19 приведена фотография структуры перегородки в керамзитовой грануле из парсуковской глины.

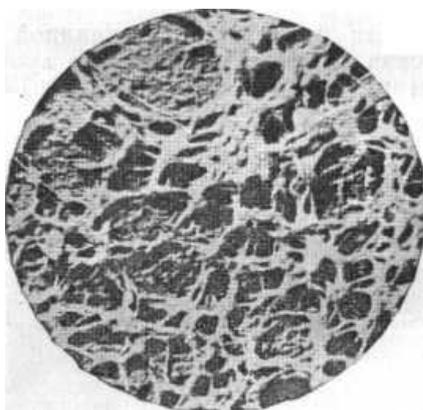


Рисунок 19 - Структура перегородки керамзитовой гранулы из парсуковской глины. Двухступенчатая реплика, напыленная хромом (X5600)

Образование коагуляционных коллоидных структур. В строительных материалах подобные процессы имеют место при гидратации минеральных вяжущих во время их твердения, полимеризации смол, структурировании глиняных суспензий и т. д.

Наиболее эффективным методом электронномикроскопического изучения для минеральных вяжущих является последовательный просмотр препаратов, полученных из разбавленных растворов через определенные сроки твердения. Препарат готовят следующим образом: Из тонкодисперсных порошков вяжущих готовят суспензии 'концентрации 1:100 по весу. Затем каплю суспензии наносят на подложку, высушивают и из нее вырубают препарат для просмотра. Для каждого срока твердения суспензию предварительно взмучивают, после чего пипеткой отбирают пробу для исследования. В отдельных случаях, например при изучении влияния различных добавок на ход гидратации, концентрация снижается до 1:1000.

Как показали работы З. Я. Берестневой и В. А. Каргина [44], исследовавших золи кремнекислоты, гидроокиси алюминия и др., при гидратации кристаллизация новообразований всегда проходит через аморфную фазу, обусловленную неравновесным состоянием системы. Длительность пребывания материала в аморфном состоянии в значительной мере определяет кинетику всего процесса твердения. Единственным методом, позволяющим наблюдать переход аморфной, коагуляционной структуры в кристаллизационную является электронная микроскопия. Современные электронные микроскопы (УЭМ-100 с насадкой для микродифракции, УЭМБ-100 и др.), помимо непосредственного наблюдения за этим процессом, дают возможность получать дифракционную картину с участков объекта площадью до нескольких микрон, что при достаточно точной градуировке увеличения и наличии таблиц позволяет определить состав образующейся кристаллической фазы. Таким образом, исследование процесса структурообразования при гидратации минеральных вяжущих может существенно дополнить наши представления об этом процессе. Так, например, электронномикроскопическое исследование процессов гидратации шлаковых минералов, проведенное в физико-химической лаборатории ВНИИНСМа АСИА СССР [45] указанным выше способом, позволило дифференцировать продукты гидратации шлаковых минералов, образующихся в самой начальной стадии взаимодействия их с жидкой фазой, возникновение которых не могло быть обнаружено никакими иными средствами. Это помогло создать правильное представление об образовании кристаллизационных структур и воздействовать на ход процесса твердения этих минералов.

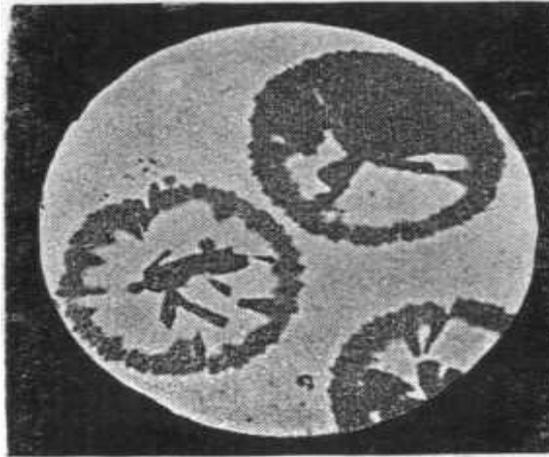


Рисунок 20 - Суспензия монтчеллита, гидратированного в течение 30 дней в известковом растворе (X5600)

На рисунке 20 показан препарат монтчеллита, гидратированного в течение 30 дней в известковом растворе. На фотографии отчетливо видна кристаллизация в центре аморфных образований.

Большой интерес представляют также исследования изменения структуры концентрированных цементных растворов в процессе твердения изделий на их основе, что позволяет выяснить оптимальные составы этих растворов и пути повышения качества изделия. В этом случае исследование ведется по методу двухступенчатых реплик, подробно описанных в п. III.

Электронный микроскоп позволяет наблюдать также образование структур полимерных связей. Для этого препарат полимеров может быть подготовлен непосредственно из раствора путем нанесения капли его на водную поверхность; тогда капля под влиянием разности поверхностного натяжения воды и раствора образует на водной поверхности ровную пленку, которая затем вылавливается на сетку с подложкой.

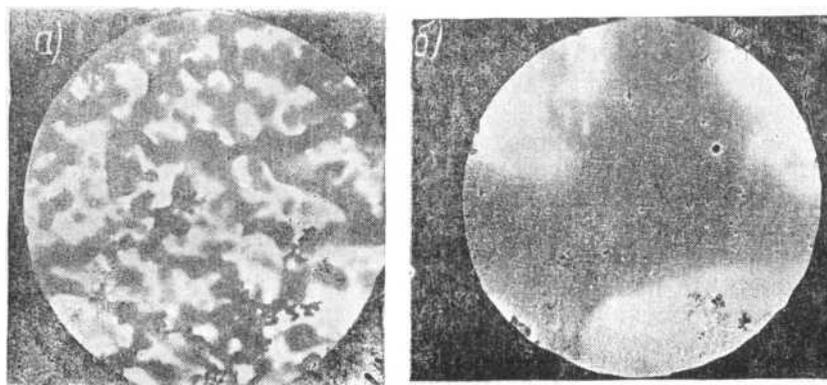


Рисунок 21 - Структура кумароновой смолы
a — непосредственно после приготовления раствора; *б* — через 40 суток (X5600)

Для получения пленки необходимой толщины (~400Å) следует подобрать как растворитель и концентрацию раствора, так и величину капли.

Ниже приведен пример подготовки такого препарата кумароновой смолы. В качестве растворителя принят ацетон. Оптимальную концентрацию раствора подбирают экспериментально; для большинства смол, применяемых для стройматериалов, она соответствует 1%-ному раствору смолы в растворителе.

Препараты рекомендуются готовить на кварцевых подложках.

Изменение структуры раствора изучается через различные периоды времени, например: сразу после приготовления, через 2,3, 10, 20, 30, 40 суток и т. д. На рисунке 21, *a* и *б* показана структура кумароновой смолы сразу после приготовления и через 40 суток.

Для изучения структуры других органических связок, применяемых для получения строительных материалов (фенолспирт, фенолформальдегид, поливинилхлорид и пр.), наиболее удобной концентрацией растворов также является концентрация 1:100 по весу.

При изучении контакта наполнителя с полимерной связкой препарат для просмотра подготавливают аналогичным способом. Для расшифровки полученной электронномикроскопической картины необходимо предварительно получить эталонные снимки чистых составляющих данной композиции. Так, изучение процесса образования структуры минераловатной изоляции на фенолспирте, проведенное лабораториями физикохимических исследований и теплоизоляционных материалов ВНИИНСМа АСИА СССР [35], потребовало получения эталонных снимков асбеста (рисунок 22) и фенолспирта (рисунок 23).

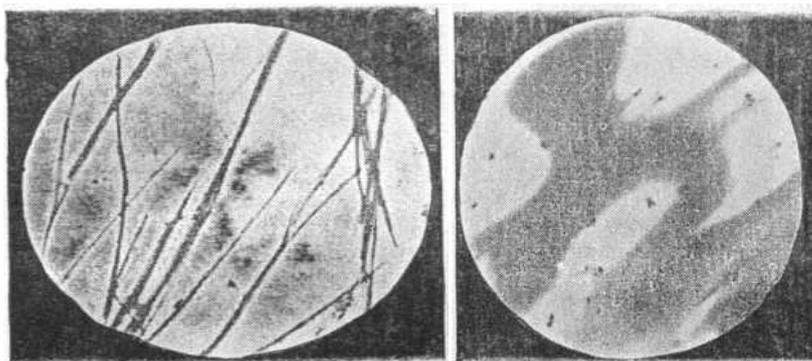


Рисунок 22 - Препарат из суспензии асбеста (X5600) спирта (X5600)
Рисунок 23 - Препарат из раствора фенол-асбеста (X5600) спирта (X5600)

Эталонные снимки позволяют определять принадлежность частиц в электронномикроскопической картине сложной поликомпонентной композиции (Рисунок 24).

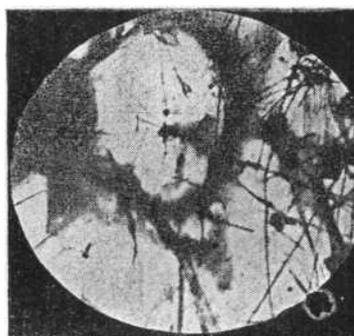


Рисунок 24 - Препарат суспензии асбеста в растворе фенолспирта.
Ложная реплика (X5600)

Однако, как показали опыты [46], структурообразование в растворах смол при испарении растворителя при прочих равных условиях (температура, влажность, давление) в значительной мере зависит от толщины пленки раствора. Поэтому при изучении процесса структурообразования желательно предварительно установить толщину пленок полимера в полимерных строительных композициях (минераловатные изделия на полимерной связке, краски, керамзитопластбетон, различные полимерные изделия с наполнителем) и в процессе исследования стремиться к получению препаратов такой же толщины. Ввиду того что толщина этих плёнок почти всегда более 5 мк, они непроницаемы для электронного излучения и непригодны для непосредственного просмотра под электронным микроскопом. В этом случае наблюдение моделирующих пленок рекомендуется вести методом реплик с параллельным изучением в тонких ($\sim 400 \text{ \AA}$) пленках, так как для тонких пленок растворов возможно получение дифракции.

Исследования процесса образования коагуляционных структур глин при введении в них различных добавок и без них при помощи электронного микроскопа можно проводить в препаратах, подготовленных из водных суспензий глин. Ввиду того что структурообразование в данном случае происходит вследствие взаимодействия гидратных оболочек частиц

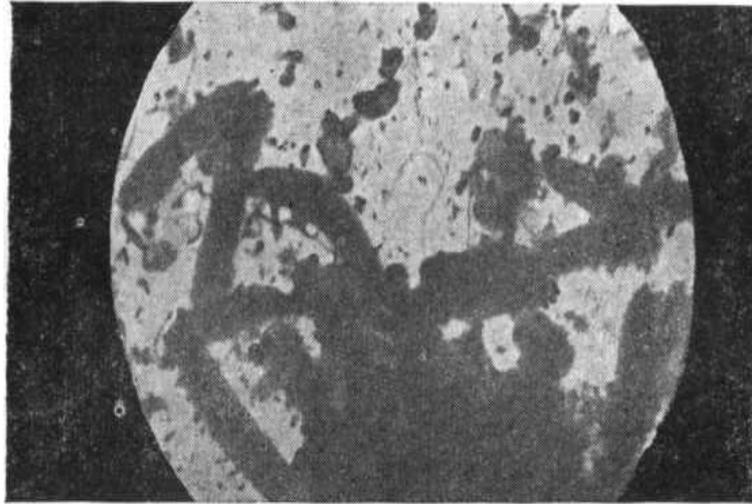


Рисунок 25 - Бактерии с адсорбированными на них частицами каолиновой глины (трошковская-9). Препарат из суспензии (X8000)

глинообразующих минералов, возникающих в результате ионного обмена их с водной средой, более эффективно наблюдать этот процесс в препаратах не из глин, а из этих минералов. Для этой цели из глин следует по закону Стокса выделить предварительно фракцию менее 1 мк и затем приготовить из нее суспензию концентрации 1:500 по весу.

Препараты из суспензии получают обычным способом, изложенным в п. III настоящей главы. Ввиду того что при высыхании препарата на подложке происходит дополнительная коагуляция суспензии, для получения сравнимых результатов необходимо наносить капли равного размера. Для этого следует пользоваться всегда одной и той же пипеткой и не опускать каплю до полного ее формирования. Поверхностное натяжение воды с отстаиванием суспензии в течение 200 суток изменяется незначительно, поэтому при равном размере капли дополнительное сближение частиц вследствие высыхания капли может быть принято достаточно постоянным и отмечаемое изменение структуры, если оно будет наблюдаться, может быть отнесено за счет коагуляции частиц в суспензии. При составлении суспензий глин необходимо пользоваться дистиллированной водой из-за опасения изменения процесса коагуляции вследствие присутствия в воде различных растворимых солей и бактерий.

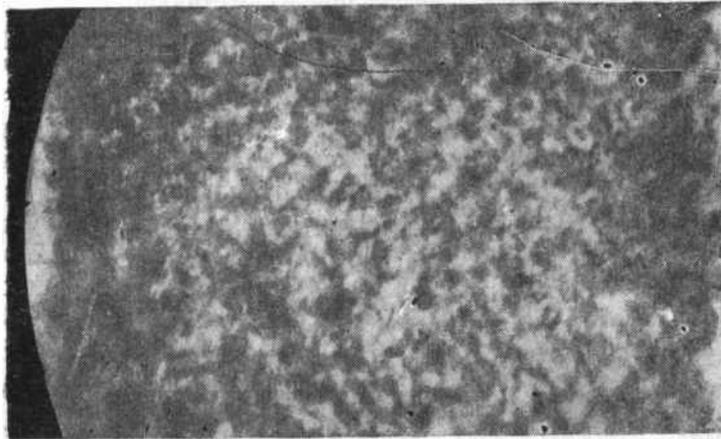


Рисунок 26 - Суспензия асканита через 18 суток отстаивания, взятая с глубины 15 мм (X9500)

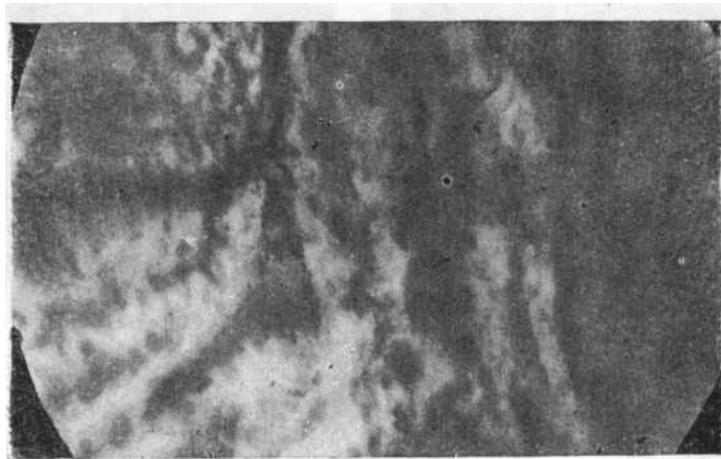


Рисунок 27 - Суспензия асканита через 59 суток отстаивания, взятая с глубины 15 мм (X10000)

Исследование структурообразования в суспензиях глин, проведенное в НИИСтройкерамике [39], показало, что присутствие бактерий способствует коагуляции этих суспензий, так как частицы глин стремятся адсорбироваться на поверхности этих бактерий (рисунок 25).

Электронномикроскопические снимки суспензии асканита (монтмориллонит) через 18 и 59 суток отстаивания приведены на рисунке 26 и 27.

Исследования показали [39], что структурообразование в глинистых суспензиях можно также изучать в репликах, снятых с осадка, образующегося при их отстаивании. В данном случае на поверхность студня, просушенную предварительно фильтровальной бумагой, наносят обычную лаковую реплику; отстаивание реплики производится оттягиванием воды, оставшейся в студне, методом электрофореза. Для этой цели кусок студня с нанесенной репликой помещают на электрод, служащий анодом, и покрывают тонкой полированной пластинкой, являющейся катодом. После пропускания тока студень помещают в сосуд

с водой, пленка всплывает на поверхность и ее вылавливают на сетку с подложкой, последнего напыляют обычным способом (см. п. III).

Образование структур под влиянием механических воздействий.

Сюда относятся: а) формование из пластичных масс (керамические, силикатные и полимерцементные изделия, красящие покрытия, штукатурка, строительные растворы, полимерные изделия — погонажные, прессованные и литые); б) поризация расплавов — шлаковая пемза; в) формование волокон из расплавов; г) получение пористых полимерных структур — поропласт.

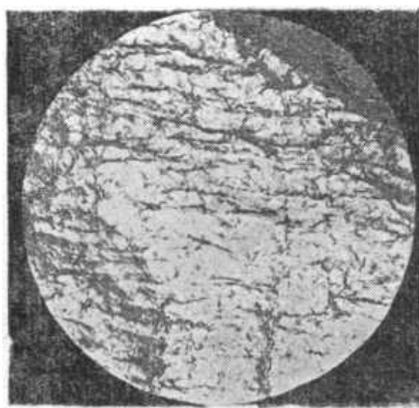


Рисунок 28 - Структура Рисунок 29 –Структура полимергипса.
заглаженной поверхности Реплика, напыленная хромом (X5600)
слоя охры (X5000)

Во всех указанных выше случаях при помощи электронного микроскопа целесообразно проводить исследования цементирующих связок этих материалов, обладающих субмикроскопической структурой, причем главным образом на конечной стадии образования этих структур, т. е. в готовых изделиях. В отдельных случаях можно изучать и полуфабрикат на различных стадиях его изготовления. Однако это затруднительно из-за необходимости остановки процесса производства, что нарушает нормальное течение технологического процесса и часто приводит к изменению изучаемой структуры.

Для изучения структур связок может быть рекомендовано приготовление препарата в виде двухступенчатых кварцевых реплик, способ, получения которых подробно изложен в п. III настоящей главы.

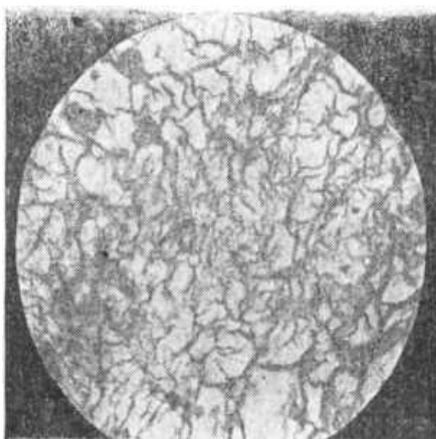


Рисунок 30 - Структура поверхности глифталиевого линолеума.
Реплика, напыленная хромом (X5600)

На рисунке 28, 29 и 30 показана субмикроскопическая структура различных строительных материалов, полученная методом двухступенчатых реплик. В отдельных случаях структуру строительных материалов можно исследовать и в коллодиевых репликах. На рисунке 31 показан электронномикроскопический снимок лаковой реплики с глиняного сырца.



Рисунок 31 - Структура поверхности глиняного сырца. Реплика, напыленная хромом (X11000)

Примеры изучения процессов изменения структуры строительных материалов под влиянием различных факторов.

В процессе эксплуатации строительных материалов в зданиях и сооружениях их разрушению предшествует процесс изменения структуры; кинетика развития этого процесса и определяет сроки службы материала в данных условиях, т. е. его долговечность.

Как показали исследования [35], основным в этом процессе является изменение структуры связки строительных материалов (минеральной или

органической), так как зерна наполнителя незначительно изменяют свою структуру и прочность.

В данном случае электронномикроскопическое изучение структуры связки строительных материалов возможно проводить только методом реплик. Ввиду того что реплика является лишь отпечатком изучаемой поверхности и поэтому не может быть подвергнута никаким дополнительным исследованиям, необходимо параллельно проводить исследования влияния различных факторов на препаратах данного материала, которые затем могут быть подвергнуты электроннографическому, рентгеновскому, химическому и другим методам исследования, позволяющим расшифровывать и объяснять картину изменения структуры этого материала, наблюдаемую в электронном микроскопе.

Большинство строительных материалов на минеральной связке (строительные растворы, бетоны, силикатные изделия, керамика) проверены временем в различных условиях эксплуатации и сроки их службы могут быть приближенно определены из опыта применения в строительстве.

Опыт применения новых видов строительных материалов, особенно полученных на основе полимеров, пока еще недостаточен. Между тем известно, что полимерные связки склонны к «старению» — самопроизвольному быстрому изменению структуры, сопровождающемуся потерей прочности. Исследования процесса «старения» показали [47—49], что для различных видов полимеров этот процесс ускоряется под влиянием различных факторов: температуры, влажности, давления, действия агрессивных сред и пр. Поэтому в данном разделе мы остановимся главным образом на методике электронномикроскопического исследования структурообразования полимерных строительных материалов. Как уже отмечалось, изучение этого процесса под электронным микроскопом возможно в основном методом реплик.

Изготовление реплик с органических объектов — трудная и мало разработанная операция, так как большинство этих объектов реагирует с растворителями органических лаков, что заставляет применять для получения реплик в основном метод напыления исследуемой поверхности металлом или кварцем в вакууме. Помимо сложности этого метода, такая реплика с трудом отслаивается от поверхности органического объекта.

Из полимерных строительных материалов коллодиевые реплики удается получать, например, для поливинилхлоридных пленок, причем толщина реплики должна быть около 400 Å, что можно фиксировать по интерференционным цветам. Отслаивание коллодиевой пленки производится обычным путем с применением желатина. Реплики с

поливинилхлоридных пленок напыляют хромом при следующем режиме:

Угол напыления.....	20°
Сила тока между зажимами.....	20а
Расстояние от поверхности напыления до испарителя.....	8-10 см
Время испарения.....	10 сек
Разрежение под колоколом.....	10 ⁻⁴ мм.рт.ст

В этом случае, согласно расчету получается слой металла с максимальной толщиной ~ 70 А.

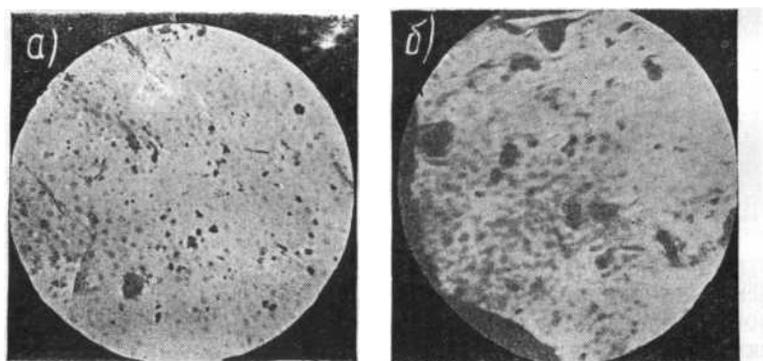


Рисунок 32 - Структура поверхности поливинилхлоридной пленки
а- до облучения; б - после облучения. Реплика, напыленная хромом
(x5600)

На рисунке 32, а и б показаны фотографии реплик, напыленных хромом, с поверхности поливинилхлоридных пленок до и после облучения их под кварцевой горелкой ПРК-2.

Как видно из снимков, структура поверхности пленки после облучения изменяется, она как бы уплотняется. Это положение подтверждается также и изменением коэффициента блеска, который после облучения возрастает почти в три раза, а также соответствующим изменением механических свойств в частности увеличением прочности на разрыв и уменьшением относительного удлинения.

Наиболее удобным для получения реплик с рыхлых и пористых строительных материалов оказался метод двухступенчатых реплик, при котором первый отпечаток получается на размягченной в ацетоне рентгеновской пленке (п. III). Указанный метод дает возможность получать удовлетворительные препараты почти с любых объектов строительных материалов.

В отдельных случаях удается получить срезы, в частности с поливинилхлоридных пленок. Большим преимуществом этого метода является возможность получения дифракционной картины с выбранного участка просматриваемого образца. Это позволяет судить о степени

упорядоченности структуры рассматриваемого полимерного материала и имеет большое значение при изучении процесса его «старения».

Приводим примеры электронномикроскопического исследования структуры некоторых полимерных материалов с применением изложенных выше методов, а именно, исследование теплоизоляции из фенолспирта с асбестовым волокном. Для расшифровки структуры теплоизоляции необходимо предварительно изучить эталонные снимки отдельных компонентов, в первую очередь смолы. С этой целью предварительно исследовалось изменение структуры фенолспирта под влиянием прогрева и замораживания. Паспортные данные спирта:

Сухой остаток	46,7%
Содержание фенола	6,4%
Концентрация	50,8%
Плотность	1,15

При изучении влияния прогрева препараты готовили из эмульсии фенолспирта в воде и затем прогревали в сушильном шкафу при температуре 170°C в течение 17,5 мин., что соответствует режиму прогрева, принятому при промышленном получении минераловатных теплоизоляционных материалов на основе фенолспирта. Для проведения электронно-микроскопических исследований с затвердевшего препарата снимали лаковые реплики.

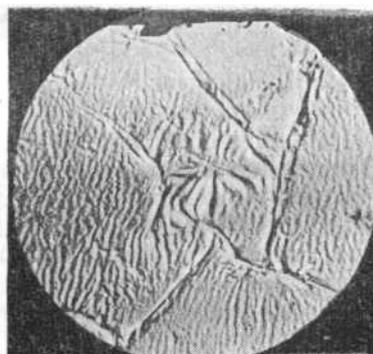
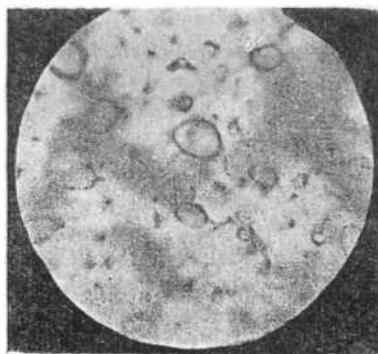


Рисунок 33 - Структура поверхности пленки фенолспирта. Двухступенчатая реплика, напыленная хромом (X5600)20 суток при -15° (X5600)

Рисунок 34 - Структура поверхности пленки фенолспирта после замораживания в течение 20 суток при -15° (X5600)

Ввиду того что фенолспирт изменяет структуру после прогрева, необходимо проводить дальнейший прогрев пленок фенолспирта при температуре 35°C в течение 7 суток (максимальная продолжительность самой высокой температуры лета в средней климатической зоне СССР). Изменение структуры фенолспирта в условиях прогрева свидетельствует об общем уплотнении препарата.

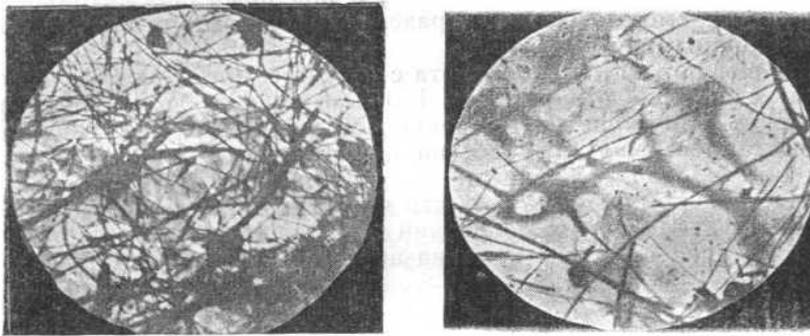


Рисунок 35-Структура асбес- Рисунок 36-Структура асбестовой
 товой изоляцииина связке из фенолспирта
 связке из фенолспирта.послепрогрева при 170°C в течение
 Одноступенчатая алюми- 175 мин. Одноступенчатая
 ниевая реплика, напылен- кварцевая реплика (X5600)
 ная хромом (X5600)

Испытания фенолспирта в условиях отрицательных температур дают еще более определенное изменение его структуры. Замораживанию подвергали отвержденные образцы фенолспирта, с которых затем снимали двухступенчатые кварцевые и лаковые реплики. Замораживание осуществлялось в морозильной камере при температуре -15°C и относительной влажности 80% в течение 20 суток. Результаты испытания представлены на Рисунок 33 и 34. Как видно из снимков, в условиях мороза фенолспирт интенсивно структурируется. В исходном образце (см. рисунок 33) можно наблюдать неопределенную структуру, напоминающую структуру раствора сразу после приготовления, но несколько более плотную. После продолжительного замораживания образуется сплошная разветвленная структура (см. рисунок 34). Исследованные образцы были дополнительно подвергнуты рентгеновскому анализу на ионизационной установке УРС-50И при режиме установки: напряжение 35 кв, сила тока 8 ма, ширина щелей 0,5; 1 и 0,25 мм, скорость счетчика 2 об/мин и постоянная времени 4 сек.

На рентгенограммах после замораживания можно было отметить большую общую плотность диффузных колец и появление нового гало с расстоянием (по максимуму) 13,84 А.

Ниже приведена методика электроннамикроскопического изучения структуры на примере фенолспирта с асбестовым волокном.

Предварительно получают снимки асбестового волокна. Для этой цели волокно диспергируют в измельчителе тканей и из него готовят препарат путем нанесения капли водной суспензии на подложку.

Снимки одноступенчатой алюминиевой реплики образца фенолспирта с асбестовым волокном, затвердевшего на воздухе, представлены на рисунке 35. На снимках видно, что волокна асбеста налипли на пленку

реплики и под ними просматривается структура смолы. Таким образом, полученные реплики являются ложными.

Затем образцы фенолспирта с асбестом нагревают в сушильном шкафу до температуры 170°C в течение 17,5 мин. Фотография одноступенчатой кварцевой реплики с этого образца представлена на рисунке 36; на нем отчетливо видна картина структурирования фенолспирта под влиянием нагрева.

Исследование показало, что частицы асбеста не обволакиваются фенолспиртом, последний структурируется самостоятельно, скрепляя при этом волокна асбеста.

Контрольные вопросы

1. Когда начали применять электронную микроскопию?
2. Какое увеличение могут дать электронные микроскопы?
3. Какими приборами изучают процессы гидратации вяжущих, полимеризации смол, начала муллитизации каолинового черепка и т. д., что не возможно наблюдать при помощи светового микроскопа?
4. Какие исследования позволяют изучить структурный анализ кристаллической решетки мельчайших минеральных, полимер-минеральных и полимерных композиций строительных материалов?
5. Какое увеличение можно получить применением оптического микроскопа?
6. Какое минимальное разрешаемое расстояние для видимого света в оптическом микроскопе?
7. Что относится к прямым, а что к косвенным методам исследования объектов?
8. Из какого материала изготавливают подложки?
9. Приведите простую методику получения угольной пленки.
10. На какую поверхность напыляют титановую пленку, чтобы ее можно было легко снять?
11. Какими методами предотвращают разрушение титановой пленки при сушке?
12. В каких спиртах промывают титановую пленку?
13. Какой режим напыления позволяет получить прочные титановые пленки?
14. На какую поверхность напыляется кварцевая пленка?
15. При каком давлении вакуума напыляется кварцевая пленка?
16. Что представляют собой оксидные пленки?
17. Как получают кварцевые реплики?
18. Как производится отслаивание кварцевой реплики?

Глава 3. Световая микроскопия

В области изучения строительных материалов, сырья, используемого для их производства, и полупродуктов, возникающих на различных стадиях технологических процессов, методы световой микроскопии занимают одно из первых мест. Они дают возможность установить фазовый состав материала и выяснить особенности микроструктуры — размеры и распределение фаз, последовательность их выделения, характер пор и трещин. Зная фазовый состав и структуру, можно в свою очередь расшифровать ход фазовых превращений и структурообразования при производстве исследуемого материала, а также определить характер возможных изменений материала в строительных конструкциях при эксплуатации.

Микроскопические методы изучения минеральных строительных материалов развиваются особенно интенсивно в последние 30 лет, когда трудами советских ученых (Д. С. Белянкина, В. В. Лапина, Б. В. Иванова, Н. А. Торопова и их учеников) была создана новая область петрографии — петрография технического камня.

На основе результатов многолетних исследований по технической петрографии выпущены монографии как общего характера [1—3], так и специальные, посвященные описанию отдельных видов минеральных строительных материалов [4-8].

В значительно меньшей степени указанные методы разработаны применительно к изучению растворов и бетонов, силикатных и асбестоцементных материалов, грубой строительной керамики. Вопросы же микроскопического исследования новых строительных материалов — полимерных, ячеистых, тепло- и звукоизоляционных, растворов и бетонов на новых вяжущих — практически не освещались в нашей литературе.

Вопросы микроскопического изучения природного сырья (естественных горных пород, руд) разбираются наиболее полно в учебниках [9—11] и справочниках [12—19] по минералогии и петрографии.

3.1 Физические основы методов световой микроскопии

Методы световой микроскопии основаны на использовании законов геометрической оптики, по которым построены современные микроскопы — приборы, служащие для получения увеличенных изображений мелких объектов; законов физической оптики, обеспечивающих установление оптических свойств кристаллических и аморфных фаз, слагающих изучаемые объекты, и законов кристаллооптики, дающих возможность по оптическим свойствам расшифровать особенности кристаллического строения и идентифицировать указанные фазы.

Теоретические положения геометрической оптики подробно разобраны в общих руководствах [20]. Изданы многочисленные капитальные труды, посвященные законам физической оптики и кристаллооптики [21—24]. Поэтому мы не рассматриваем теорию метода и ограничиваемся краткими пояснениями, необходимыми для понимания тех или иных оптических схем и конкретных приемов микроскопического исследования.

В меньшей степени используются законы кристаллографии, позволяющие в отдельных случаях судить о составе и строении кристаллических фаз по форме их зерен и спайности [25]. Вспомогательную роль играют определения некоторых химических и физических свойств фаз — устойчивости при травлении теми или иными реагентами, твердости, хрупкости, магнитности, электропроводности и др. [26—28].

Методы световой микроскопии имеют четкие границы применения, обусловленные как техническими возможностями современной аппаратуры, так и особенностями строения исследуемых фаз.

Максимальное увеличение наиболее совершенных световых микроскопов при работе с сухими объективами не превышает 1200, и только при использовании масляной иммерсии достигает 2100, что позволяет достаточно четко различать выделения с размером не менее 0,4 *мк*. Переход на ультрафиолетовое излучение и кварцевую оптику дает возможность повысить разрешающую способность микроскопов до 0,2 *мк*.

Форма и некоторые оптические свойства (ориентировочная величина показателя преломления, характер и угол погасания, анизотропность) определяемы только для более крупных кристаллов с размером от 2—5 *мк* и выше. Такие диагностические признаки анизотропных кристаллов, как наличие плеохроизма, ориентировочная величина двупреломления и знак главной зоны, могут быть установлены для фаз с размером кристаллов не менее 0,005—0,01 мм. Наконец, полная оптическая характеристика может быть дана кристалликам с поперечником более 0,02—0,03 мм. В соответствии с этим уверенная диагностика кристаллических фаз обеспечивается при размерах их выделений не менее 0,02—0,03 мм. Фазовый состав мелкозернистых объектов (при размере выделений менее 0,02 мм) большей частью не может быть однозначно расшифрован при помощи одних методов световой микроскопии. В таких случаях необходимо комплексное использование данных химического анализа, термографии, рентгеноструктурного анализа и других методов исследования.

Наиболее сложна расшифровка состава и структуры тонкодисперсных строительных материалов с преобладающими размерами зерен от 1—2 *мк* и менее (например, глин и продуктов их обжига, продуктов твердения вяжущих веществ).

Поэтому развитие методов световой микроскопии в первую очередь идет по линии увеличения разрешающей способности оптических приборов за счет использования ультрафиолетового излучения (практически ультрафиолетовый микроскоп пока применяют только в биологии) и повышения качества (контрастности и четкости) изображения при больших увеличениях при помощи специальных приспособлений (конденсоров бокового освещения и темного поля, фазоконтрастного устройства и пр.).

Весьма перспективен также переход к комплексному изучению фазовых превращений и структурообразования строительных материалов при их производстве и эксплуатации, реализуемый при помощи приставок к микроскопу (нагревательные и охлаждающие приставки).

Надежность идентификации фаз, слагающих изучаемый материал, методами световой микроскопии зависит и от особенностей их кристаллического строения.

Известно, что аморфные вещества характеризуются изотропностью, т. е. равноценностью оптических свойств в различных направлениях. Кристаллы в подавляющем большинстве случаев имеют векториальное строение и являются анизотропными. Исключение составляют вещества, кристаллизующиеся в кубической сингонии, которые также изотропны. Анизотропные фазы обладают наиболее полным комплексом диагностических свойств, среди которых основное значение имеют кристаллооптические. Такие показатели, как морфология (форма), спайность, твердость, являются второстепенными.

Идентификация изотропных кристаллических фаз (кубической сингонии) более сложна и менее определена, так как основывается преимущественно на кристаллографических особенностях — морфологии и спайности, а также на данных диагностического травления. Из оптических свойств в этом случае могут быть определены цвет, величина показателя преломления, отражательная способность.

Наименьшим количеством диагностических свойств характеризуются аморфные фазы. Поэтому изучение аморфных фаз — стекол, гелевидных продуктов твердения вяжущих, полимеров — наиболее затруднено.

Идентификация кристаллических фаз часто усложняется развитием изоморфных смесей в некоторых широко распространенных группах минералов — окислах (RO-фаза, шпинели), сульфатах (квасцы), карбонатах (анкериты, манганокальциты); силикатах (калиевые полевые шпаты, плагиоклазы, мелилиты и др.). Изоморфизм обусловлен одинаковой структурой и близкими размерами решетки кристаллизующихся веществ, в результате чего может происходить замещение атомов или ионов, близких по величине радиуса, валентности и типу. Обычно образование изоморфной смеси приводит к изменению физических свойств (в том числе и оптических констант),

пропорциональному содержанию исходных составных частей этой смеси. Состав изоморфной смеси расшифровывается под микроскопом достаточно надежно только при большом различии в свойствах конечных членов, например при различии, в светопреломлении от 0,05 и выше. Если же разница в свойствах мала, то для определения состава смеси необходимо применять химические, спектральные или рентгеноструктурные методы анализа.

Сырье, полупродукты и строительные материалы минерального происхождения слагаются преимущественно анизотропными кристаллическими фазами, сравнительно легко идентифицируемыми (даже в случае изоморфных смесей) по оптическим свойствам. Среди металлов преобладают изотропные непрозрачные фазы, представленные часто сложными твердыми растворами. Поэтому микроскопическое изучение металлов производится обычно не для установления состава (что значительно проще достигается методами химического или спектрального анализов), а для исследования особенностей структуры и неметаллических включений.

Органические вещества растительного происхождения (древесина, камыш и др.) и некоторые минеральные (например, парафин) анизотропны, но характеризуются изменчивостью оптических констант, которые в связи с этим не имеют диагностического значения. Синтетические органические строительные материалы в большинстве случаев аморфны и имеют также непостоянные показатели светопреломления. Поэтому целью микроскопического исследования строительных материалов на органической основе является выяснение ориентировки органического волокна и других особенностей микроструктуры.

Следовательно, методы световой микроскопии можно применять:

а) в качестве основных — при исследовании минеральных строительных материалов с размером преобладающих фаз более 0,03—0,05 мм;

б) на равных правах с термическим и рентгеноструктурным анализами — при изучении тонкодисперсных минеральных строительных материалов;

в) в качестве вспомогательных (при основной роли химических и спектральных методов) — в случае изучения аморфных фаз—стекол, гелевидных продуктов твердения вяжущих, а также металлов;

г) в качестве подсобных — при исследовании строительных материалов органического происхождения, где основную роль должны играть методы органического химического анализа и инфракрасной спектроскопии.

3.2 Аппаратура и техника методов

3.2.1 Оптические приборы и приспособления

Микроскоп проходящего света

Микроскопы проходящего света распространены наиболее широко. Их применяют как при биологических исследованиях, так и в петрографии — при изучении горных пород и технического камня.

В геометрической оптике принято, что свет распространяется по законам волновой теории. Свет обладает колебаниями, направленными перпендикулярно к световому лучу. Плоскость колебаний непрерывно и быстро меняется, как бы вращаясь вокруг луча. При упорядочении колебательных движений в определенной плоскости мы получим поляризованный свет. Практически поляризация светового луча достигается либо при помощи призм из исландского шпата (призмы Николя, Аренса или Франка-Риттера), либо при помощи так называемых поляроидов — прозрачной пленки с нанесенным на ее поверхность слоем одинаково ориентированных кристалликов герапатита (иодистого производного хинина).

Оптическая система биологического микроскопа (серии МБИ модели № 1—13) состоит из трех групп линз, объединенных в конденсоре, объективе и окуляре. Она схематически изображена на рисунке 37.

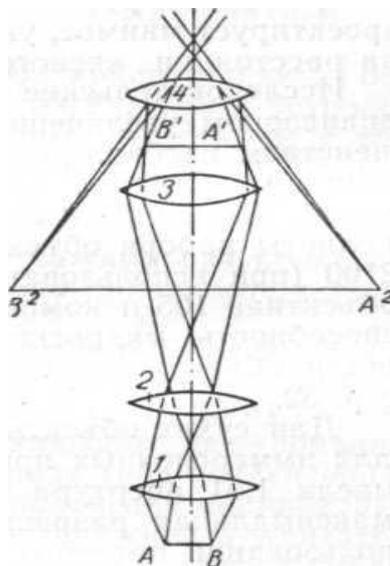


Рисунок 37 - Оптическая схема биологического микроскопа
1 и 2 – линзы объектива; 3 и 4 – линзы окуляра; АВ – объект; A^1B^1 – обратное увеличенное действительное изображение объекта; A^2B^2 – мнимое увеличенное обратное изображение объекта.

Линзы 1 и 2 составляют основную часть оптической схемы — объектив, дающий увеличенное изображение рассматриваемого предмета. Обычно в объективах в зависимости от разрешающей способности

насчитывается от 4 до 10 линз, но для простоты число линз на схеме сокращено. Линзы 3 и 4 входят в окуляр, предназначенный для того, чтобы увеличить изображение, полученное при помощи объектива, и сделать его отчетливым и резким. При этом окуляр не добавляет новых, не выявленных объективом деталей к изображению.

Лучи света, пройдя через конденсор и объект $A—B$ в объектив, преломляются и попадают в линзу 3 окуляра, позади которой в плоскости окулярной диафрагмы дают обратное увеличенное действительное изображение объекта $A^1—B^1$. Это изображение рассматривается при помощи линзы 4, которая проектирует мнимое, увеличенное, обратное изображение $A^2—B^2$ на расстоянии «ясного зрения» в 250 мм от глаза.

Исследовательские возможности микроскопа определяются диапазоном увеличений, разрешающей способностью и совершенством изображения. Общее увеличение микроскопа при стандартной длине тубуса 160 мм равно произведению увеличений объектива и окуляра. Диапазон увеличений зависит от полноты набора объективов и окуляров и может достигать 2100 (при использовании наиболее сильного иммерсионного объектива 105 и компенсационного окуляра 20). Разрешающая способность микроскопа (соответствует разрешающей способности объектива) определяется по формуле, приведенной на стр. 32.

Для сухих объективов максимальная апертура равна 0,95, для иммерсионных при показателе светопреломления кедрового масла 1,51 апертура может достигать величины 1,43. Отсюда максимальная разрешающая способность микроскопа при использовании простого света и наиболее сильных иммерсионных объективов равна 0,4 мк. Применение лучей с меньшей длиной волны, например ультрафиолетовых, дает возможность повысить разрешающую способность микроскопа до 0,2 мк. Наиболее употребительны объективы с апертурой до 0,85 (сухие) и 1,25 (иммерсионные), обеспечивающие разрешающую способность микроскопа (при использовании простого света) в пределах до 0,64—0,44 мк.

Совершенство изображения достигается применением объективов, исправленных в отношении сферической и хроматической аберрации, и компенсационных окуляров. Исследования при малых увеличениях рационально проводить при помощи объективов-ахроматов (исправленных в сферическом отношении полностью, а в хроматическом — только к желтому и синему цветам) и обычного окуляра Гюйгенса. При работе с большими увеличениями лучшими являются апохроматы, полностью исправленные в сферическом и хроматическом отношениях, но дающие некоторое искривление поля зрения (что устраняется компенсационным окуляром).

Конденсор обеспечивает нужную концентрацию световых лучей на объекте, тем большую, чем выше увеличение и меньше поле зрения. Наиболее яркое освещение объекта достигается при его нахождении в

фокусе конденсора. Степень освещенности регулируется перемещением конденсора по вертикали при помощи ирисовой диафрагмы и изменением его апертуры (что возможно в двух-трехлинзовых конденсорах при смене верхней-линзы). Для полного использования апертуры конденсора нужно, чтобы она соответствовала апертуре объектива. Поэтому при работе с сильными иммерсионными объективами иммерсионную среду необходимо вводить не только в пространство между покровным стеклом и объективом, но и между верхней линзой конденсора и предметным стеклом.

Большое значение для работы имеют конструктивные особенности микроскопа в части крепления объективов и устройства предметного столика. Наиболее удобны микроскопы с вращающимся столиком и щипцовым креплением объективов, позволяющие предварительно центрировать каждый объектив в отдельности. Револьверная система крепления несколько ускоряет смену объективов, но вынуждает каждый раз проверять центровку столика микроскопа, особенно при работе с большими увеличениями.

В качестве источников света предпочтительны специальные осветители, например осветитель ОИ-19, снабженный матовым стеклом, синим светофильтром и лампочкой (8 *вт*, 20 *в*).

Поляризационный микроскоп включает две дополнительные призмы или два поляроида — внизу (под конденсором) собственно поляризатор, служащий для получения поляризованного света, и сверху, над объективом, выдвигной анализатор. Плоскость колебаний световых лучей, проходящих через анализатор, ориентирована перпендикулярно к плоскости колебаний лучей, прошедших через поляризатор. Поэтому при включении анализатора поле зрения затемняется, так как в отсутствие анизотропных кристаллических фаз световые колебания, обусловленные поляризатором, поглощаются анализатором.

Как известно, анизотропные кристаллические фазы характеризуются векториальностью оптических свойств. Поляризованный свет распространяется через анизотропный кристалл с разной скоростью в различных направлениях, зависящих от особенностей его строения. При этом наблюдаются явления раздвоения светового луча вследствие двойного лучепреломления и интерференции — взаимодействия этих лучей (возможного при совпадении плоскостей поляризации их).

Для исследований в сходящемся свете, необходимых при определении основы и оптического знака (см. стр. 114) анизотропных кристаллов, поляризационные микроскопы снабжают двумя дополнительными линзами — линзой Лазо над конденсором и линзой Бертрана в тубусе под окуляром. Ход лучей в этом случае виден из рисунка 38. Все модели поляризационных микроскопов снабжены также щипцовым устройством для крепления объективов, вращающимся столиком с нониусом, дающим

возможность снимать отсчеты с точностью до 6 мин. и прорезью в тубусе (над объективом), позволяющей вводить компенсационные пластинки (стр. 112) строго под углом 45° к плоскостям колебаний поляризованного света.

Наиболее современной моделью отечественного поляризационного микроскопа является микроскоп МИН-8, характеризующийся наличием отклоняющей окулярной насадки и стационарного осветителя, укрепленного в нижней части станины микроскопа. Приложенный к МИН-8 набор окуляров и объективов обеспечивает возможность проведения исследований с увеличением до 1350 при сохранении достаточной освещенности поля зрения.

В окулярную насадку вмонтирована вращающаяся обойма с тремя монохроматическими светофильтрами, позволяющими производить определения светопреломления в иммерсии методом хроматической вариации (см. стр. 119).

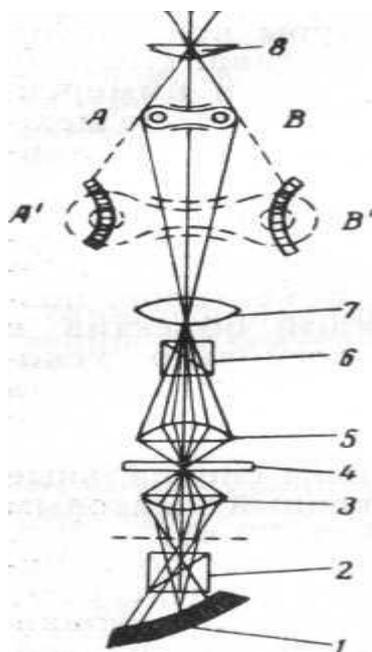


Рисунок 38 - Ход лучей в поляризационном микроскопе при исследовании в сходящемся свете

1 – зеркало; 2 – поляризатор; 3 – конденсор с линзой; 4 – исследуемый анизотропный кристалл; 5 – объектив; 6 – анализатор; 7 – линза Бертрана; 8 – окуляр; АВ – обратное действительное увеличенное изображение коноскопической картины двухосного кристалла в плоскости окулярной диафрагмы; A^1B^1 – обратное мнимое увеличенное изображение той же картины на расстоянии «ясного зрения» в 250 мм от глаза.

Менее удобны в работе (особенно иммерсионным методом) микроскопы моделей МИН-4 и МИН-5, хотя их можно улучшить путем установки наклонной монокулярной насадки МНН или бинокулярной насадки АУ-12. Малый дорожный микроскоп МИН-7 хорош для экспедиционных условий, но в связи с недостаточно светосильным

конденсором и отсутствием линзы Лазо не может быть использован для точных определений, требующих больших увеличений (выше 500). Достоинством его является возможность замены обычного конденсора конденсором темного поля или фазоконтрастным устройством, чего не позволяют конструктивные особенности большинства других поляризационных микроскопов. Наименее совершенны, но вполне могут применяться и старые микроскопы марок МП-2, МП-3 и МП-4.

При отсутствии поляризационного микроскопа для петрографических исследований в проходящем свете можно применять биологические микроскопы с накладными поляроидами. Однако в этом случае невозможны точные определения в сходящемся свете из-за отсутствия линзы Лазо (линза Бертрана легко может быть заменена точечной диафрагмой) и прорези в тубусе для фиксированного введения компенсаторов. При переоборудовании обычного биологического микроскопа для кристаллооптических исследований в поляризованном свете нужно вставить крест нитей в фокальную плоскость окуляра, обеспечить фиксацию креста нитей в строго определенном положении — параллельно направлениям колебаний света, пропускаемого поляризатором и анализатором, и дополнить вращающийся столик круговой шкалой с 360 делениями. Переделанный таким образом микроскоп вполне пригоден для изучения шлифов и иммерсионных препаратов при средних увеличениях. Переделка биологического микроскопа может быть выполнена любой механической мастерской.

Наиболее точные оптические определения выполняют при помощи универсального столика Е. С. Федорова. Столик позволяет вращать препарат вокруг нескольких осей (четырёх или пяти), пересекающихся в его центре [29, 30]. При изучении строительных материалов федоровский метод почти не применяют из-за недостаточной крупности кристаллов новообразований.

3.2.2 Микроскопы отраженного света

Исследования в отраженном свете применяют для изучения непрозрачных материалов — металлов, рудных минералов, углей, а также некоторых прозрачных, обладающих высокими значениями светопреломления. Кроме того, отсутствие покровного стекла в препаратах (полированных шлифах) дает возможность изучать химические свойства фаз путем травления или окрашивания и определять некоторые физические их свойства — твердость, хрупкость, электропроводность и др.

Для этой цели применяются микроскопы минералогические (рудные) или металлографические. Рудные микроскопы отличаются от минералогических наличием opak-иллюминатора — осветителя отраженного света.

Опак-иллюминатор представляет собой полую трубку, присоединенную к тубусу микроскопа непосредственно над объективом. Ось opak-иллюминатора перпендикулярна оптической оси микроскопа. Схематический разрез opak-иллюминатора, установленного на рудном микроскопе МИН-6, показан на рисунке 39. Световые лучи от лампочки фокусируются конденсором, поляризуются и, пройдя через две диафрагмы (апертурную и полевую), попадают на устройство, которое служит для отклонения лучей, идущих из opak-иллюминатора в объектив. Оно состоит из призмы полного внутреннего отражения или стеклянной пластинки, поставленной под углом 45° к оптическим осям opak-иллюминатора и микроскопа. Призма загораживает половину рабочего отверстия объектива, в связи с чем апертура последнего используется только наполовину. Это уменьшает разрешающую способность, т. е. снижает четкость изображения. Преимуществом призмы является то, что она отражает весь падающий на объект свет. Стеклянная пластинка, наоборот, обуславливает двукратное ослабление интенсивности света, но оставляет открытым рабочее отверстие объектива.

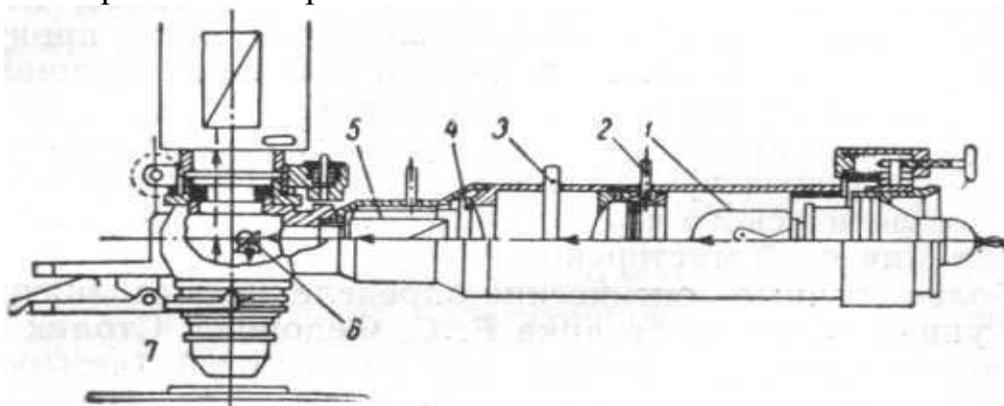


Рисунок 39 - Схематический разрез opak-иллюминатора минараграфического микроскопа

1—лампочка; 2 — ирисовая диафрагма; 3 и 4 — линзы конденсатора; 5 — поляризатор; 6 — отклоняющая призма; 7 — объектив

Таким образом, в этом случае апертура используется полностью. Ход лучей в opak-иллюминаторе с отклоняющим устройством обоих типов показан на рисунке 40.

В большинстве рудных микроскопов возможна смена отклоняющего устройства. Благодаря этому при работе с небольшими увеличениями можно пользоваться призмой полного внутреннего отражения, обеспечивающей наибольшую освещенность поля зрения, а при исследованиях в иммерсии (с увеличением от 400 и выше) — применять пластинку, позволяющую максимально использовать апертуру объектива. Менее распространен новый тип отклоняющего устройства — зеркальный металлический язычок, загораживающий весьма малую часть рабочего

отверстия объектива и обеспечивающий в то же время достаточную освещенность поля зрения.

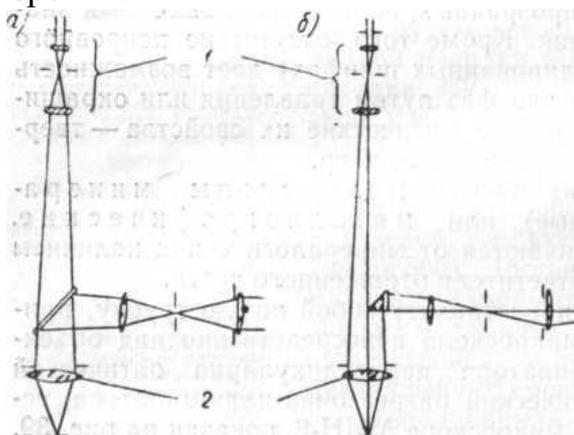


Рисунок 40 - Ход лучей в микроскопе с opak-иллюминатором
а – с отклоняющей пластинкой; *б* – с призмой полного внутреннего отражения; 1 – окуляр; 2 – объектив

Объективы рудных микроскопов монтируются в укороченной оправе и не исправляются с учетом толщины покровного стекла, подобно объективам для проходящего света. Поэтому взаимозаменяемы объективы малых увеличений (до 15—20). При работе с большими увеличениями следует применять только специальные короткомонтированные объективы.

В отличие от ранее описанных микроскопов для проходящего света рудные микроскопы снабжаются опускающимся столиком (что обеспечивает возможность изучения больших штуфов) и однолинзовым слабым конденсором, позволяющим изучать прозрачно-полированные шлифы в проходящем свете при малых увеличениях. В некоторых моделях конденсор проходящего света вообще отсутствует. Наиболее удобен для работы минераграфический микроскоп МИН-6, снабженный достаточно мощным opak-иллюминатором с 6-в лампочкой. Старые микроскопы моделей МП-4 и МП-5 значительно хуже, так как не обеспечивают достаточной освещенности поля зрения при работе с большим увеличением, особенно в иммерсии.

Промышленность выпускает специальные opak-иллюминаторы для дооборудования минералогических или биологических микроскопов: осветитель отраженного света ОИ-12 (для поляризационных микроскопов МИН-4 и МИН-5) и осветитель ОИ-21 (для биологических микроскопов). Исследование непрозрачных материалов, причем не только металлов, может с успехом производиться при помощи металлографических микроскопов, как горизонтальных (МИМ-3, МИМ-8м), так и вертикальных (МИМ-5, МИМ-6, МИМ-7).

Компоновка металлографических микроскопов имеет свои особенности: объектив и вся оптическая схема у них неподвижны, а перемещается по вертикали (при помощи механизмов грубой подачи и микрометричного) укрепленный над объективом предметный столик. Исследуемый образец укладывают на столик полированной стороной вниз, фокусировка производится при помощи микрометричного механизма столика. Все отечественные металлографические микроскопы имеют два окуляра — для визуального наблюдения и фотографирования — и фотографическую камеру, рассчитанную на пластинки размером 9×12 или 13×18 см. Переключение светового луча с одного окуляра на другой осуществляется посредством призмы полного внутреннего отражения.

Горизонтальные микроскопы позволяют производить исследования в поляризованном свете, применять косое освещение и поэтому они значительно удобнее вертикальных. На рисунке 41 показана оптическая схема металлографического горизонтального микроскопа МИМ-8.

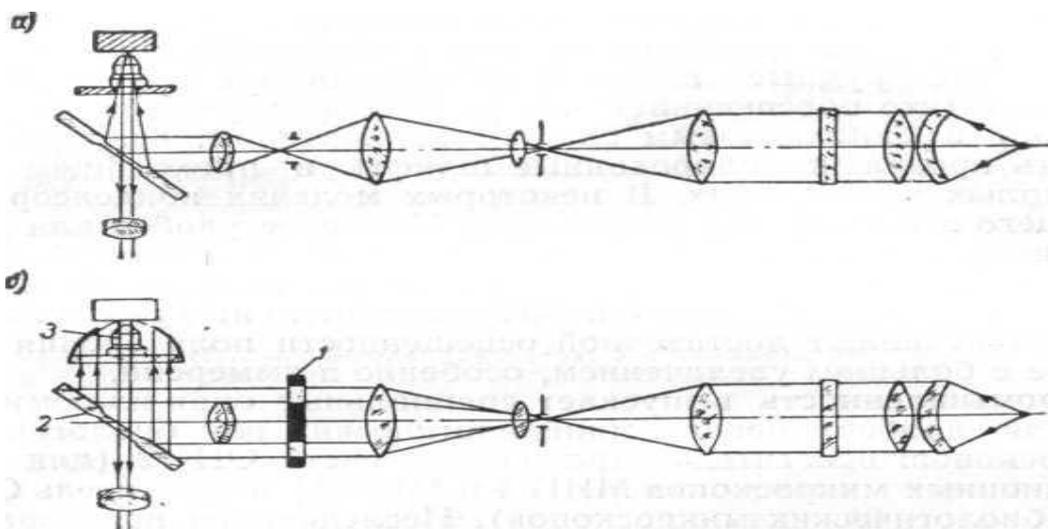


Рисунок 41 - Оптическая схема горизонтального металлографического микроскопа

a - при исследовании в светлом поле; *б* – при исследовании в темном поле; 1 – кольцевая диафрагма; 2 – кольцевое зеркало; 3 – конденсор с зеркальной параболической поверхностью вокруг объектива

Перевернутое положение шлифа полированной плоскостью вниз делает невозможным определение твердости минералов при помощи иглы и не позволяет наблюдать за ходом травления, так как при этом просматриваются и фотографируются лишь протравленные образцы с удаленным реактивом. В минераграфическом же микроскопе при нормальной установке шлифа можно наблюдать динамику травления, реакции окрашивания и проводить некоторые микрохимические определения. Вместе с тем металлографические микроскопы имеют и существенные преимущества: несравненно большая освещенность поля

зрения (вследствие применения сильных ламп мощностью до 170 вт), более полный набор объективов, обеспечивающий получение увеличений до 1800, возможность исследования в светлом и темном поле.

После несложного дооборудования металлографический микроскоп может быть использован для изучения прозрачных и прозрачно-полированных шлифов из материалов, содержащих как прозрачные, так и непрозрачные фазы. При этом над столиком на кронштейне укрепляют осветительную систему обычного поляризационного микроскопа, состоящую из осветителя, матового стекла, синего светофильтра, поляризатора и конденсора с ирисовой диафрагмой. При дооборудовании необходимо обеспечить точное совпадение оптических осей осветительного устройства и микроскопа МИМ-8.

К микроскопам отраженного света с боковым освещением следует отнести бинокулярные стереоскопические микроскопы МБС-1 и МБС-2, применяющиеся для получения объемных изображений при малом увеличении — до 87. Они особенно удобны для отбора интересующих фаз из рыхлого материала, для изучения текстуры, крупных пор и трещин. Микроскоп МБС-2 смонтирован на конце выдвижного кронштейна, что позволяет проводить изучение больших образцов и изделий. Указанные микроскопы снабжены системой линз для изучения прозрачных материалов в проходящем свете. Стереоскопические бинокулярные микроскопы рассчитаны на использование простого света.

Специальные устройства для изучения тонкодисперсных и малоконтрастных объектов. Значительная часть строительных материалов, например строительная керамика, продукты твердения вяжущих веществ и др., состоит из тонкодисперсных фаз, имеющими малые размеры (0,5—2 мк) и близкую оптическую характеристику. Изучение таких материалов при помощи обычного микроскопа дает весьма малый эффект.

В последние годы предложены и нашей промышленностью освоены специальные принадлежности к микроскопам для изучения тонкодисперсных и малоконтрастных фаз. К таким устройствам относятся конденсоры комбинированного косоугольного освещения, темного поля, эпикообъективы и фазоконтрастное устройство КФ-4.

При помощи косоугольного освещения, т. е. при освещении объекта лучами, образующими с оптической осью микроскопа угол более 30° , можно изучать объекты как в светлом поле (когда лучи, пройдя через объект или отразившись от него, попадают в объектив), так и в темном поле (когда угол между лучами и оптической осью микроскопа превышает 72° и лучи, прошедшие через объект или отразившиеся от него под тем же углом, не попадают в объектив).

Косое освещение дает возможность различать детали изображения выделений тонкодисперсных фаз, и в первую очередь морфологические их

особенности, которые при обычном прямом освещении накладываются друг на друга. Изображение, полученное при косом освещении в светлом поле, отличается от соответствующего изображения в прямом свете также большей контрастностью, объемностью, хорошим выявлением рельефа поверхности (что очень важно для оценки твердости фаз в полированном шлифе). Изображение в темном поле имеет совершенно отличный характер: поле зрения, занятое вмещающей средой (бальзамом, иммерсионной жидкостью, аморфным веществом, преобладающими кристаллическими фазами), представляется темным, а включения тонкодисперсных фаз — светлыми, с резко очерченными контурами.

Косой проходящий свет для исследования в светлом поле может быть получен на любом микроскопе путем смещения ирисовой диафрагмы конденсора в сторону от оптической оси или за счет отклонения зеркала микроскопа. Более удобно приспособление, предложенное сотрудником ВИМСа А. Г. Колотушкиным и названное «двойной диафрагмой» [31]. Оно состоит из двух половинок диафрагмы, одна из которых устанавливается над конденсором и наполовину его закрывает, а другая вставляется в тубус над объективом (через паз для компенсатора) и закрывает вторую половину поля зрения. Между изображениями двух половинок диафрагмы оставляют узкую, регулируемую щель. Детали препарата оказываются при этом освещенными с одной стороны, что резко усиливает контрастность изображения.

Для исследований прозрачных объектов в темном поле выпускается конденсор темного поля ОИ-13, рассчитанный на применение в биологических и минералогических микроскопах — моделях МИН-7 и МИН-8. Однако более удобен комбинированный конденсор проходящего света 3Д, выпускаемый предприятием «Гамма» в Венгерской Народной Республике.

Конденсор 3Д позволяет работать с тремя видами освещения: центральным освещением светлого поля (т. е. обычным), комбинированным косым освещением и освещением темного поля, что достигается сменой фронтальной линзы.

На рисунке 42 показан ход лучей в конденсоре 3Д при косом освещении, которое обеспечивается наличием непрозрачного покрытия на нижней плоскости фронтальных линз.

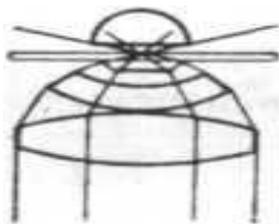


Рисунок 42 - Схема хода лучей в конденсоре 3Д
a — косое освещение в светлом поле; 1 — объектив; 2 — конденсор

При изучении непрозрачных материалов можно также пользоваться косым освещением. Косое освещение светлого поля применяют в бинокулярных стереоскопических микроскопах, рассчитанных на малое увеличение при больших фокусных расстояниях. Оно достигается при помощи специального осветителя, дающего направленный на объект луч с углом примерно 45° к оптической оси микроскопа.

Минераграфические микроскопы не рассчитаны на использование косого освещения, хотя при небольших увеличениях вполне возможна боковая подсветка полированного шлифа. Исследования в косом свете наиболее удобно проводить на горизонтальных металлографических микроскопах МИМ-3, МИМ-8 и МИМ-8м, снабженных металлическими кольцевыми конденсорами с зеркальной параболической поверхностью вокруг объективов.

Схема хода лучей при наблюдении в темном поле показана ранее, на Рисунок 41. Краевые лучи, пройдя кольцевую диафрагму, падают на кольцевое зеркало, окружающее отклоняющую пластинку, и отражаются на вогнутый зеркальный конденсор, собирающий их в плоскости объекта. Рассеянные лучи света, отражаясь от объекта, попадают в объектив и далее в визуальный тубус.

Примерно таким же образом, но значительно проще устроен осветитель отраженного света ОИ-21 для биологических микроскопов, позволяющий производить изучение непрозрачных материалов при прямом освещении и в темном поле. Смена освещения производится при помощи пластинки с двумя круглыми отверстиями, вводимой в корпус осветителя. В одном из отверстий вмонтировано кольцевое зеркальце, освещающее (при дополнительном включении кольцевой диафрагмы) темное поле, в другом — стеклянная отклоняющая пластинка для работы в светлом поле. На рисунке 43 дано схематическое изображение хода лучей в осветителе ОИ-21.

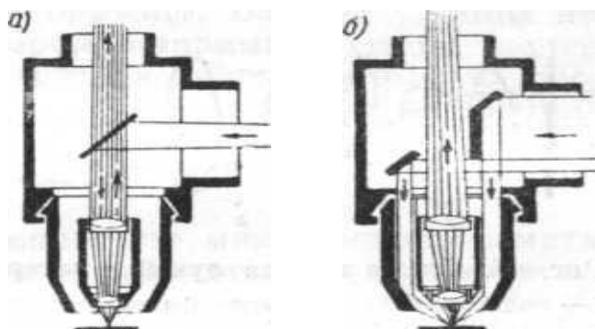


Рисунок 43 - Схема хода лучей в осветителе ОИ-21 с эпиобъективом
а – в светлом поле; *б* – в темном поле

При исследовании в темном поле изображение объекта приобретает обратную контрастность: светлые участки кажутся темными и наоборот.

Более совершенное представление о тонкодисперсном малококонтрастном материале дает наблюдение методом фазового контраста. При этом используют контрастное устройство КФ-4, устанавливаемое на место конденсора в биологические микроскопы или поляризационные микроскопы МИН-7 и МИН-8, и специальные объективы с фазовым кольцом, нанесенным на внутреннюю поверхность линзы вблизи выходного зрачка объектива. Фазоконтрастное устройство представляет собой револьверный диск с кольцевыми диафрагмами, укрепленный между ирисовой диафрагмой и конденсором. Смена диафрагм производится путем поворота диска. Центрировка кольцевых диафрагм относительно фазовых колец объективов (каждому объективу соответствует своя кольцевая диафрагма) производится при помощи винтов.

Прозрачные фазы, отличающиеся от соседних толщиной выделений или величиной светопреломления, рассеивают проходящий через них свет. Лучи, отклоненные какой-либо деталью, и лучи неотклоненные сводятся объективом в соответствующей точке действительного изображения и интерферируют в ней. В результате этого изменяется интенсивность света в данной точке, что определяется соотношением фаз отклоненных или неотклоненных лучей.

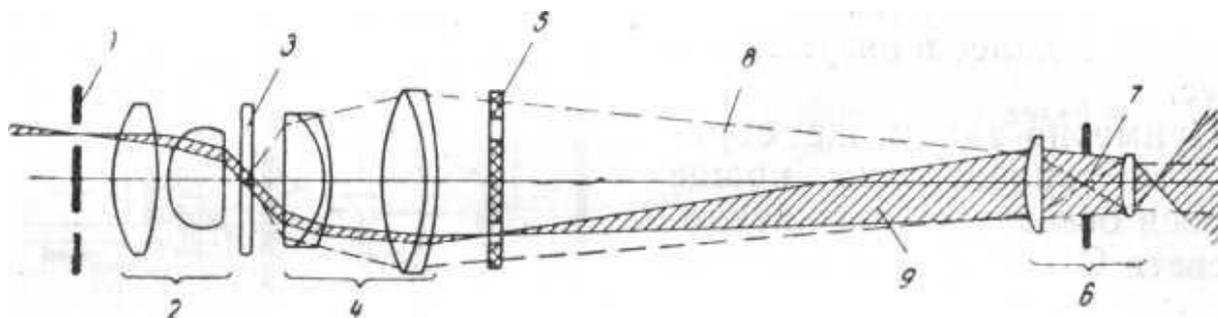


Рисунок 44 - Схема хода лучей в микроскопе с фазоконтрастным устройством

1 — кольцевая диафрагма фазоконтрастного устройства; 2 — конденсор; 3 — препарат; 4 — объектив; 5 — фазовая пластинка; 6 — окуляр; 7 — изображение объекта мнимое, обратное, увеличенное; 8 — область распространения дифрагированного света; 9 — то же, для прямого света (заштрихованный участок)

При введении в фокальную плоскость фазового кольца, закрывающего только изображение диафрагмы и изменяющего фазы колебаний в лучах, меняется соотношение фаз как отклоненных, так и неотклоненных лучей, сходящихся в точке изображения. Создаваемая разность фаз способствует максимальному усилению или, наоборот, ослаблению этих лучей, в связи с чем рассеивающие свет детали отчетливо выделяются на общем фоне более светлой или более темной окраской, т. е. изображение становится

значительно более контрастным. Ход лучей в микроскопе с фазоконтрастным устройством показан на рисунке 44.

Метод фазового контраста не увеличивает разрешающей способности, но значительно улучшает степень различения прозрачных малоконтрастных материалов. Наиболее полезен этот метод при исследовании тонкодисперсных прозрачных включений в стекле, шлаках, продуктах обжига глины и различных полимерных материалах.

3.2.3 Нагревательные приспособления к микроскопам

Изменения, претерпеваемые исследуемым материалом (сырьем, полупродуктом) при нагревании или охлаждении, изучают при помощи специальных приставок к микроскопам. Конструкции приставок зависят от вида материалов и температурного интервала изучаемых процессов.

Наиболее распространены:

а) в биологии (а также при изучении процессов гидратации вяжущих) — низкотемпературные приставки, имеющие рабочий интервал температур от -20 до $+60^{\circ}\text{C}$, с нагревом или охлаждением препарата посредством термостатирования в жидкости или нагретом воздухе. Современной моделью, например, является столик-термостат Харьковского завода медицинской аппаратуры, рассчитанный на температуры от $+20$ до $+40^{\circ}\text{C}$ при точности регулировки до $0,5^{\circ}\text{C}$. Столик-термостат устанавливается на любом микроскопе и не требует длиннофокусной специальной оптики;

б) в металлографии — высокотемпературные приставки (рассчитанные на рабочую температуру до 2500°C) с нагревом за счет теплового действия электрического тока, пропускаемого непосредственно по исследуемому образцу. Более удобны приставки с вакуумной рабочей камерой, например типа экспериментальной установки Института машиноведения АН СССР;

в) в химии и технологии силикатов — высокотемпературные приставки с рабочей температурой до 1600°C , с нагревом посредством платиновой спирали, окружающей изучаемый препарат.

В последних двух случаях используют микроскопы (металлографические и минералогические), снабженные во избежание перегрева оптики длиннофокусными объективами с рабочим расстоянием порядка 13—15 мм, обеспечивающими возможность наблюдения при увеличении до 400. Вполне работоспособен высокотемпературный микроскоп МВТ, выпускаемый опытным оптико-механическим заводом Ленинградского совнархоза, в котором применены объективы типа ОСФ-16 и ОСФ-22 с ирисовыми диафрагмами. Микроскоп МВТ в комплекте с опак-иллюминатором и нагревательной приставкой может быть использован для изучения как прозрачных, так и непрозрачных строительных материалов.

Аппаратура для исследования в ультрафиолетовых и инфракрасных лучах.

Применение ультрафиолетового света дает возможность значительно (в два раза) повысить разрешающую способность микроскопа. Инфракрасные лучи не повышают разрешающей способности, но проникают сквозь многие непрозрачные органические материалы (уголь, битумы и другие). Поэтому в последние годы микроскопия в ультрафиолетовом свете и инфракрасных лучах развивается довольно быстро.

При изучении материалов в ультрафиолетовых лучах можно установить наличие люминесценции, т. е. свечения под действием ультрафиолетового излучения, определить характер поглощения ультрафиолетовых лучей различными фазами, слагающими материал как визуально, так и посредством микрофотосъемки. Технически это может быть осуществлено при помощи люминесцентных микроскопов МЛ-1 или МЛ-2 и ультрафиолетовых микроскопов МУФ-3м или МУФ-5, снабженных кварцево-флюоритовой оптикой.

Работами ВИМСа [32] установлено, что поглощение в ультрафиолетовом свете, как правило, больше, чем в видимом. Окрашенные минералы большей частью непрозрачны в ультрафиолетовых лучах, а прозрачные нередко поглощают эти лучи, что обуславливает наличие желтой или красной окраски на экране хромоскопа. Метод мало чувствителен, результаты часто определяются агрегатным состоянием вещества и примесями сильно поглощающих ионов, в связи с чем диагностика фаз по интенсивности люминесценции или поглощения ультрафиолетовых лучей весьма ненадежна.

Ввиду этого в минералогической и металлографической практике метод микроскопии в ультрафиолетовом излучении распространения не получил. Однако он безусловно перспективен для исследования люминесцирующих органических, в первую очередь полимерных, материалов.

Микроскопия в инфракрасном излучении разработана преимущественно для биологических объектов. Имеются лишь отдельные указания о применимости этого метода к изучению полупроводников и твердых топлив (углей, сланцев, битумов). Для этих исследований используется отечественное оборудование — инфракрасный микроскоп МИК-1 с короткофокусными объективами — апохроматами.

3.2.4 Подготовка препаратов строительных материалов к исследованию

Изготовление прозрачных и полированных шлифов

Большая часть строительных материалов имеет массивную текстуру (макроскопическое сложение) и сложный многофазный состав, и поэтому в

первую очередь исследуется в шлифах — специальных препаратах, изготавливаемых из образцов материала. В шлифах может быть определено количество фаз, присутствующих в материале, установлен ориентировочный их состав, изучена структура материала, т. е. взаимоотношения слагающих его фаз.

Прозрачный шлиф представляет собой тонкий срез изучаемого материала (толщиной 0,015—0,03 мм), клеенный при помощи пихтового бальзама между двумя стеклышками — предметным и покровным.

Полированный шлиф (или иначе — аншлиф)— образец исследуемого материала с зеркальной плоскостью, полученной при шлифовке с последующей полировкой одной стороны образца.

Методическая работа в части усовершенствования способов подготовки шлифов для минералого-петрографических исследований применительно к строительным материалам проводится в основном в ИГЕМе АН СССР, НИИЦементе и РОСНИИМСе ВСНХ, НИИЖБе и ВНИИНСМе АСиА СССР. Специфические приемы изготовления шлифов из цементного клинкера, глиноземистого шлака, гидратированного цемента, керамики и других строительных материалов описаны О. М. Астреевой [6], Г. Инсли и В. Д. Фрешеттом [3], а из порошков и сырья строительных материалов — А. А. Майером [33]. Методика изготовления прозрачных шлифов из глин изложена в руководстве ВСЕГЕИ [16]. Процесс изготовления полированных шлифов детально описан в монографии И. С. Волынского [26].

Ниже приведена характеристика процесса изготовления прозрачных и полированных шлифов из сырья, полупродуктов и строительных материалов, отличающихся по составу и свойствам [34].

Одновременно даны краткие сведения о необходимом оборудовании и абразивных материалах.

Наиболее распространен шлифовальный станок производственных мастерских Института геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии АН СССР, оборудованный электромотором мощностью 0,52 квт, приводящим во вращение чугунный шлифовальный диск. Диаметр диска 26 см, толщина 4 см. Скорость вращения диска 800 об/мин.

Полировальный станок, изготавливаемый теми же мастерскими, имеет скорость вращения диска несколько меньшую — порядка 550 об/мин. Диаметр диска 15 см, толщина 1 см. Мощность электромотора полировального станка 0,25 квт.

Для тонкой шлифовки (доводки) применяют стекла с размерами 20×20 см, толщиной 15 мм; матовая рабочая сторона такого стекла должна быть плоской. В качестве абразивного материала используют порошок корунда крупностью зерен от 5 до 200 мк. Характеристика абразивов приведена в табл. 1.

Таблица 1 – Характеристика абразивов

Марка порошка	Порошок	Размеры частиц в мк			Назначение порошка
		преобладающие	минимальные	максимальные	
М-180	Шлифовальный	120-180	5	210	Для обдирки То же
М-120	Шлифовальный	60-120	3	150	
М-60	Шлифовальный	20-60	2	100	Для грубой шлифовки на диске
М-20	Микрошлифовальный 30-минутник	15-20	1	60	
М-14	Микрошлифовальный 60-минутник	10-14	1	40	Для доводки на стеклянной доске То же
М-10	Микрошлифовальный 120-минутник	7-10	1	20	
М-7	Микрошлифовальный 240-минутник	5-7	1	15	
М-5	Микрошлифовальный 480-минутник	1-5	1	10	

Номер шлифовального порошка должен соответствовать максимальному размеру зерен корунда (в мк). Присутствие более крупных зерен корунда допускается в количестве не свыше 0,5—1%. При большем содержании таких частиц необходима дополнительная очистка, осуществляемая отмучиванием. Примесь мелких зерен, не соответствующих номеру шлифовального порошка, не является вредной.

При необходимости получения безрельфных полированных шлифов целесообразно применять более тонкие абразивные порошки с максимальной крупностью частиц 3 и 1 мк. Такие порошки готовят из порошка М-5 путем выделения фракций +3 или +1 мк посредством дополнительного отмучивания. Шлифовальные порошки разводятся водой или органической жидкостью до сметанообразной консистенции.

Пихтовый бальзам, применяемый при изготовлении шлифов, готовят специально для этой цели опытно-экспериментальный завод ЦНИЛХИ в г. Химки Московской области. Светопреломление пихтового бальзама составляет примерно 1,53. Для изготовления шлифов из материалов, сложенных в основном высокопреломляющими фазами (например, цементного клинкера, магнезиальных огнеупоров и др.), предпочтительны синтетические смолы — бакелит [1], метилметакрилат или гликольфталат [3].

При изготовлении шлифа образец может подвергаться воздействию нагрева, воды, органических растворителей и механических напряжений. В

соответствии с этим строительные материалы могут быть разбиты на следующие группы:

- а) не изменяющиеся под влиянием указанных факторов;
- б) изменяющиеся при нагревании — дегидратирующиеся или разрушающиеся;
- в) взаимодействующие с водой — гидратирующиеся, разлагающиеся, существенно растворяющиеся или разбухающие при поглощении воды;
- г) растворяющиеся или размягчающиеся в органических растворителях;
- д) плохо сопротивляющиеся механическим напряжениям — неплотные, пористые или трещиноватые материалы, а также материалы с фазами резко различной твердости.

Ниже приведено описание особенностей процесса изготовления шлифов из материалов, входящих в перечисленные группы.

Материалы, не изменяющиеся при воздействии нагревания, воды, органических растворителей и механических напряжений. В эту группу входят большинство плотных естественных горных пород, цементные бетоны и растворы, металлургические шлаки (кроме глиноземистых и высокосернистых), плотные керамические материалы, огнеупоры, различные стекла (кроме газо- и пеностекла), а также наиболее плотные и однородные топливные кусковые шлаки (антрацита и некоторых каменных углей).

Процесс изготовления прозрачного шлифа из таких материалов включает следующие основные операции:

- 1) подготовку образца площадью 2—4 см² при толщине возможно меньшей — порядка 0,3—0,4 см;
- 2) грубую шлифовку (обдирка) образца на чугунном обдирочном диске шлифовального станка с целью придания ему формы пластинки. При этом применяют шлифовальный порошок из электрокорунда № 180 с размером зерна до 0,18 мм;
- 3) проварку (горячая цементация) подсушенной пластинки для придания материалу большей прочности. Цементация осуществляется путем пропитывания раствором канифоли в ортоксилоле при температуре 90—110°С в течение 20—40 мин. Степень готовности определяется органолептически, по пробе, отобранной из расплава. После охлаждения хорошо сваренная канифоль должна быть хрупкой и свободно растираться между пальцами. Эта операция производится обязательно под тягой.

В некоторых случаях при изготовлении шлифа из очень плотных однородных горных пород (гранита, диорита, диабазы), керамических материалов (фарфора, электрокерамики) или стекла можно обойтись без проварки пластинок;

- 4) шлифование одной стороны пластинки. Первоначально подготовка производится на чугунном шлифовальном диске порошком М-20, затем

вручную на стеклянной доске с последовательным применением шлифовальных порошков М-14, М-10 и М-7;

5) приклею подсушенной и разогретой до 60—80° С пластинки отшлифованной стороной к нагретому до той же температуры матовому предметному стеклу при помощи бальзама.

Бальзам готовят проваркой смеси пихтового бальзама и ортоксилола при температуре 85—95°С в течение 30—40 мин. При излишней продолжительности варки бальзам темнеет и становится хрупким.

Для удаления пузырьков воздуха необходимо крепко прижать отшлифованную сторону пластинки к предметному стеклу. Если же пузырьки воздуха останутся, то пластинка при дальнейшем шлифовании почти наверняка отскочит от стекла;

б) грубую шлифовку (обдирка) открытой стороны пластинки на шлифовальном станке абразивным порошком М-180. Цель этой операции — довести толщину пластинки до 0,2—0,3 мм. Обдирка считается законченной при появлении бальзама по краям нижней (приклеенной) стороны пластинки;

7) подготовку открытой стороны пластинки с доведением ее до прозрачности, осуществляемую на шлифовальном диске станка при помощи абразивного порошка М-20 с размером частиц корунда 0,02 мм;

8) доводку шлифа шлифованием вручную на стеклянной доске с последовательным применением шлифовальных порошков М-14, М-10 и М-7 до толщины 0,03 мм.

Толщину шлифа определяют под микроскопом в поляризованном свете с включенным анализатором по интерференционной окраске зерен кварца, обычно присутствующего хотя бы в виде примесей в большинстве строительных материалов. У шлифа нормальной толщины 0,03 мм окраска большинства зерен кварца (в положении максимального просветления) должна быть от светло-серой до белой. Допускается очень слабая светло-желтая интерференционная окраска лишь единичных зерен кварца.

В случае отсутствия кварца в материале толщина шлифа может быть установлена так называемым «методом пылинок». При этом производится последовательное фокусирование микроскопа на пылинки в пихтовом бальзаме над верхней плоскостью минерала и под нижней его плоскостью со снятием отсчетов по шкале барабана микрометренной подачи. Одно деление шкалы соответствует перемещению тубуса на 0,002 мм.

Толщину шлифа определяют по формуле:

$$l = l'N, \quad (10)$$

где l' — разность отсчетов в мм;

N — среднее светопреломление минерала.

При исследовании тонкодисперсных материалов с размером выделений преобладающих фаз менее 0,02—0,03 мм (гидратированных вяжущих, автоклавных материалов, керамики) стандартная толщина шлифа 0,03 мм является завышенной, так как обуславливает наложение нескольких зерен по ходу светового луча. В таких случаях желательно уменьшить толщину шлифа (хотя бы по периферии) до 0,01—0,015 мм, что наилучшим образом достигается путем более тонкой и осторожной доводки порошком М-5 или специально приготовленным отмучиванием абразивным порошком с максимальной крупностью частиц 3 мк.

Следует отметить, что даже при очень тщательном выполнении всех операций по доводке толщина шлифов в различных участках неодинакова, обычно она больше в центре и уменьшается к периферии. Поверхность шлифа также не бывает идеально ровной. При достаточном увеличении на ней видны борозды и полосы глубиной до 5 мк. Снижение максимального размера зерен шлифовального порошка в последней стадии доводки до 3—5 мк дает возможность уменьшить глубину неровностей поверхности шлифа до 1—2 мк;

9) покрывание хорошо промытого и высушенного шлифа. Бальзам для покрывания шлифа готовят несколько иначе. Время варки смеси пихтового бальзама с канифолью не должно превышать 10—15 мин. В охлажденном до нормальной температуры состоянии бальзам имеет вид густой вязкой массы янтарно-желтого цвета. При этой операции на поверхность слегка подогретого шлифа наносят каплю бальзама и к ней приклеивают покровное стекло. Для удаления пузырьков воздуха из-под покровного стекла его плотно прижимают к шлифу. После подсушки шлифа на воздухе бритвой снимают избыток бальзама, выступающий из-под покровного стекла, промывают поверхности стекол (покровного и предметного) спиртом.

После всех операций по шлифовке, подготовке и доводке образцы, приготовленные из них пластинки и шлифы тщательно промывают в проточной воде щеткой для удаления зерен абразива и измельченных частиц исходного материала. Таким же образом производится промывка при смене шлифовальных порошков.

К полированному шлифу предъявляют следующие требования [26]:

- а) поверхность шлифа должна быть совершенно плоской;
- б) характер полировки одних и тех же минералов должен быть совершенно одинаковым как в центре, так и на краях шлифа;
- в) на поверхности шлифа не должно быть грубых царапин, мешающих наблюдению;
- г) не должно быть слишком большой разницы в рельефе между мягкими и твердыми минералами.

При изготовлении полированного шлифа первые четыре операции (подготовка образца, грубая шлифовка — обдирка, проварка и подготовка

пластинки) производятся точно так же, как и при изготовлении прозрачного шлифа. И в этом случае шлифы из наиболее плотных и однородных пород или строительных материалов могут быть получены без проварки. Существенно отличаются пятая и шестая операции: тонкая доводка подготовленной пластинки вручную на стеклянной доске с последовательным применением шлифовальных порошков М-7 и М-5 и полировка на круге полировального станка, обтянутом биллиардным сукном. В качестве полировального материала применяют зеленый крокус — тонкодисперсный порошок окиси хрома. Крокус получают, путем разложения двуххромовокислого аммония при нагревании. Порошок крокуса разводят водой до получения пластичной пасты, наносимой на полировальный круг. Время полировки должно быть минимальным, но достаточным для ликвидации царапин на поверхности шлифа. Обычно оно не превышает 3—5 мин.

Еще лучшие результаты дает применение тонкодисперсной реактивной окиси магния [26].

Увеличение продолжительности полировки приводит к росту рельефа, т. е. различий в относительной высоте в шлифе полированных поверхностей фаз разной твердости.

Все операции также заканчиваются промывкой образца, пластинки или шлифа. Наиболее тщательно следует промывать полированный шлиф, так как остатки крокуса могут мешать наблюдению в поляризованном свете, искажая цвета внутренних рефлексов.

В ряде строительных материалов присутствуют как прозрачные, так и непрозрачные фазы. Поэтому их наиболее удобно исследовать в прозрачно-полированных шлифах, представляющих собой прозрачные шлифы с полированной открытой поверхностью.

Для получения такого шлифа изготавливают обычный полированный шлиф, приклеиваемый полированной плоскостью к предметному стеклу, затем шлиф обдирают и шлифуют с обратной стороны. После доведения шлифа до толщины порядка 0,04 мм, т. е. несколько большей, чем обычно, его наклеивают на матовое предметное стекло. Первое стекло, закрывающее полированную плоскость, снимают, избыток бальзама удаляют и поверхность шлифа протирают на биллиардном сукне.

При исследовании однородного образца ориентировка шлифа не имеет значения. Если же необходимо изучить материал с зональным строением или продукты взаимодействия по контакту между различными фазами, требуется четкое ориентирование пластинки или пришлифовываемой поверхности аншлифа перпендикулярно к границе зон или реакционной кайме на контакте взаимодействующих фаз.

Шлифы, изготавливаемые из выпиленных нужным образом пластинок или образцов, называют ориентированными.

Материалы, взаимодействующие с водой. К этой группе материалов относят:

а) гидратирующиеся с перестройкой кристаллической решетки — негашеная известь, каустические магнезит и доломит, портландцемент и глиноземистый цемент, строительный гипс, ангидрит, глиноземистые шлаки;

б) поглощающие воду в межслоевые пространства - монтмориллонитовые и бейделлитовые глины;

в) разрушающиеся при воздействии воды — высокосернистые шлаки;

г) частично растворяющиеся в воде материалы на магнезиальных оксихлоридных и сульфатных вяжущих.

При изготовлении шлифов из перечисленных материалов необходимо полностью исключить воздействие воды и влаги воздуха. Достигается это глубокой (на полную толщину пластинки) проваркой, в результате которой все поры в материале заполняются канифолью.

Шлифовальные порошки и крокус при обдирке, подготовке, доводке и полировке разводят не на воде, а на органических жидкостях. Пластинки и шлифы промывают также органическими жидкостями. В качестве таких сред могут быть использованы этиловый и метиловый спирты, керосин, бензин, различные масла, бензол, толуол, ксилол и другие органические жидкости, освобожденные предварительно от следов воды взбалтыванием с прокаленным медным купоросом или активной тонкомолотой негашеной известью.

Шлифование и полирование в обычных условиях не могут выполняться под тягой. Поэтому при выборе растворителя основными критериями должны являться его летучесть и токсичность. Наименьшей летучестью характеризуются керосин, кипящий при 150—200°С, и ортоксилол с температурой кипения 144° С.

Для большинства материалов предпочтительно использовать очищенный обезвоженный керосин. При изготовлении шлифов из активной негашеной извести лучше применять ортоксилол, так как он легче и более полно обезвоживается. Остающиеся же в керосине (даже после тщательного обезвоживания) следы воды приводят к гидратации периферических участков частиц СаО.

Для предотвращения полного растворения канифоли в процессе шлифования необходима многократная проварка пластинки и шлифа в смеси канифоли и ортоксилола. Такая проварка производится трижды—до обдирки, после обдирки и после подготовки.

Указанное обстоятельство существенно усложняет процесс изготовления шлифов на пихтовом бальзаме из материалов, взаимодействующих с водой. Несравненно удобнее в таких случаях пользоваться термореактивными смолами (бакелитом, метилметакрилатом,

гликольфталатом и др.), не растворяющимися после полимеризации в органических жидкостях.

Из достаточно плотных и прочных материалов (например, из хорошо спекшегося портландцементного клинкера) шлифы могут быть получены без проварки.

Материалы, растворяющиеся в органических жидкостях.

К таким объектам относятся строительные материалы, изготовленные на основе полимеров и других органических соединений. Эти материалы в той или иной степени взаимодействуют со смесью канифоли и ортоксиллола, используемой при проварке или холодной цементации, и поэтому не должны провариваться или подвергаться цементации.

В лаборатории физико-химических исследований ВНИИНСМа таким образом изготавливают прозрачные шлифы из различных отделочных пластмасс, полимерцементов, древесных плит на органической связке и других материалов.

Вследствие малой твердости и эластичности органических материалов в них довольно легко внедряются частицы абразива, которые при просматривании шлифа могут быть приняты за наполнитель. В связи с этим необходимо после каждой операции особенно тщательно чистить пластинки и шлифы щеткой в струе воды.

Материалы пористые и трещиноватые, а также состоящие из фаз резко различной твердости. К таким материалам относят эффективную и ячеистую керамику, тепло- и звукоизоляционные материалы, ячеистые бетоны, сланцеватые глины, шлаковую пемзу и другие легкие наполнители, пеностекло, а также непрочные бетоны, растворы и разрушенные (трещиноватые) породы.

Основная задача в этом случае сводится к предотвращению выкрашивания более слабых участков пластинки или шлифа и вырывания твердых зерен из слабого цементирующего вещества (например, зерен кварца из раствора). Достигается это повышением плотности материала многократной проваркой (после обдирки, шлифовки и подготовки) и более ранним переходом при шлифовании от крупного абразивного порошка (обдирочного) к мелкому.

Последнее особенно необходимо для сохранения всех деталей строения ячеистых материалов. Поэтому обдирку пластинки из ячеистого материала следует считать законченной по достижении толщины 0,5—2 мм. Дальнейшее шлифование необходимо производить с применением порошка М-20. Доводку такого шлифа до толщины 0,03—0,05 мм желательно выполнять с использованием наиболее мелкого порошка М-5.

Полированные шлифы из пористых материалов изготавливают таким же образом. Неоднородные по твердости материалы при полировке приобретают заметный рельеф, который мешает наблюдать контакты мягких и твердых фаз и подсчитывать пористость.

Большая часть строительных материалов и сырья, используемого для их производства, состоит из прозрачных фаз, состав которых достаточно надежно устанавливается при изучении в прозрачных шлифах или иммерсионных препаратах. Поэтому в большинстве случаев полированные шлифы применяют для исследования не столько фазового состава, сколько структуры— пористости, трещиноватости, взаиморасположения фаз, характера реакционных зон по контактам этих фаз. При этом, как уже говорилось, наиболее важны не оптические свойства фаз (устанавливаемые только в хорошо отполированных шлифах), а отсутствие рельефа. Последнее достигается при тонкой и тщательной доводке с применением шлифовальных порошков с предельной крупностью частиц 1—3 мк без последующей полировки. Хорошие результаты дает также доводка на стеклянной доске с применением после шлифовального порошка М-5 зеленого крокуса. В подготовленном таким образом шлифе хорошо видны зерна твердых фаз и их взаимоотношение с вмещающими более мягкими фазами; контуры пор сохраняются.

Как прозрачные, так и полированные шлифы могут быть изготовлены из рыхлых материалов: песков, пигментов, золы и др. Перед изготовлением шлифа отдельные минеральные частицы исходного вещества необходимо цементировать в твердый и плотный образец размером не менее 2х2 см. Шлифовка, а при необходимости также и полировка такого образца производятся описанными выше методами. В качестве цементирующей среды применяют природные или искусственные смолы: канифоль, пихтовый бальзам, шеллак, бакелит, в расплавах которых погружают исследуемый материал.

Из мягких и упругих органических материалов (древесины, камыша, резины, поропластов и др.) шлифы изготавливать не удается. Прозрачные препараты для исследования структуры этих материалов могут быть получены путем выполнения тонких срезов. Выпускаемые для этой цели микротомы обеспечивают изготовление срезов толщиной от 1 мк и выше. Более тонкие срезы (в пределах десятков — сотен ангстрем) получают при помощи ультрамикротома.

Иммерсионные препараты

Состав и строение тонкодисперсных материалов изучают в иммерсионных препаратах, полученных путем погружения тонкорастертого порошка в среду с определенным показателем преломления. Подобным же образом определяют некоторые точные оптические (величина показателей преломления, сила двупреломления) и физические (удельный вес) константы минералов.

Иммерсионные препараты из порошков строительных материалов или сырья готовят следующим образом. На чистое, тщательно протертое предметное стекло наносят порошок (10—20 мг) и прикрывают его

покровным стеклом площадью 0,3—0,6 см². Под покровное стекло вводят каплю иммерсионной жидкости, которая быстро и равномерно смачивает порошок.

Избыток жидкости оттягивается фильтровальной бумагой. При этом нужно следить, чтобы жидкость не попадала на покровное стекло.

Иммерсионные жидкости выпускает Харьковский завод химических реактивов в виде стандартных наборов из 98 жидкостей с показателями преломления от 1,408 до 1,780. Поскольку различия в светопреломлении жидкостей соседних номеров (до № 95 включительно) не превышают 0,004, при помощи набора можно определять показатели преломления твердых фаз иммерсионным методом с точностью до 0,002.

Дальнейшее повышение точности возможно путем приготовления жидкостей с промежуточным светопреломлением, получаемых при смешивании жидкостей соседних номеров. При этом необходимо тщательно проверить светопреломление новой жидкости на рефрактометре с обязательным учетом температурного фактора (с повышением температуры на 1°С светопреломление жидкостей уменьшается на 0,0004—0,0006).

Показатели преломления жидкостей изменяются со временем. Поэтому ежегодно должна производиться проверка светопреломления всех жидкостей набора.

Более высокопреломляющие жидкости с диапазоном светопреломления от 1,74 до 1,86 могут быть получены путем насыщения иодистого метилена йодоформом, иодистыми соединениями олова, мышьяка и сурьмы с максимальным соотношением компонентов (в вес.ч.) 100:36:31:16:8. Получаемые таким образом жидкости весьма нестойки и ядовиты.

Жидкости с показателями светопреломления от 1,74 до 2,06 изготавливают насыщением иодистого метилена серой и желтым фосфором с максимальным соотношением этих компонентов (в вес. ч.) 5:5:40. Методика изготовления высокопреломляющих жидкостей и сплавов подробно описана В. П. Петровым [36].

Жидкости на основе фосфора исключительно ядовиты и склонны к самовозгоранию при попадании на органические материалы (фильтровальную бумагу и др.). Поэтому при работе с ними необходима особая осторожность.

Высокопреломляющие сплавы с максимальным светопреломлением 2,1 готовят на основе пиперина и смеси иодидов мышьяка и сурьмы, а со светопреломлением до 2,7 — на основе серы и селена. Температура плавления этих сплавов превышает 100°С, они легко кристаллизуются, операции по изготовлению иммерсионных препаратов на сплавах весьма трудоемки и длительны. В связи с этим сплавы применяют при наиболее точных исследованиях.

Глинообразующие минералы с преобладающим размером частиц менее 1—2 мк изучают в ориентированных препаратах. Ориентировка глинистых частиц в базальной плоскости (001) достигается путем высаживания тонкой фракции (менее 0,001 мм) глинистого вещества из суспензии на предметное стекло или дно сосуда. Из получаемых при высушивании пластинок при помощи острой бритвы изготавливают тонкие срезы агрегатов глинистых частиц в виде «стружки».

Такую «стружку», сложенную однообразно ориентированными чешуйками глинообразующих минералов, помещают между предметным и покровным стеклами и расправляют иглой. Под покровное стекло вводят каплю иммерсионной жидкости. Подробно методика исследования ориентированных препаратов глин изложена в руководстве [16].

Для наблюдения процессов твердения вяжущих веществ под микроскопом разработана специальная методика, близкая к иммерсионной, но при этом вместо органической иммерсионной жидкости вводят воду. Для предотвращения высыхания препарата покровное стекло обмазывают по контуру расплавленной менделеевской замазкой или пластилином [1, 6].

Некоторые строительные материалы и исходное сырье представляют собой рыхлый продукт различной степени дисперсности. К таким материалам относятся строительные пески, глины, пылевидные топливные золы и пигменты. Различие в крупности частиц, слагающих эти материалы, создает затруднения в исследовании, поэтому путем рассева или седиментационного анализа материал обычно разделяют на фракции с близкими по размеру зернами. Одновременно может быть осуществлено разделение материала, входящего в выделенные фракции, на группы фаз, близких по свойствам (удельному весу, магнитности, диэлектрической проницаемости и др.) [17, 18, 37, 38].

Новым является метод разделения минералов по удельному весу центрифугированием в тяжелых жидкостях, разрабатываемый в ВИМСе [39, 40]. Применение центрифуг со скоростью вращения 6000—10 000 об/мин дает возможность разделять минералы, отличающиеся по удельному весу на 0,1 г/см³. Особенно это важно для тонкодисперсных материалов (глин, пигментов) с преобладающей крупностью частиц менее 1 мк, которые не могут быть разделены на мономинеральные фракции какими-либо другими методами.

3.3 Изменение и подсчет фаз, фиксация наблюдаемых микроскопических картин

Линейные размеры частиц фаз и элементов структуры (пор, трещин, контактных реакционных зон и др.) измеряют при помощи окуляр-микрометра — линейного или сетчатого, с предварительно определенной

для каждого объектива ценой деления. При установлении цены деления используют объект- микрометр, помещаемый на предметный столик микроскопа. При этом шкалу окуляр-микрометра совмещают со шкалой объект- микрометра. Зная, что малое деление шкалы объект-микрометра равно 0,01 мм, легко высчитать, какой величине (при каждом данном увеличении) соответствует одно деление окуляр-микрометра или окулярной сетки.

Наиболее точные измерения могут быть выполнены с применением винтового окуляр-микрометра АМ-9-2. Минимальная цена деления этого микрометра (при объективе с увеличением 60) достигает 0,0001 мм, что обеспечивает минимальную ошибку при полном использовании апертуры объектива.

Подсчет содержания тех или иных фаз, а также элементов структуры (например, пор) осуществляется либо визуально, либо при помощи интеграционного столика модели ИСА линейным способом. Последний способ предпочтителен, так как обеспечивает наибольшую точность (при условии примерно 300-кратного превышения суммарной длины отсчетов по барабанчикам столика над средним диаметром фаз, слагающих материал).

Фиксация наблюдаемых картин производится либо путем зарисовок рисовальным аппаратом РА-4 (что трудоемко и неточно), либо путем микрофотографирования [41].

Из портативных насадок удобна зеркальная пленочная камера «Зенит-3» с переходным кольцом. Микрофотонасадки типа МФК-1, МФК-2 и МФК-3 намного хуже.

Для хорошо оборудованных лабораторий могут быть рекомендованы установки для макро- и микросъемки ФМН-2 и ФМН-3, позволяющие вести фотографическую съемку (с микроскопом или объективами) в проходящем и отраженном свете (прямом и боковом) при диапазоне увеличения от 0,5 до 2000. Фиксация процессов фазо- и структурообразования может производиться при помощи микрокиноустановки.

Сейчас выпускается микрокиноустановка МКУ-1, имеющая широкий диапазон скоростей съемки: от 75 кадров в 1 сек. до 1 кадра в 3 сек. — при непрерывной съемке и от 12 сек. до 200 мин. на один кадр — при покадровой съемке. Большой набор сменной оптики дает возможность работать при увеличениях до 900 в проходящем свете и до 950 в отраженном свете. Возможна съемка в темном поле и по методу фазового контраста.

Применительно к изучению строительных материалов микрокиноустановку наиболее широко используют для расшифровки процессов гидратации минералов портландцемента [6].

3.4 Методы микроскопического исследования строительных материалов в проходящем свете

Строительные материалы в основном изучают в лучах видимого спектра с длинами волн от 0,4 до 0,72 мк. Ультрафиолетовые и инфракрасные лучи в микроскопической технике используют сравнительно редко.

Исследования в проходящем свете (в прозрачных шлифах и иммерсии) широко применяют при изучении всех прозрачных материалов, а также прозрачных фаз существенно непрозрачных материалов.

Микроскопические исследования производятся в простом свете, в поляризованном свете с выключенным анализатором, в поляризованном свете при скрещенных николях (т. е. с включенным анализатором) — в параллельном и сходящемся пучке лучей.

Простой свет можно использовать только при изучении аморфных или изотропных кристаллических фаз.

Включение в оптическую схему обычного микроскопа дополнительных приспособлений (поляризатора, анализатора, линзы Лазо, линзы Бертрана, компенсаторов) дает возможность существенно расширить перечень диагностических свойств анизотропных кристаллических фаз и еще более глубоко проникнуть в детали их строения. Поскольку в строительных материалах, даже полимерных, преобладают анизотропные кристаллические фазы, во всех случаях необходимо пользоваться поляризационным микроскопом — минералогическим или биологическим с накладными поляроидами.

Рекомендуется следующий порядок микроскопического исследования прозрачного шлифа или иммерсионного препарата, изготовленного из сырья, полупродукта или строительного материала:

1) общий обзор при небольшом увеличении с целью определения структуры — приближенного количества фаз, слагающих данный материал, их размеров и взаимоотношений, характера пористости и трещиноватости;

2) изучение наиболее характерных выделений каждой фазы при выключенном анализаторе в параллельном пучке лучей с определением их формы, спайности, окраски (абсорбции и плеохроизма), оптического «рельефа», дающего ориентировочное представление о светопреломлении фаз; установление наличия или отсутствия псевдоабсорбции;

3) дальнейшее изучение при включенном анализаторе в параллельном пучке лучей двойниковых срастаний, типа и угла погасания идиоморфных анизотропных фаз, обладающих свойственными этим фазам кристаллографическими очертаниями, или фаз с ясно выраженной спайностью, определение знака главной зоны (или удлинения). Указанные

исследования производятся на случайных сечениях выделений кристаллических фаз;

4)нахождение и исследование ориентированных сечений кристаллов в параллельном пучке лучей при включенном анализаторе с определением величины двупреломления анизотропных кристаллов;

5)исследование ориентированных сечений кристаллов в сходящемся свете при включенном анализаторе с определением осности, оптического знака, величины угла между оптическими

осями и дисперсии угла оптических осей двухосных кристаллов;

6)детализация структурных взаимоотношений между фазами;

7)точное определение показателей преломления кристаллических или аморфных фаз иммерсионным методом, определение их удельного веса.

Ниже приведено описание перечисленных приемов микроскопического исследования.

3.4.1 Общий обзор исследуемого материала

При общем обзоре исследуемого материала используют слабые объективы (с увеличением 3,7 или 8, очень редко 20 при тонкодисперсных объектах типа глин, керамики, фарфора) и окуляр с увеличением 8.

Первоначально оценивают соотношение кристаллических в аморфных фаз, затем по форме, окраске, оптическому рельефу и интерференционной окраске ориентировочно устанавливают количество фаз, слагающих исследуемый материал.

Под структурой имеются в виду особенности строения материала, обусловленные степенью кристалличности, размерами, формами и взаиморасположением слагающих его фаз [19].

Классификация структур строительных материалов не разработана. Поэтому целесообразно использовать принципы выделения структур, принятые в петрографии изверженных пород (для строительных материалов, получаемых кристаллизацией расплавов), осадочных пород (для растворов и бетонов) и метаморфических пород (для материалов, образовавшихся при взаимодействии расплава с твердыми фазами или высокотемпературной обработке без появления расплава). Одновременно изучают пористость и трещиноватость материала.

3.4.2 Исследование при выключенном анализаторе

Изучение морфологии фаз и спайности. Внешняя форма разрезов кристаллических выделений в ряде случаев помогает их определению. Например, выделения муллита в фарфоре распознают по игольчатому их габитусу. Непрозрачные кристаллики гематита и магнетита в аглопорите и шлаках различаются довольно резко: первые представлены пластинками, а вторые — скелетными выделениями или октаэдрами. Очень характерна

форма дендритных кристаллов сульфида кальция — ольдгамита — в доменных шлаках, показанная на рисунке 45.

Углы между собственными (идиоморфными) гранями кристалла постоянны (для сечений, перпендикулярных к этим граням). Поэтому измеренная величина угла является дополнительным диагностическим признаком, облегчающим идентификацию данной кристаллической фазы.

Для измерения угла его вершину совмещают с крестом нитей окуляра, а одну из граней — с какой-либо нитью; по нониусу фиксируют положение лимба столика микроскопа. Затем поворачивают столик до совмещения с той же нитью другой грани и снова снимают отсчет по нониусу. Величину угла определяют по разности двух отсчетов.

Спайностью называют способность кристаллов раскалываться по определенным плоскостям. Разные минералы, в зависимости от особенностей их строения, характеризуются различной степенью совершенства спайности, числом направлений плоскостей спайности и величиной углов между этими плоскостями. В шлифе спайность проявляется в виде одной или нескольких систем параллельных трещин, пересекающих выделения изучаемого минерала. Углы между трещинами спайности разных систем следует измерять описанным образом в разрезах, перпендикулярных к плоскостям спайности. Такие разрезы устанавливают путем изменения фокусировки тубуса: если стенки трещин параллельны оси микроскопа, то они при этом не будут сдвигаться в стороны.

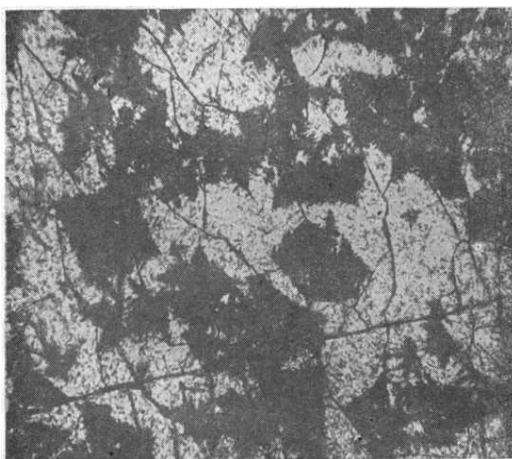


Рисунок 45 - Дендритная кристаллизация ольдгамита в доменном шлаке. Проходящий свет, николи || (X250)

На рисунке 46 показан разрез минерала с совершенной спайностью — мусковита.

Абсорбция и плеохроизм. Поглощение кристаллом лучей с различной длиной волны определяет цвет выделения исследуемой фазы в шлифе. У анизотропных кристаллов в поляризованном свете (при выключенном анализаторе) окраска может изменяться в зависимости от

положения относительно оси микроскопа как по интенсивности, так и по тону. В первом случае составляют схему абсорбции (т. е. поглощения), во втором — схему плеохроизма (многоцветности).

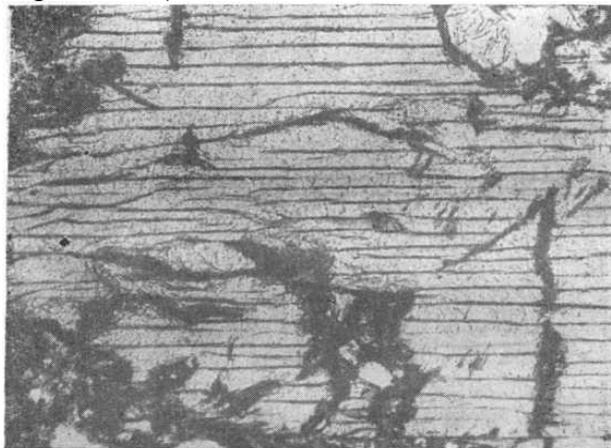


Рисунок 46 - Совершенная спайность мусковита. Проходящий свет, николи II (X100)

Количественные изменения абсорбции и плеохроизма выполняют при помощи спектральной насадки АУ-16, укрепляемой на верхнем конце тубуса микроскопа.

Ориентировочное определение светопреломления в шлифе по оптическому «рельефу». Псевдоабсорбция. При изучении шлифа часто бросается в глаза его кажущаяся неровность. Одни зерна кажутся неровными, выпуклыми, другие — ровными и плоскими. Зерна также отличаются по характеру своей поверхности. Одни выглядят совершенно гладкими, другие покрыты впадинами и возвышениями.

Наблюдаемая неровность поверхности является кажущейся и обуславливается разницей в показателях преломления пихтового бальзама ($N \approx 1,53$) и фаз, слагающих данный материал.

В зависимости от соотношения показателей преломления выпуклость на поверхности кристалла будет или концентрировать лучи, или рассеивать их. Неравномерность освещения поверхности создает впечатление бугристости — «шагрени», а разница в характере поверхности соседних минералов — впечатление «рельефа».

Важное значение при микроскопических исследованиях имеет метод сравнения показателей преломления двух соприкасающихся фаз, предложенный Бекке (см. далее, стр. 117).

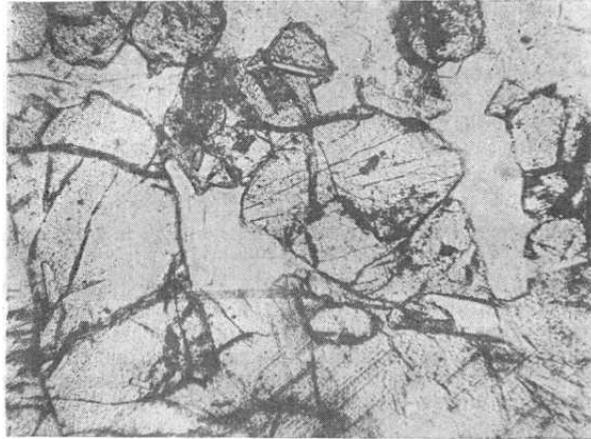


Рисунок 47 - «Оптический» рельеф в шлифе гранита. Проходящий свет, николи || (X40)

Кроме световой полоски на границе фаз, близких по показателям преломления, можно видеть еще и дисперсионный эффект, рекомендованный В. Н. Лодочниковым для быстрого распознавания кварца, калиевого полевого шпата и плагиоклаза в шлифе.

Дисперсионный эффект заключается в том, что на границе двух фаз, близких по показателям преломления, фаза с меньшим показателем преломления окрашивается в желтовато-золотистый цвет, а фаза с большим показателем преломления — в голубовато-белый. Наблюдение следует вести, слегка задиафрагмировав микроскоп.

Как световая полоска, так и дисперсионный эффект могут быть использованы только для сравнения показателей преломления фаз. В случае, если показатель преломления одной фазы известен, создается возможность и некоторой количественной оценки показателя преломления другой.

При сравнении с помощью полоски Бекке и по относительному «оптическому» рельефу исследуемых фаз между собой и с пихтовым бальзамом, заполняющим трещины шлифа, можно приблизительно определить порядок величины светопреломления этих фаз.

На рисунке 47 показан шлиф гранита. Рельефно выделяются кристаллы кварца на фоне низкопреломляющего калиевого полевого шпата (рельеф подчеркнут диафрагмированием при съемке).

Если минерал сильно двупреломляет и один показатель его приближается к светопреломлению пихтового бальзама, а другой резко от него отличается, то возникает явление так называемой псевдоабсорбции. Тогда колебания поляризованного света по одному направлению происходят без отражения и не дают рельефа, а по другому, перпендикулярному к первому, возникает резкий рельеф, сопровождающийся некоторым потемнением минерала. Псевдоабсорбция характерна для некоторых карбонатов.

3.4.3 Изучение фаз в неориентированных разрезах при включенном анализаторе

Двойники. Для некоторых минералов характерны двойники—сросшиеся кристаллы с различной оптической ориентировкой, погасающие под разными углами относительно плоскости сростания. Наиболее типичны полисинтетические параллельные двойники плагиоклазов и перекрещивающиеся двойники калиевого полевого шпата—микроклина (рисунок 48 и 49).

Определение типа и угла погасания, а также знака главной зоны. Наличие четырехкратного погасания при полном обороте столика характерно для всех анизотропных кристаллов. Погасание может быть прямым, когда кристаллические оси, устанавливаемые по контурам свободно кристаллизующихся выделений или по трещинам спайности, совпадают с оптическими осями и окулярными нитями. Прямое погасание характерно для кристаллов гексагональной, тетрагональной и ромбической сингоний. Косое погасание свидетельствует о несовпадении одной или нескольких осей и отмечается у кристаллов триклинной и моноклинной (кроме одного разреза) сингоний. Величина углов погасания является диагностическим свойством минералов, но меняется в зависимости от направления разреза. Знак главной зоны отражает ориентировку оптических осей относительно удлинения кристалла. Принято считать, что кристалл обладает положительным удлинением, если параллельно последнему расположена ось N_g индикатрисы, и отрицательным, если параллельно удлинению идет ось N_p .

Знак главной зоны определяют при помощи гипсового компенсатора по схеме, показанной на рисунке 50. Если кристалл установлен параллельно гипсовому компенсатору, то при положительном удлинении происходит вычитание разностей хода пластинки и кристалла, а при отрицательном — сложение. Слабо двупреломляющие положительные кристаллы при этом окрашиваются в желтый цвет, а отрицательные — в синий.

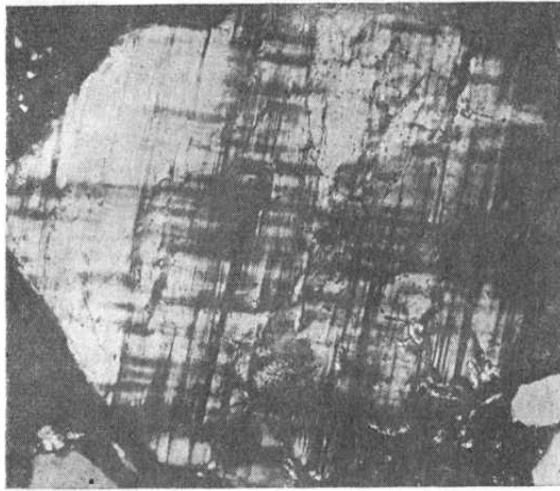


Рисунок 48 - Полисинтетические двойники калиевого полевого шпата — микроклина. Проходящий свет, николи + (X100)

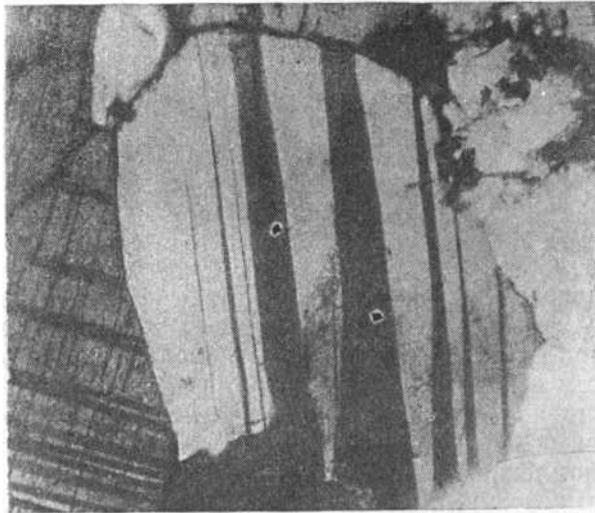


Рисунок 49 - Полисинтетические двойники плагиоклаза. Проходящий свет, николи + (X100)

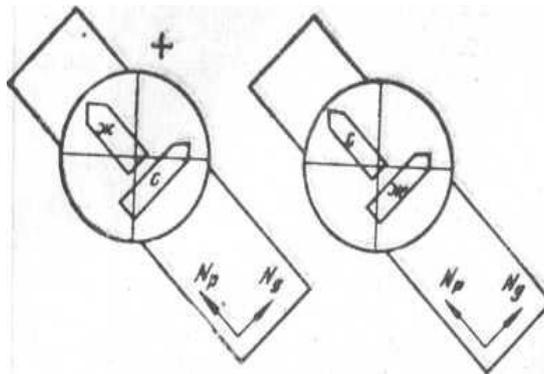


Рисунок 50 - Определение знака главной зоны при помощи гипсовой пластинки

с – синее окрашивание кристалла; ж – желтое окрашивание

3.4.4 Изучение ориентированных разрезов при включенном анализаторе в параллельном пучке лучей

Определение величины двупреломления. Это определение производится при включенном анализаторе по интенсивности интерференционной окраски кристалла в положении максимального его просветления. Для определения выбирают разрез с максимальной окраской, т. е. в положении, параллельном плоскости оптических осей. Поскольку интенсивность цветов интерференции зависит от толщины шлифа, ее предварительно определяют методом «пылинок» (см. стр. 98), а затем устанавливают величину двупреломления по номограмме Мишеля—Леви [24]. Более точное определение возможно при помощи компенсатора КПК системы Берека.

Принцип действия компенсатора основан на явлении компенсации—уничтожения разности хода лучей, проходящих через исследуемый кристалл, при помощи градуированной пластинки с переменной разностью хода. В компенсаторе КПК используют пластинку исландского шпата, поворотом которой может быть подобрана нужная разность хода, определяемая по затемнению поля зрения.

Для определения двупреломления при помощи компенсатора КПК исследуемый кристалл устанавливают в положение наибольшего просветления (поворачивают на 45° от положения угасания), затем вставляют компенсатор, вращая последний до затемнения вправо и влево. При этом снимают отсчеты и из полученных данных берут среднее.

Двупреломление рассчитывают исходя из снятого отсчета, функции компенсации и константы компенсатора (последние две величины приведены в паспорте компенсатора).

3.4.5 Исследование ориентированных сечений кристаллов в сходящемся свете при включенном анализаторе

Осность и оптический знак. Кристаллы низших сингоний — триклинной, моноклинной и ромбической — имеют по две оптические оси. Одноосными являются кристаллы гексагональной и тетрагональной сингоний. Таким образом, определение осности кристаллов существенно облегчает их идентификацию.

Оптический характер кристалла, т. е. его осность и оптический знак, определяют в сходящемся свете при включенных поляризаторе, анализаторе, линзе Лазо и линзе Бертрана (либо без последней линзы и окуляра, но с точечной диафрагмой). Исследуемое зерно выбирают по наименьшей интерференционной окраске и рассматривают в наиболее сильный сухой объектив (увеличение 60) с максимально поднятым конденсором. При этом, если кристалл одноосный, в поле зрения наблюдают темный крест, ветви которого совпадают с направлениями

колебаний лучей в поляризаторе и анализаторе. При вращении столика фигура не изменяется. Если разрез был не вполне перпендикулярен к оптической оси одноосного кристалла, то при вращении столика вместо цельного креста появляются поочередно его ветви, параллельные во всех положениях нитям окуляра.



Рисунок 51 - Коноскопические фигуры

а — одноосный кристалл в разрезе, перпендикулярном к оптической оси; б — двухосный кристалл в разрезе, перпендикулярном к одной из оптических осей; в — двухосный кристалл в разрезе, перпендикулярном к биссектрисе острого угла оптических осей

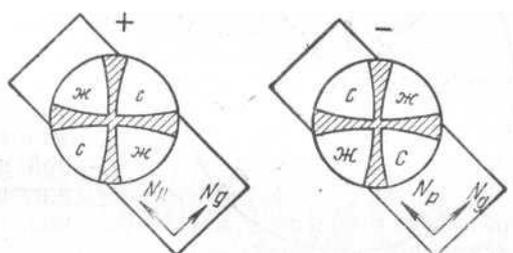


Рисунок 52 - Определение оптического знака одноосного кристалла в разрезе, перпендикулярном к оптической оси

с — квадрант с синим окрашиванием; ж — квадрант с желтым окрашиванием

При исследовании двухосного кристалла в поле зрения видна балка, так называемая изогира, изгибающаяся и вращающаяся в сторону, противоположную вращению столика. Разрез двухосного кристалла, перпендикулярный к острой биссектрисе оптических осей, характеризуется наличием двух балок—изогир. Вид коноскопических фигур показан на рисунке 51.

Оптический знак кристаллов наиболее удобно определять в разрезах, перпендикулярных к оптической оси, при помощи гипсового компенсатора. Схемы для определения оптического знака приведены на рисунке 52 и 53.

Гипсовый компенсатор дает оранжевую интерференционную окраску 1-го порядка. Кристалл считается оптически положительным, если при введении компенсатора в верхнем левом и нижнем правом квадрантах фигуры одноосного кристалла или в центральном поле между изогирами

двухосного кристалла появляется желтая окраска, т. е. происходит понижение интерференционной окраски. В кристаллах оптически отрицательных указанные выше участки окрашиваются в синий цвет.

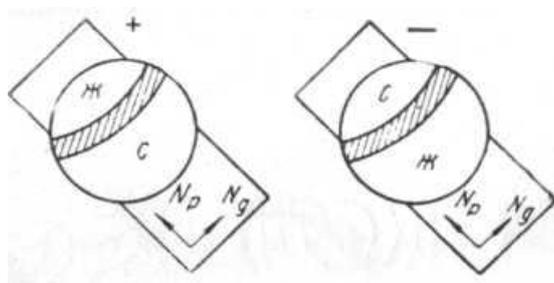


Рисунок 53 - Определение оптического знака двухосного кристалла в разрезе, перпендикулярном к одной из оптических осей
 с — поле с синим окрашиванием; ж — поле с желтым окрашиванием

Определение величины угла между оптическими осями в двухосных кристаллах. Это определение производится в разрезе, перпендикулярном к оптической оси. Если стороны изогри согнуты под углом, близким к 90° , угол оптических осей кристалла мал; при заметной кривизне изогри он лежит в пределах средних величин, и, наконец, если она образует почти прямую линию, угол приближается к 90° (рисунок 54).

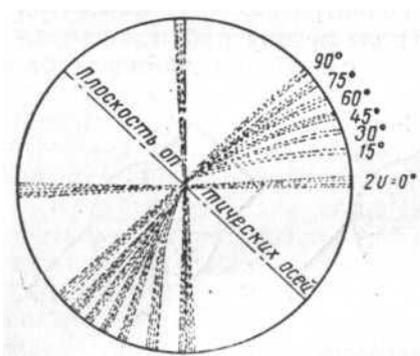


Рисунок 54 - Зависимость кривизны изогри от угла оптических осей

Определение характера дисперсии угла оптических осей в двухосных кристаллах. Угол между оптическими осями различен для света разной длины волны. Различают два вида дисперсии:

- 1) угол для красных волн меньше, чем для фиолетовых;
- 2) угол для красных волн больше, чем для фиолетовых.

Дисперсию определяют в разрезе, перпендикулярном к острой биссектрисе оптических осей. Если на выпуклых сторонах гипербол наблюдается красноватая окраска, а на вогнутой — синеватая, кристалл характеризуется дисперсией второго вида. Если же картина распределения

окрасок обратная, то кристалл имеет дисперсию первого вида. В случае сильной дисперсии оптических осей минерал при включенном анализаторе полностью не гаснет при вращении столика и окрашивается в аномальные интерференционные цвета.

3.4.6 Детализация структурных взаимосвязей между фазами

Описанные выше приемы обеспечивают полную, с учетом величины кристаллов и развития изоморфных смесей, расшифровку фазового состава исследуемого материала.

Зная состав и свойства отдельных фаз, можно детализировать взаимосвязи между фазами, изучить реакционные зоны, установить порядок возникновения фаз и их вторичные изменения. Такую детализацию выполняют при больших увеличениях с сухими и иммерсионными объективами, в светлом и темном полях, а в случае малой контрастности выделений — при помощи фазоконтрастного устройства КФ-4.

3.4.7 Точное определение показателей преломления и удельного веса иммерсионным методом

При исследовании шлифов невозможно (без раскрытия шлифа) осуществить точное определение показателей светопреломления фаз. Такое определение производится иммерсионным методом сравнения показателей преломления изучаемой фазы с заранее известным показателем преломления какой-либо жидкости.

Иммерсионные способы измерения показателей преломления неорганических фаз. Наиболее распространенным способом измерения показателей преломления микрокристаллов в иммерсии является способ Бекке, заключающийся в наблюдении светлой полосы, так называемой полосы Бекке, на границах микрокристалла. При подъеме тубуса микроскопа (от положения точной фокусировки) полоска Бекке смещается в сторону вещества с большим показателем светопреломления. Точность определений светопреломления по способу Бекке при работе с белым светом не превышает 0,002. Монохроматическое освещение позволяет повысить точность определения до 0,0005—0,001.

При равенстве показателей преломления кристалла и иммерсионной жидкости полоска Бекке исчезает, так же как и изображение контуров кристалла. Однако это достигается только при использовании монохроматического освещения. В белом свете из-за различия дисперсии жидкости и кристалла их показатели преломления могут совпадать только для одной длины волны для остальных же длин волн они остаются различными. Поэтому по обе стороны от края кристалла появляются две полосы, окрашенные в разные (приблизительно дополнительные) цвета—светло-желтый и светло-голубой.

Наиболее удобно производить определения для частиц рааі- мером 0,01—0,03 мм, поэтому исходный материал предварительно измельчают в агатовой ступке. Для всестороннего изучения вполне достаточна навеска 0,2—0,3 г.

Передвижение полоски Бекке лучше видно при сильных увеличениях и частичном диафрагмировании, которое придает идущим из конденсора лучам большую параллельность и снижает освещенность поля зрения, чем обеспечивается лучшая видимость. При достаточном опыте световую полосу можно заметить и при слабых увеличениях.

В тонких игольчатых кристаллах или в мелких зернах с поперечником менее 5 мк передвижение полоски Бекке внутрь кристалла вызывает более яркую его освещенность. Наоборот, надвижение световой полоски на окружающую среду сопровождается потемнением кристалла на фоне более яркого контура.

Иммерсионные препараты изготавливают описанным выше способом (стр. 103). Первоначальную жидкость подбирают с учетом ориентировочного Светопреломления минерала, установленного по оптическому «рельефу» в шлифе. Затем, наблюдая под микроскопом полоску Бекке, подбирают жидкости, все более и более приближающиеся по светопреломлению к определяемому минералу. Для каждой жидкости готовят новый препарат.

Показатель преломления аморфного или изотропного кристаллического вещества можно считать определенным, если установлено, что он является промежуточным между показателями двух соседних жидкостей набора. Точность измерения определяется полуразностью показателей светопреломления этих жидкостей.

Более сложно определять показатели преломления у анизотропных кристаллических веществ — два у одноосных и три — у двухосных. Это определение может быть выполнено в том случае, если разница в показателях преломления их (т. е. двупреломление) больше интервала между светопреломлением соседних жидкостей в наборе.

Определения показателей преломления анизотропных кристаллов производятся на ориентированных разрезах.

Для получения двух крайних показателей преломления (N_g и N_p) выбирают разрез с наивысшей интерференционной окраской, т. е. перпендикулярный к N_m , и ставят его в положение погасания.

После наблюдения полоски Бекке в этом положении кристалла столик поворачивают на 90° для совмещения другой оптической оси кристалла с плоскостью колебаний поляризатора и снова фиксируют направление перемещения полоски Бекке. Определение будет закончено, когда удастся подобрать иммерсионные жидкости для обоих показателей преломления.

Для определения N_m подбирают разрез, перпендикулярный к оптической оси, — изотропный. В этом разрезе светопреломление во всех направлениях равно N_m .

При неправильной ориентировке разреза показатели светопреломления занижаются для N_g и завышаются для N_p .

Работа по изучению одиночных, случайно встреченных зерен более сложна, так как светопреломление определяется в одном препарате путем последовательного отмывания его от предыдущей жидкости.

Методика иммерсионного исследования ориентированных разрезов в прозрачных шлифах подробно описаны [42] и здесь не повторяется.

Различия в дисперсии жидкостей и твердых фаз обусловили возможность применения метода хроматической вариации, при котором производятся наблюдения с монохроматическим освещением 5—6 длин волн. Другое видоизменение способа Бекке — термическая вариация — основано на применении нагревания до 60°C , при котором светопреломление жидкостей снижается на 0,015—0,02, а показатели преломления твердых фаз практически не изменяются.

Более точный, но весьма сложный метод двойной вариации, учитывающий обе возможности изменения светопреломления жидкостей, был предложен Эммонсом и усовершенствован Н.Е. Веденеевой [43].

Гораздо проще и не менее точны способы сравнения показателей преломления при измененном освещении по способу Ван дер Колка (косым светом), с двойным диафрагмированием [31], методами параллельного освещения и фокального экранирования. Последние два метода — наиболее новые и перспективные — разработаны в ВИМСе Ю. А. Черкасовым [44, 45]. Особенности рекомендуемого метода параллельного освещения (по Ю.А.Черкасову) следующие. Лучи параллельного светового пучка, проходя через иммерсионный препарат, отклоняются краями кристалла, обычно скошенными, от исходного направления, причем степень и характер их отклонения будут зависеть от отношения показателя преломления исследуемого кристалла к показателю преломления иммерсионной среды.

При показателе преломления кристалла большем, чем показатель преломления среды, лучи будут отклоняться по направлению к оптической оси микроскопа. Пройдя через объектив, они соберутся в различных точках фокальной плоскости последнего на некотором расстоянии от главного фокуса. Это расстояние будет зависеть от угла наклона лучей к оптической оси микроскопа (рисунок 55). Если ввести в фокальную плоскость объектива диафрагму таким образом, чтобы она пропускала только лучи, сходящиеся после прохождения объектива в главном фокусе, мы увидим по краям кристалла темную (черную) каемку. Из Рисунок 55, а ясно, что последняя образуется благодаря лучам, отклоненным краями

кристалла, но задержанным диафрагмой и потому не попадающим в глаз наблюдателя.

Тот же эффект можно наблюдать при показателе преломления, меньшем чем показатель преломления иммерсионной среды. При равенстве этих показателей лучи параллельного пучка света не будут преломляться ограничениями кристалла, а следовательно, не будут отклоняться и от направления, параллельного оптической оси микроскопа (см. Рисунок 55, б). В результате исследуемое зерно должно исчезнуть из поля зрения микроскопа.

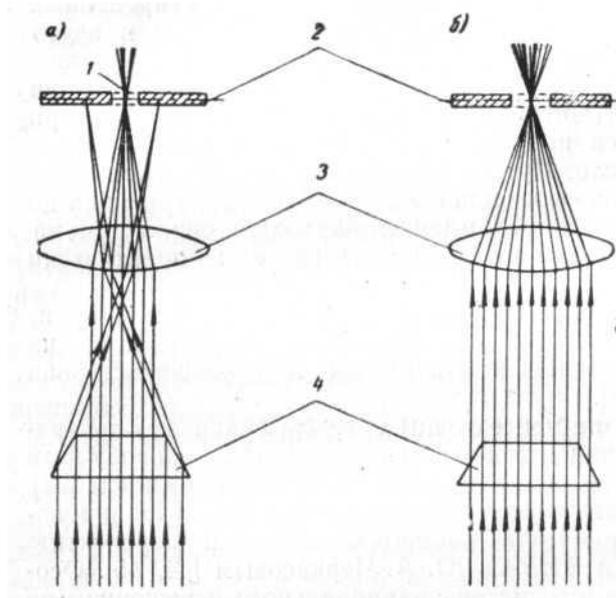


Рисунок 55 - Схема отклонения лучей при иммерсионном определении показателя преломления приемом параллельного освещения

а — светопреломления кристалла больше, чем жидкости;

б — светопреломления кристалла и жидкости равны; 1 — отверстие диафрагмы; 2 — фокальная плоскость объектива; 3 — объектив; 4 — исследуемый кристалл

Однако обычно зерна кристаллов содержат те или иные примеси, в связи с чем добиться их исчезновения с поля зрения не удастся. В этом случае они будут освещены равномерно, без признаков какой-либо темной каемки на контурах. Таким образом, отсутствие темной каемки на контурах исследуемого кристалла свидетельствует о достигнутом равенстве показателей преломления исследуемого объекта и иммерсионной среды. Указанные выше явления наблюдаются лишь при работе с монохроматическим светом.

При освещении объекта белым светом совпадение показателей преломления исследуемого кристалла и иммерсионной среды может быть достигнуто в большинстве случаев только для какой-либо одной длины волны. Объясняется это тем, что дисперсия иммерсионной среды и исследуемого объекта почти никогда не совпадает по величине. Таким

образом, наблюдаемый на находящемся в иммерсионной среде кристалле цвет каемки соответствует длине волны, или, вернее, области спектра, в которой имеет место совпадение показателей преломления. Зная дисперсию показателей преломления иммерсионной среды и исследуемого объекта, легко установить величину показателя преломления последнего для длины волны натрового света, которая обычно приводится в справочниках и руководствах.

При работе методом параллельного освещения необходимы объективы с ирисовой диафрагмой.

Метод фокального экранирования представляет собой дальнейшую разработку принципов метода параллельного освещения. Он позволяет при работе в белом свете определить момент совпадения показателей преломления двух сред и ту длину волны, или, вернее, область спектра, в которой это совпадение происходит. Таким образом, возникает возможность при работе в белом свете осуществить хроматическую вариацию, не прибегая к монохроматическому освещению. Это обеспечивает повышение точности измерений при массовых определениях и значительно сокращает продолжительность определения.

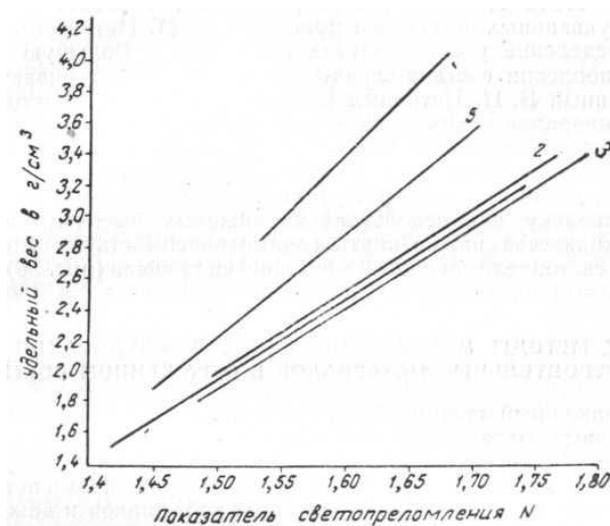


Рисунок 56 - График зависимости между светопреломлением и удельным весом тяжелых жидкостей

1 — Туле; 2 — Сушина-Рорбаха; 3 — Дюбуэна; 4 — Клеричи; 5 — Клейна

Весьма перспективно применение к измерению показателей преломления минералов в иммерсии метода фазового контраста описанное достаточно подробно Н. М. Меланхолиным [46].

Определение оптических констант полимерных материалов. Микроскопическое изучение органических материалов в большинстве случаев нельзя выполнять с применением обычных иммерсионных жидкостей, так как эти материалы частично растворяются в них. Поэтому определение светопреломления полимерных материалов следует

выполнять с применением в качестве иммерсионных сред высокопреломляющих водных растворов — жидкостей Туле, Сушина-Рорбаха, Дюбуэна, Клеричи или Клейна. Наиболее удобна последняя — она менее ядовита и не взаимодействует с органическими веществами.

Подробное описание состава, свойств и способов приготовления указанных жидкостей приведено В. П. Петровым [36].

Определение удельного веса в иммерсии. Большую пользу в установлении состава твердых растворов может оказать разработанный В.П.Петровым [36] способ определения удельного веса минералов в иммерсии с применением тяжелых жидкостей, охарактеризованных выше. Этот способ является весьма точным (возможная ошибка $\pm 0,01$) и не требует предварительного выделения мономинеральных фракций.

Поскольку для использования тяжелых высокопреломляющих жидкостей важно знать взаимозависимость их удельного веса и светопреломления, нами приведен график (рисунок 56), заимствованный из работы В. П. Петрова [36].

3.5 Методы микроскопического исследования строительных материалов в отраженном свете

Отраженный свет наиболее перспективен для изучения непрозрачных материалов или материалов, включающих значительное количество непрозрачных фаз. Однако существуют области, в которых методы исследования в отраженном свете вполне применимы к изучению прозрачных материалов и даже предпочтительны.

К таким направлениям относятся:

1. Исследование состава и структуры материалов, состоящих из кристаллическими фазами с близкой оптической характеристикой, но различными химическими свойствами. Так, давно и весьма успешно минераграфические методы применяют для изучения портландцементного клинкера. Преобладающие в его составе так называемые клинкерные минералы — трехкальциевый силикат (алит), бета-модификация ортосиликата кальция (белит) и некоторые алюминаты кальция — имеют весьма высокое (1,7—1,73) и близкое светопреломление, а также сходное двупреломление. В прозрачных шлифах, изготовленных на пихтовом бальзаме, они характеризуются очень высоким рельефом и поэтому практически не различимы. В полированном же шлифе после последовательного травления различными реагентами их можно легко идентифицировать.

2. Качественная и количественная оценка прозрачных фаз, резко выделяющихся высоким светопреломлением. Примером могут служить легко выполнимые в отраженном свете определения содержания

включений CaO, MgO и некоторых сульфидов в шлаках, цементном клинкере, огнеупорах, керамике и других материалах.

3. Изучение структуры тонкозернистых строительных материалов. Прозрачные шлифы имеют толщину 0,01—0,03 мм. Поэтому частицы меньших размеров накладываются одна на другую, что препятствует достаточно четкому выявлению взаимоотношений между ними. В полированном же шлифе (без травления или после него) нам видны достаточно четкие контуры частиц до величины зерна 0,003—0,004 мм и, следовательно, их взаимосвязи, что весьма важно для расшифровки состава реакционных зон.

4. Исследование характера, распределения и размеров пор, подсчет их количества. Довольно большая толщина прозрачных шлифов дает возможность отчетливо наблюдать только сравнительно крупные поры — не менее 0,04—0,05 мм в поперечнике. Поры меньших размеров, занимающие какую-то часть толщины шлифа, маскируются фазами исследуемого материала. Различная твердость фаз, слагающих материал, обуславливает частое выкрашивание наиболее твердых зерен при изготовлении прозрачного шлифа. При этом образуются пустоты и трещины, их соединяющие. Все это приводит к искажению представлений о характере и количестве пор в исследуемом материале. Полированные шлифы характеризуются значительно лучшей сохранностью материала, чем прозрачные. В них отчетливо видны поры весьма малого размера — до 0,005—0,008 мм. При этом минимальный размер видимых пор зависит от высоты рельефа в шлифе. Безрельефные шлифы дают возможность учитывать поры глубиной 0,004—0,006 мм. При появлении рельефа минимальный размер четко устанавливаемых пор возрастает до 0,01—0,015 мм.

3.5.1 Оптические наблюдения в отраженном свете

Методы исследования в отраженном свете, разработанные применительно к непрозрачным, хорошо отражающим веществам (в металлографии — к металлам и сплавам, в минераграфии — к рудным минералам), дают возможность установить структурные взаимоотношения между отдельными компонентами изучаемого материала, а также с большей или меньшей полнотой и достоверностью изучить их оптические свойства.

Основными кристаллооптическими свойствами, определяемыми в отраженном свете, являются величины показателей отражения и двуотражения. При этом визуальное восприятие оптического контраста между степенью освещенности двух минералов под микроскопом в полированном шлифе определяется не абсолютной величиной разницы их показателей отражения, а относительным значением этой величины.

Нижним пределом чувствительности глаза является относительная разница в 10%.

Указанные оптические константы рудных минералов, в большинстве имеющих достаточно высокую отражательную способность, определяются визуально довольно точно. Значительно сложнее различать в полированном шлифе низкоотражающие прозрачные фазы.

Известно, что взаимозависимость оптических свойств минералов может быть выражена формулой

$$R = \frac{(N-1)^2 + N^2 K^2}{(N+1)^2 + N^2 K^2}, \quad (11)$$

где R — отражательная способность;

N — показатель преломления;

K — коэффициент поглощения света минералом.

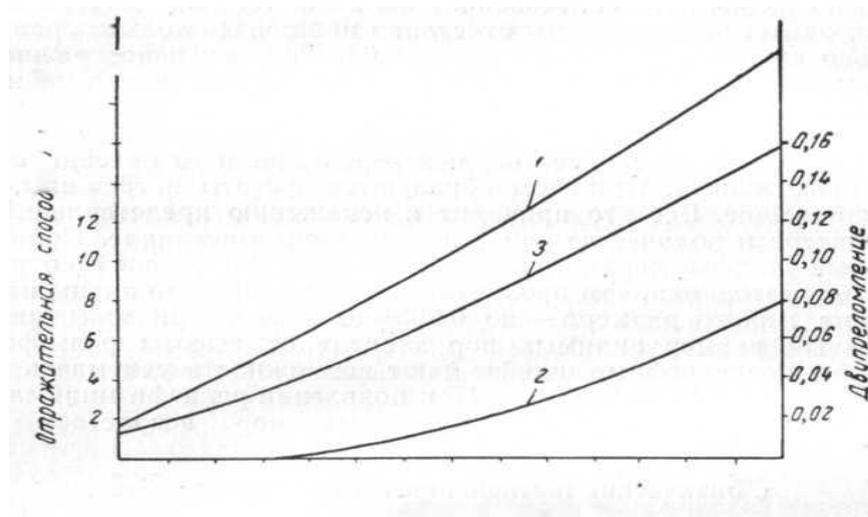


Рисунок 57 - Зависимость отражательной способности прозрачных минералов от их светопреломления

У прозрачных минералов величина K весьма мала и ею можно пренебречь. Тогда по формуле Френеля

$$R = \frac{(N-1)^2}{(N+1)^2}, \quad (12)$$

Поэтому в полированном шлифе без травления можно различать только те фазы, показатели преломления которых отличаются на величину от 0,03 у слабо преломляющих минералов до 0,16 у минералов с высоким светопреломлением.

На рисунке 57 показаны кривые зависимости отражательной способности прозрачных минералов от их светопреломления на воздухе (1) и в иммерсии (2). Кривая 3 предназначена для оценки минимального значения двупреломления, при котором можно наблюдать двуотражение

анизотропного минерала в поляризованном свете при выключенном анализаторе.

Анизотропность при скрещенных николях для прозрачных минералов, слагающих в основном строительные материалы и сырье, не является надежным диагностическим признаком, так как маскируется сильными внутренними рефлексами.

Внутренние рефлексы, характеризующие суммарную окраску просвечивающего поверхностного слоя глубиной до 0,05—0,2 мм, определяются главным образом присутствием окрашенных примесей (железистых и других) и только в отдельных случаях могут быть уверенно отнесены к исследуемому кристаллу. Так, по красновато-коричневым или коричнево-бурым внутренним рефлексам довольно легко выделить в полированных шлифах бетонов, растворов и известково-песчаных материалов окрашенные полевые шпаты среди преобладающих зерен кварца.

3.5.2 Изучение микротвердости минералов

Разработано несколько способов определения твердости минералов в полированных шлифах. Одним из показателей сравнительной твердости фаз является рельеф поверхности полированного шлифа. При полировании на сукне более мягкие минералы стираются скорее и образуют впадинки, а твердые минералы выступают в виде островков. Последние имеют чаще всего не вертикальные, а пологие, закругленные границы, вследствие чего падающий на эти наклонные поверхности свет из опак-иллюминатора отражается в сторону, и границы представляются под микроскопом в виде черного ободка. Такие черные ободки обычно окружают очень твердые минералы. Точно так же находящиеся среди твердых мягкие минералы имеют черные ободки или колечки.

Если разница в твердости двух соприкасающихся минералов невелика, то черный ободок между ними почти не заметен для глаза, но при поднятии тубуса микроскопа со стороны более твердого минерала параллельно теневой кайме проходит узенькая светлая полоска. Таким образом, при поднятии тубуса микроскопа микрометрическим винтом светлая линия перемещается от минерала более твердого к минералу более мягкому; при опускании тубуса — наоборот.

Метод определения твердости минерала по светлой линии особенно ценен тем, что он позволяет определять твердость минералов в мельчайших зернах размером в сотые и даже тысячные доли миллиметра.

Определение твердости минерала металлическими иглами — медной и стальной — также весьма распространенный в минераграфии прием. При помощи этих игл легко классифицировать все минералы по твердости на три группы:

1) низкой твердости — чертятся медной (и, конечно, стальной) иглой (твердость по шкале Мооса ниже 3);

2) средней твердости — чертятся стальной и не чертятся медной иглой (твердость по шкале Мооса от 3 до 5);

3) твердые — не чертятся обеими иглами (твердость по шкале Мооса выше 5).

Наиболее объективно твердость определяется при помощи прибора ПМТ-3 — микроскопа, снабженного специальным приспособлением с квадратной алмазной пирамидкой. Твердость минерала определяется путем вдавливания пирамидки и вычисляется по формуле

$$H=2\sin\frac{a}{2}\frac{P}{d^2}\text{кГ/мм}^2, \quad (13)$$

где a — угол между противоположными гранями пирамидки;

P — нагрузка в кГ;

d — диагональ наблюдаемого в микроскоп отпечатка от вдавливания в мм.

Прибор ПМТ-3 служит также для наблюдений упругости, пластичности и хрупкости минералов, осуществляемых путем изучения размера отпечатков, фигур давления и трещин.

3.5.3 Диагностическое травление и окрашивание

Диагностическое травление используют в основном в минераграфии и металлографии. Непосредственно в промышленности строительных материалов методы травления разработаны применительно к изучению цементного клинкера [1, 3, 5, 6], карбонатных пород [47], основных огнеупоров [3], основных мартеновских и доменных шлаков [1, 4].

Обычно производится последовательное протравливание сначала слабыми реагентами (водой, растворами кислот), затем более сильными, что обеспечивает последовательное выявление наиболее реакционноспособных фаз. Динамику протравливания фиксируют визуально по изменению цвета, снижению отражающей способности фаз, выявлению трещин спайности, выделению пузырьков газа.

При травлении на поверхность полированного шлифа наносят нужный реактив, удаляемый по истечении заданного времени фильтровальной бумагой. Так, например, протравливание портландцементного клинкера производится либо 0,25%-ным спиртовым раствором уксусной кислоты в течение 30—60 сек., либо водным 0,05 н. раствором соляной кислоты в течение 5—10 сек. После травления кристаллы алита приобретают серовато-голубоватую окраску, а кристаллы белита — темную. Промежуточное вещество (алюминаты и алюмоферриты кальция) сохраняет белый цвет.

В петрографии осадочных пород для распознавания карбонатов широко применяют реакции окрашивания [48], основанные на использовании растворов солей, дающих с соответствующими

карбонатами пленки — цветные или окрашиваемые другими реактивами. Реакции не специфичны для катионов и основаны на различной реакционной способности минералов группы карбонатов.

Соединения тяжелых металлов успешно выявляются в полированных шлифах методом отпечатков [49]. Для получения отпечатков фотобумагу, лишенную солей серебра, пропитывают растворителем (для минералов, содержащих искомый металл) и накладывают эмульсией на полированную поверхность шлифа. После соответствующей выдержки, определяемой на пробных отпечатках, фотобумагу проявляют реактивом, дающим с определяемым металлом цветную реакцию.

Контрольные вопросы

1. Где можно применять методы световой микроскопии?
2. На чем основан метод световой микроскопии?
3. При помощи каких призм достигается поляризация луча?
4. Как определяется разрешающая способность микроскопа?
5. Для каких материалов применяются микроскопы отраженного света?
6. Какие микроскопы относятся к поляризационным микроскопам?
7. Что представляет собой опак-иллюминатор?
8. Наиболее распространенные нагревательные приставки к микроскопам?
9. Какие микроскопы относятся к люминесцентным?
10. Что представляет собой прозрачный шлиф?
11. Какие стекла применяют для тонкой шлифовки?
12. Какие основные операции включает процесс изготовления прозрачного шлифа?
13. По какой формуле определяют толщину шлифа?
14. Какие операции производятся при изготовлении полированного шлифа?
15. По какой формуле определяется твердость минерала?

Глава 4. 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.

4.1 Основные составные части аналитических электронных микроскопов

На рис. 58 показан внешний вид обычного аналитического электронного микроскопа. На рис. 59 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 флюоресцентном 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. 58 показаны спектрометр характеристических потерь энергии электронов (СХПЭЭ или EELS) и энергодисперсионный рентгеновский спектрометр (ЭДС или EDS), устанавливаемые на просвечивающий электронный микроскоп

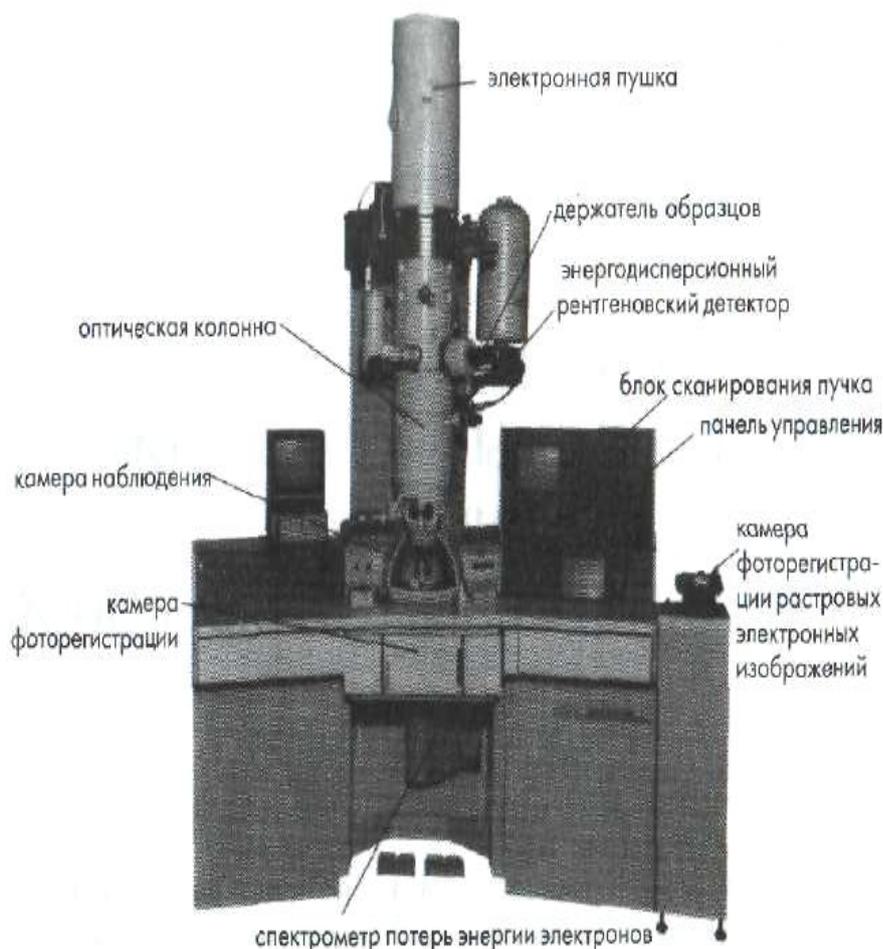


Рисунок 58 - Внешний вид просвечивающего электронного микроскопа (ПЭМ) (модели JEM-2010F).

На микроскопе установлены система энергодисперсионного рентгеновского анализа (ЭДС или EDS), спектрометр потерь энергии электронов (СХПЭЭ или EELS), сканирующая приставка и телевизионная камера.

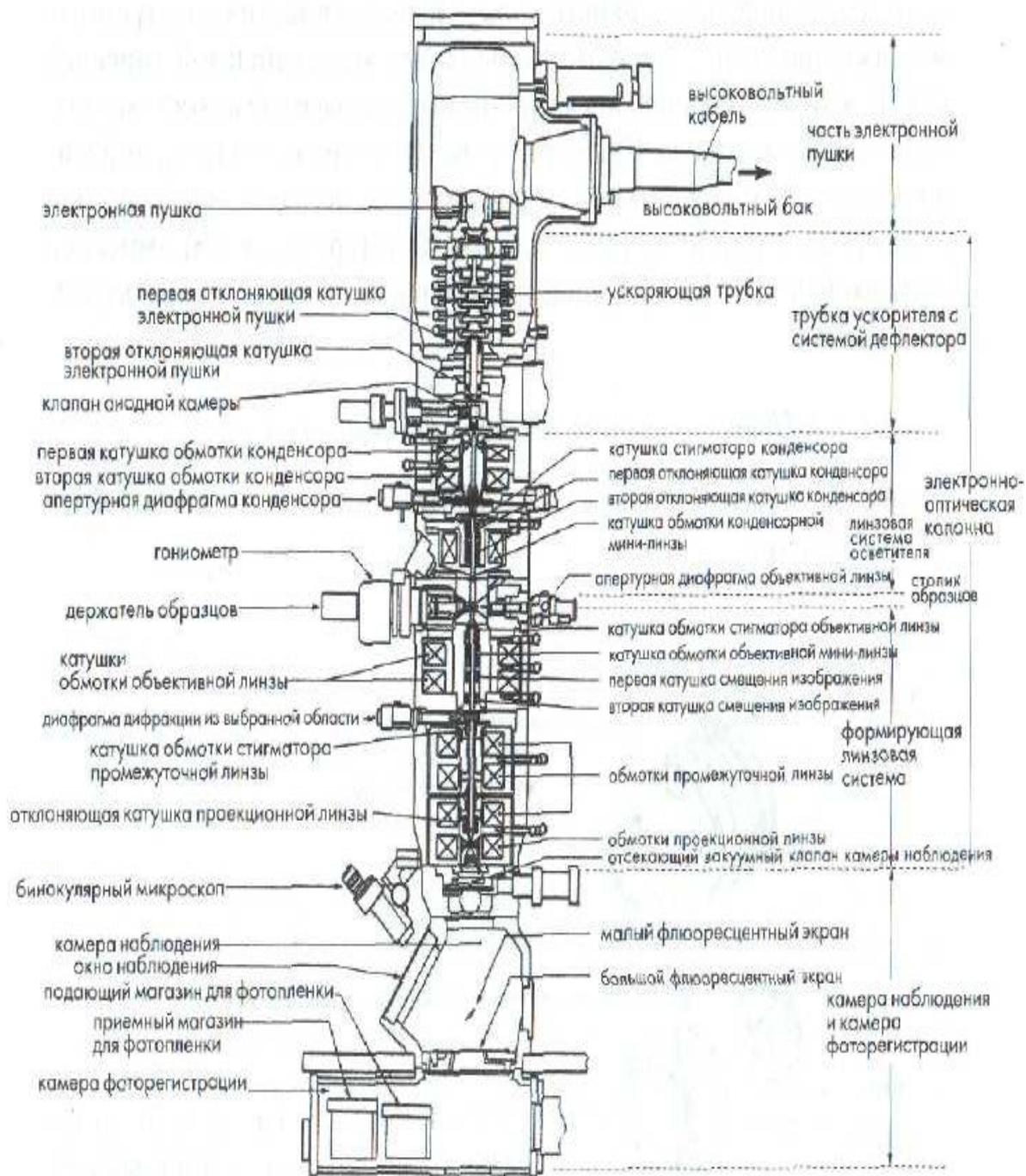


Рисунок 59 - Вид колонны просвечивающего электронного микроскопа (JEM-2010F) в разрезе. СМ-конденсорная мини-линза, ОМ — объективная мини-линза.

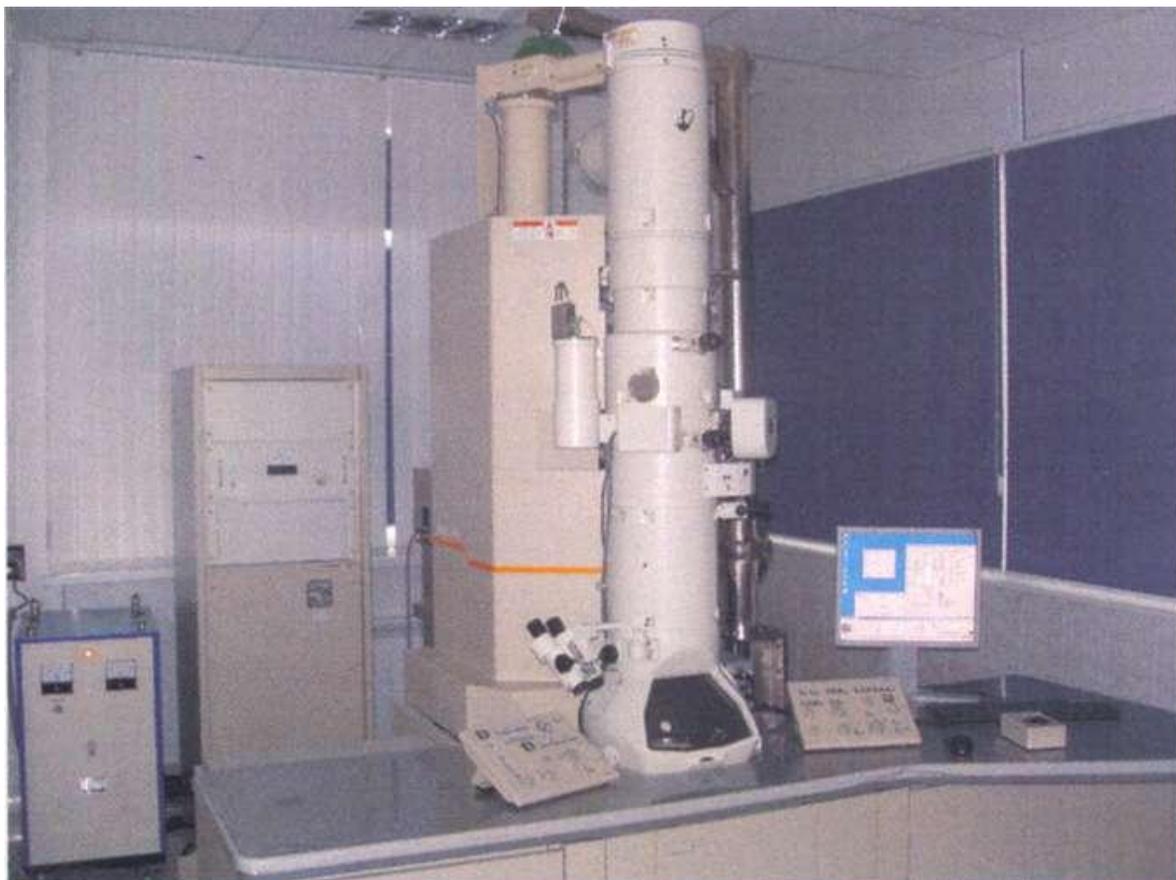
4.2 Оборудование в области просвечивающей и растровой электронной микроскопии, электронно-зондового микроанализа и методов анализа поверхности

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



4.2.1 Растворный электронный микроскоп JSM-6390LV фирмы «JEOL» с приставкой энергодисперсионного анализа INCAEnergy фирмы «OXFORDInstruments»

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:

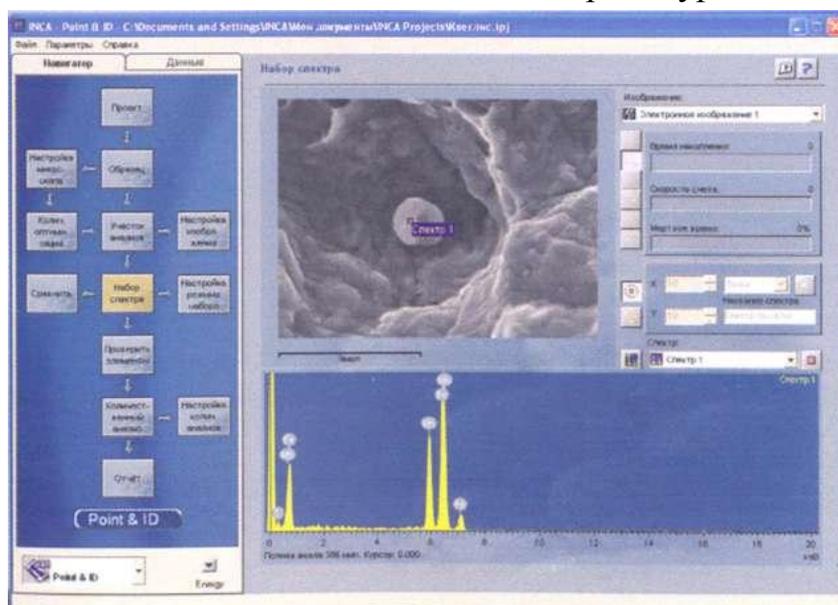
до нм

Увеличение:

до x 300 000

Определяемые элементы:

от бора до урана



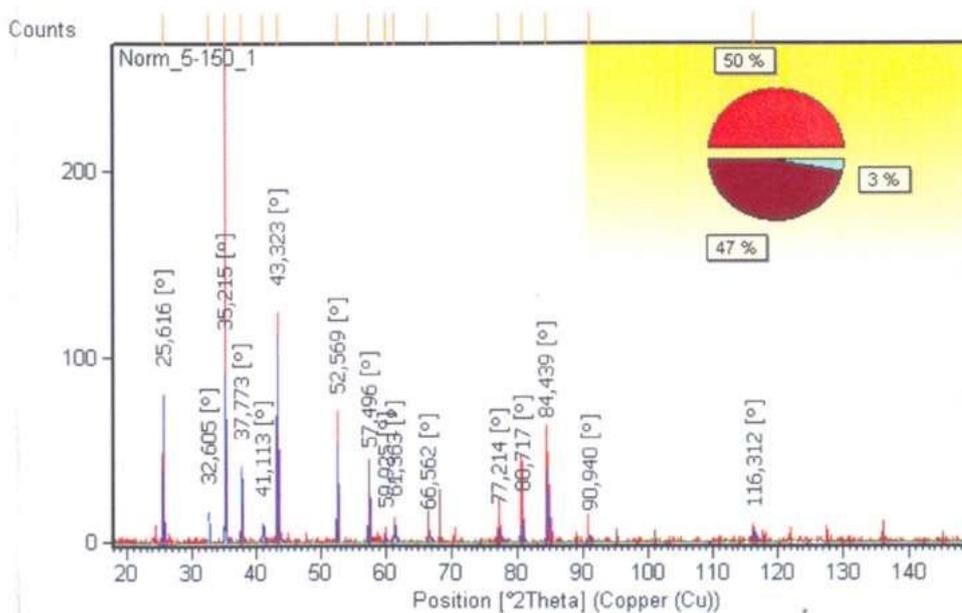
4.2.2 Дифрактометр рентгеновский X'PertPRO фирмы «PANalytical»

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: $0,001^\circ$



4.2.3 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



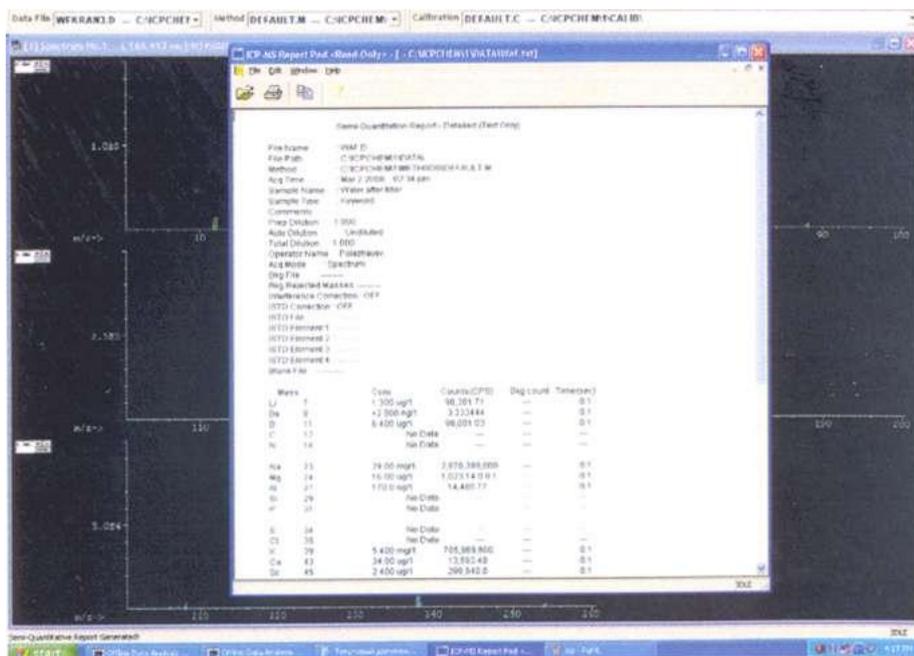
Минимально определяемая концентрация

в жидких объектах:

до 10^{-9} г/дм³

в твердых веществах:

до 1 ppb



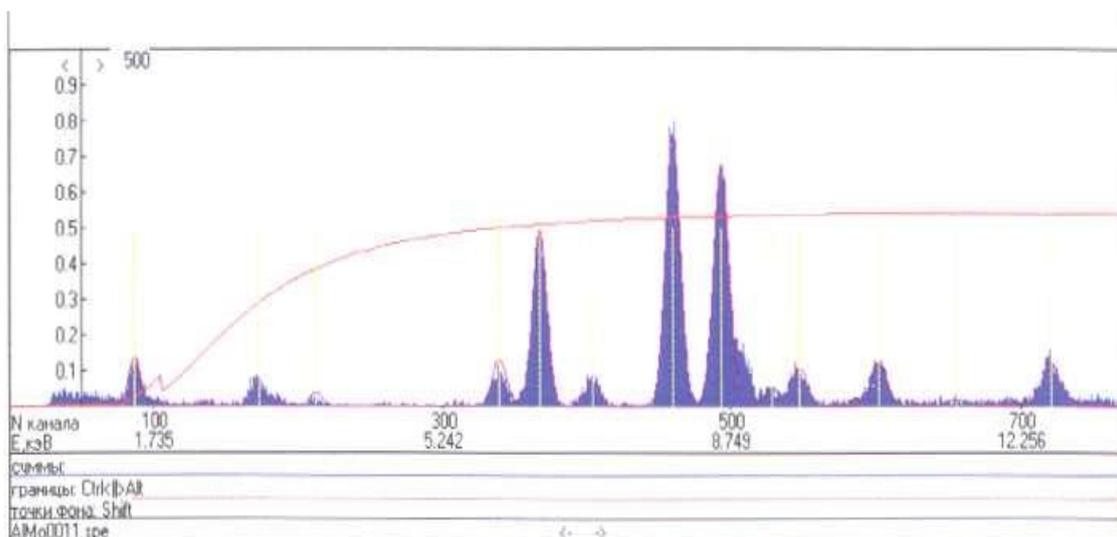
4.2.4 Рентгенофлуоресцентный спектрометр СРВ-1М ТОО «Техноаналит»

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%



Глава 5. Термический анализ

Наряду с другими методами анализа — химическим, петрографическим, рентгеноструктурным и спектральным — термический анализ является наиболее широко распространенным методом, применяемым при исследовании различных строительных материалов.

Метод термического анализа основывается на следующих основных определениях: 1) изменении энергии — дифференциальный термический анализ (ДТА); 2) изменении веса; 3) изменении размеров образцов — дилатометрия; 4) изменении электропроводности. В процессе термического анализа одновременно могут быть использованы комплексно два, три или все четыре метода определения.

Дифференциальный термический анализ дает возможность изучать фазовый состав материала по тем физико-химическим процессам, которые протекают в нем во время нагревания.

Первые капитальные работы по применению этого метода относятся, как указывает А.И.Цветков [1], к 1924—1926 гг., когда академиком Н.С.Курнаковым был проведен ряд важнейших исследований связи между физико-химическими изменениями вещества и геометрическими элементами диаграмм состояния; благодаря этим исследованиям термоанализ занял ведущее положение в изучении диаграмм состояния различных систем. Одной из основных работ советских ученых по термоанализу, суммирующей опыт исследования различных материалов при помощи этого метода, является книга Л.Г.Берга, А.В.Николаева и Е.Я.Роде [2], в которой авторы подробно анализируют технику ведения термоанализа и возможные погрешности термографической записи.

В последние годы в области методики получения кривых охлаждения и нагревания достигнуты значительные успехи.

Работы [2, 3] в области термоанализа показали, что при прямолинейном возрастании температуры можно получить вполне воспроизводимые кривые нагревания, а также контролировать даже самые незначительные термические эффекты. Этот метод изучения позволяет раскрывать такие тонкие различия в природе весьма сложных веществ, которые не поддаются исследованию другими методами. Б.Н.Менынуткин [4], например, указывает, что применение дифференциального термического анализа (ДТА) позволило получить ценные данные о физико-химической природе целого ряда скрытокристаллических прозрачных и коллоидных образований, не поддающихся изучению другими современными методами анализа (рентген, петрография и др.).

В настоящее время дифференциальный термический анализ является как ценным дополнительным методом минералогического анализа, так и весьма эффективным методом изучения фазовых превращений минералов

в процессе их нагревания, что весьма важно при исследовании обжиговых строительных материалов. Термоанализ широко применяют для исследования самых разнообразных объектов строительных материалов, кроме того, он является ведущим методом при решении целого ряда теоретических и практических задач.

5.1 Физические основы и техника метода

5.1.1 Физические основы метода

Как известно, метод термического анализа основан на регистрации процессов, протекающих в материале при его нагреве с выделением тепла (экзотермические процессы) или с поглощением тепла (эндотермические процессы).

Эндотермическими эффектами сопровождаются следующие процессы:

удаление адсорбционной воды, происходящее при сушке пробы любого материала;

- удаление гидратной воды кристаллогидратов, происходящее при нагревании глинообразующих минералов, вяжущих веществ и т. д.;

- диссоциация с выделением газообразной фазы, имеющая место при нагревании материалов, содержащих карбонаты кальция и магния;

- полиморфные превращения в случае, когда предыдущая модификация обладает меньшим запасом энергии, чем последующая (превращение β -кварца в α -кварц);

- плавление минеральных и органических веществ.

Экзотермические эффекты могут быть вызваны следующими процессами:

- переходом вещества из аморфного состояния в кристаллическое (например, раскристаллизация стекол, расплавов шлаков и т. д.);

- кристаллизацией коллоидной массы, образующейся при твердении вяжущих;

- полиморфными превращениями неустойчивых при данной температуре модификаций в устойчивые, сопровождающимися выделением тепла, что объясняется меньшим запасом энергии новой модификации (например, кристаллизация муллита при нагреве каолина и смесей каолина и кварца);

- реакциями окисления, связанными с поглощением данным веществом газообразной фазы.

Таким образом, дифференциальный термический анализ позволяет устанавливать:

- наличие или отсутствие фазовых превращений в процессе нагревания исследуемого вещества;

- температуру начала и конца любого процесса, сопровождающегося изменением баланса энергии в системе; характер течения процесса во времени;

- смещение того или иного эффекта под действием внешних причин (давление, изменение состава окружающей среды).

Метод термического анализа является весьма эффективным средством исследования, особенно при использовании в комплексе с другими методами физико-химического анализа. Он находит все более широкое применение при изучении различных стройматериалов, полупродуктов и сырья для их производства.

5.1.2 Аппаратура

Термографическая установка состоит из следующих основных частей (рисунок 60):

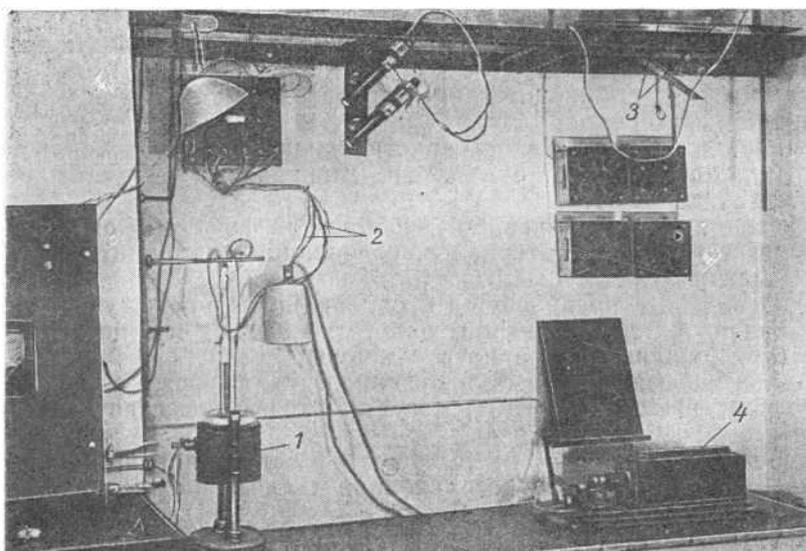


Рисунок 60 - Общий вид установки для дифференциального термического анализа

1 — печь; 2 — термопары; 3 — гальванометры; 4 — фоторегистрирующая камера

- а) нагревательного прибора с исследуемым образцом;
- б) системы термопар;
- в) измерительной аппаратуры (гальванометры, потенциометры);
- г) аппаратуры автоматической записи электрических сигналов (фоторегистрирующая камера);
- д) вспомогательной аппаратуры для термоанализа.

Печи

Все печи, применяемые для термоанализа, выполнены в основном по одной схеме: они представляют собой металлический кожух с изоляцией, в который вложен керамический цилиндр с нагревательным элементом.

Основным требованием к печам, используемым для термоанализа, является равномерный нагрев во времени и возможность получения заданного режима нагревания. Эти требования осуществляются путем контроля при помощи дифференциальной термопары постоянной разности температур между рабочим пространством печи и наружной стенкой тигля с материалом.

Чаще всего для регулирования температуры используют регулятор напряжения, представляющий собой ползунковый автореостат. Движение ползунка осуществляется через редуктор от моторчика Уоррена. Помимо этого, печь должна обладать значительной инерционностью, что зависит от толщины и качества изоляционного материала. Рабочее пространство печи должно иметь конструкцию, удобную для установки образцов. С этой точки зрения, наиболее рациональны печи цилиндрической формы и с разъемной крышкой.

Для термоанализа используют печи с различными нагревателями. В зависимости от требуемой конечной температуры анализа в качестве нагревательного элемента применяют нихромовую спираль (до 1000°C); спираль из сплава 2 (до 1200°C); платиновую проволоку (до 1500°C) диаметром 0,5—1 мм. Для высокотемпературного термоанализа (1500 — 1800°C) используют печи с 2 обмотками — внешней, состоящей из нихрома, и внутренней — из платинородия. Разогрев печи производится при действии внешней обмотки; высокая температура для проведения анализа достигается при включении внутренней обмотки. Неплохой результат дает применение для термоанализа печей как со стержневыми нагревателями — силитовыми (рабочая температура 1500°C), так и криптоловыми (рабочая температура 1800°C).

Термопары

Для определения разности температур образца и эталона служит дифференциальная термопара, представляющая собой две обычные термопары, соединенные между собой одноименными проволоками, термоэлектроды которых идут навстречу друг другу и взаимно уничтожаются, если они одинаковы (рисунок 61). В этом случае один горячий спай $T_{\text{п}}$ несет функцию простой термопары и одновременно является одной из ветвей дифференциальной термопары $T_{\text{д}}$. Термопара должна отвечать следующим требованиям:

1) давать достаточную для записи измерительных тепловых эффектов термоэлектродвижущую силу, что особенно важно при работе термопар в комплексе с гальванометрами низкой чувствительности для измерения очень малых колебаний температур;

2) изменение э.д.с. в зависимости от температуры должно быть плавным;

3) комбинированная термопара не должна давать термоэлектродвижущую силу, если оба спаи имеют одинаковую температуру.

Проволоки термопары не должны подвергаться разрушению.

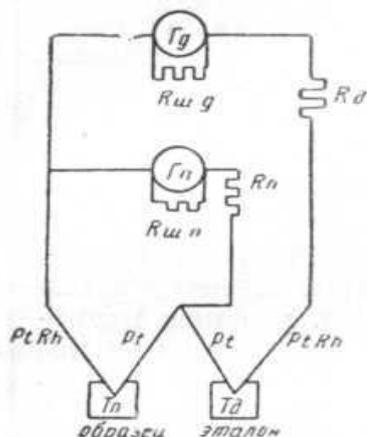


Рисунок 61 - Дифференциальная термопара

Материал термопар выбирают в зависимости от температуры нагревания и необходимой чувствительности гальванометров. Наиболее часто употребляют термоэлементы из следующих пар металлов и сплавов: медь-константан (400°C), нихром-константан (800°C), хромель-алюмель (1000°C) и платина-платинородий (1600°C).

Измерительная аппаратура

Измерять э.д.с., возникающую в термопарах при нагревании, можно с помощью гальванометров различных систем или автоматических электронных потенциометров.

Гальванометр—магнито-электрический прибор высокой чувствительности. Принцип действия прибора основан на взаимодействии магнитного поля, создаваемого постоянным магнитом, с током, протекающим по обмотке рамки. Взаимодействие тока в рамке и магнитного потока в воздушном зазоре между магнитом и сердечником создает вращающий момент, под действием которого подвижная часть гальванометра поворачивается. Противодействующий момент создается закручиванием подвеса рамки и токоподвода. Угол поворота рамки зависит от силы тока, протекающего по обмотке, и противодействующих моментов подвеса и токопровода. Рабочей частью гальванометра является рамка с одной или двумя независимыми друг от друга обмотками. Рамка подвешивается на бронзовой или кварцевой нити. Особенностью кварцевой нити является то, что она почти не имеет остаточной деформации. Подводка тока может осуществляться безмоментными вводами из золотой фольги.

При выборе гальванометров необходимо учитывать величину измеряемых температур, соответствующую им электродвижущую силу и внешнее сопротивление цепи. При измерении малых температур и малой э.д.с. в цепь нужно вводить соответственно и небольшое сопротивление. В

этом случае следует использовать гальванометры с незначительным критическим сопротивлением.

Электронные автоматические потенциометры с записью на ленточной диаграмме могут служить одновременно записывающим и измеряющим прибором при проведении дифференциального термического анализа.

Аппаратура передачи и автоматической записи электрических сигналов

Аппаратура передачи электрических сигналов состоит на системы зеркал и осветителей.

Техника передачи сигналов в этом случае сводится к следующему.

Осветитель направляет луч на зеркальце, укрепленное на подвесе гальванометра; отраженный от него луч через систему передающих зеркал направляется в прорезь фоторегистрирующей камеры и записывается на фотобумаге вращающегося барабана в виде прямой линии. Если в термопаре возникает э.д.с., рамка гальванометра, а вместе с ней и зеркальце поворачиваются, луч при этом смещается, и запись на фотобумаге отклоняется в ту или другую сторону от прямой в зависимости от того, куда повернулась рамка гальванометра.

Осветители представляют собой ребристый цилиндрический корпус, в который вставляют патрон с лампочкой и линзой. Снаружи корпуса помещают диафрагму, что вызвано необходимостью регулировать ширину светового «зайчика». На цилиндрический корпус осветителя навинчивают обойму, в которую вставляют тубус осветителя. Перемещением тубуса «зайчик» фокусируется на поверхности барабана.

Аппаратура автоматической записи электрических сигналов представлена съемной фотокамерой. Фотокамера состоит из раскрывающегося металлического кожуха с продольным вырезом, который закрывается специальной шторкой. Под вырезом помещается линза, при помощи которой попадающий в прорезь луч фокусируется в точку. Внутри кожуха на вращающейся оси укреплен барабан с фотобумагой. Вращение барабана осуществляется через редуктор от моторчика Уоррена. В некоторых случаях для этой цели используют фрикционную передачу, которая позволяет более плавно регулировать время одного оборота барабана.

Вспомогательная аппаратура для термоанализа

К вспомогательной аппаратуре относятся тигли, пресс-формы и блоки.

Для исследования образцов в порошкообразном состоянии используют тигли. Тигли могут быть выполнены из фарфора, кварцевого стекла, корунда, графита, платины. Для проведения термоанализа наиболее удобны цилиндрические тигли. Объем тигля определяется величиной навески исследуемого материала. Вес навесок колеблется от 0,2 до 2 г.

Для подготовки прессованных образцов используют пресс и пресс-форму. Обычно применяют небольшие ручные прессы, на которых можно получить давление до 100 кг/см^2 . Пресс-форма состоит из металлического цилиндра, подставки и плунжера. Цилиндр помещают на подставку, и в него загружают определенное количество материала. Затем закрывают плунжер и осуществляют прессование под давлением $20\text{—}90 \text{ кг/см}^2$. Наиболее удобны для исследования образцы диаметром и высотой $18\text{—}25 \text{ мм}$.

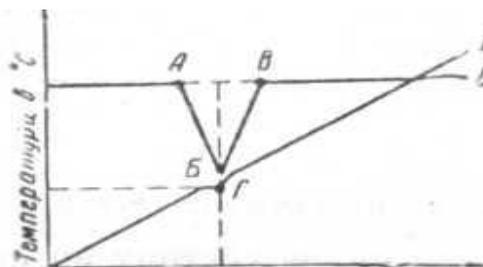


Рисунок 62 - Термограмма

Тигли, содержащие исследуемый материал, или прессованные образцы ставят в блок, который, в свою очередь, помещается в рабочее пространство печи и выполняет роль аккумулятора тепла.

Блоки могут быть выполнены из жаростойкой стали, керамики, платины и иметь различные конструкции. Обычно блок представляет собой цилиндр с двумя-четырьмя отверстиями, в зависимости от вида термического анализа (простого или комплексного), для которого его используют. Сверху блок закрывают разъемной крышкой с отверстиями для ввода термомпар, дилатометра и весовой подвески.

В результате проведения термоанализа на фотобумаге или на ленте потенциометра получают систему кривых, называемую термограммой (рисунок 60).

Кривая I (простая) показывает нагревание образца во времени. Кривая II (дифференциальная) фиксирует разницу температур образца и эталона. Если при нагревании исследуемого вещества в нем не происходит никаких физических и химических процессов, связанных с изменением энергоемкости материала, то кривая I записывается в виде прямой линии, наклонно поднимающейся от оси абсцисс. Дифференциальная кривая II располагается параллельно оси абсцисс. Если же в исследуемом веществе возникает процесс, связанный с изменением баланса тепла в материале то э. д. с. дифференциальной термомпары (если горячий спай помещают в исследуемое вещество) изменяется, что на дифференциальной кривой II выражается соответственно ее отклонением от нулевой линии (см. рисунок 62).

В точке А начинается эндотермическая реакция, которая выражается пиком А Б В с минимумом в точке Б, что соответствует максимальной разнице температур между образцом и эталоном; после перехода через точку Б реакция заканчивается, разница температур между образцом и эталоном уменьшается и в точке В становится равной 0. Температура в любой точке кривой II, например конца фазового превращения материала (точка Б), определяется путем перенесения этой точки на кривую I параллельно оси ординат (точка Г). Затем положение точки Г переносится параллельно оси абсцисс на шкалу температур (ось ординат).

Влияние различных факторов на запись

Характер кривых нагревания зависит от ряда факторов, связанных с техникой проведения анализа.

Скорость нагревания

Скорость нагревания влияет на дифференциальную запись и имеет большое значение для протекающих процессов. Наиболее распространенная скорость нагревания 6—10°С в мин.

При медленном нагревании термические эффекты характеризуются максимальной площадью и максимум эффекта отмечается при низких температурах. По мере увеличения скорости нагревания термические эффекты смещаются в область повышенных температур. Указанные обстоятельства являются основной причиной, объясняющей наличие различных результатов термоанализа одного и того же химического соединения, по данным разных авторов. Большинство исследователей показало, что при анализе глин и различных видов гидратированных вяжущих материалов наиболее благоприятной является скорость нагревания в вышеуказанных пределах. Более медленное нагревание снижает резкость термических эффектов, а более высокая скорость завышает действительную температуру, характеризующую ту или иную реакцию, и приводит к тому, что некоторые тепловые эффекты не могут быть обнаружены.

Таблица 2 - Температура дегидратации каолина в зависимости от скорости нагревания

Скорость нагрева в град/мин	Температура дегидратации на кривых нагревания	Авторы
100	770	Ле Шателье Самойлов
55	580	
29	565	Белякин, Иванова, Куманин, Калнен
12	520	
15	528	
14	505	Феодотьев
8	500	
4,5	495	

При проведении серии анализов скорость подъема температуры должна быть строго постоянной. В зависимости от скорости нагрева исследуемого образца температура, соответствующая фазовым превращениям, смещается. В качестве примера в табл. 2 приведены температуры дегидратации каолина по данным различных авторов в зависимости от скорости нагревания [5, 6].

Подбор эталонного материала

Используемое в качестве эталона инертное вещество должно иметь такие же постоянные величины удельной теплоемкости, теплопроводности и температуропроводности, как и исследуемый образец, иначе дифференциальная запись после регистрации тепловых эффектов образца не возвратится в нулевое положение и термограмма, следовательно, будет несколько отклоняться от нулевой линии в ту или другую сторону (в зависимости от разницы в характеристиках), что может исказить данные термоанализа. Эталонное вещество не должно подвергаться фазовым превращениям в процессе нагревания. При исследовании глин и вяжущих веществ в качестве эталона чаще всего применяют глинозем (Al_2O_3), прокаленный при $1300^\circ C$. Можно использовать также прокаленную окись магния, шамот и другие вещества, не претерпевающие превращений при нагревании в исследуемом диапазоне температур.

При исследовании полиминеральных естественных и искусственных смесей в прессованных образцах целесообразно применять прессованный эталон из той же смеси, предварительно обожженный до температуры, несколько превышающей конечную температуру термоанализа.

Степень дисперсности и плотность образца

Степень дисперсности материала, плотность укладки в тигель и величина исследуемой навески существенно влияют на характер термических кривых, который изменяется в зависимости от размера и количества частиц исследуемого вещества, а также от степени уплотнения его в тигле. Установлено [6, 7, 8], что величина теплового эффекта реакции и температура пиков зависят от степени кристаллизованности вещества.

В практике термического анализа используют образцы весом от 10—12 г до 50—300 мг. Величина взятой для анализа навески определяется тепловым эффектом реакций, протекающих при нагревании вещества. Для глинистых минералов при нормальной скорости нагревания были установлены [8] пределы величин на весок от 0,3 до 2 г. При скорости нагревания $50—60^\circ C$ в мин. четкие кривые нагревания глинистых минералов получают [9] при величине навески 0,1 г. При стандартном ведении анализа материал дробят и пропускают через сито с 4900 отв/см^2 .

Очень важным фактором при проведении термоанализа порошкообразных образцов является степень уплотнения их в тигле, так как последнее определяет различную теплопроводность вещества в процессе нагревания.

Для подготовки порошковых проб различных строительных материалов, в частности вяжущих, термоанализу должна предшествовать специальная обработка их. Например, для удаления остатков механической воды, часто присутствующей в гидратированных образцах минеральных вяжущих, их обезвоживание целесообразно производить абсолютным спиртом с последующим высушиванием над серной кислотой.

При исследовании вяжущего, входящего в виде связки в бетоны и растворы, часто требуется отделение связки от заполнителя (песка, щебня), так как большое количество инертного материала мешает проявлению характера самого вяжущего.

Для исследования полиминеральных пород, например глин, образцы прессуют. В этом случае для получения наиболее характерной дифференциальной записи целесообразно предварительно выдерживать прессованные образцы в эксикаторе над насыщенным раствором азотнокислого кальция для того, чтобы первая эндотермическая остановка на дифференциальной кривой могла характеризовать адсорбционные свойства материала. Время полного насыщения определяют путем увлажнения высушенных до постоянного веса образцов в эксикаторе до момента, пока они не перестанут прибавлять в весе. Обычно период полного насыщения для большинства глин соответствует 7 суткам [10].

Если исследуемый природный материал находится в плотном состоянии, то, выпилив образец (из массива) нужного размера и проделав в нем отверстие для горячего спая термопары, его помещают в блок для термоанализа.

Установка термопар

Для правильной записи кривых нагревания спая термопар необходимо располагать в центре образца и эталона. Вследствие того, что при нагревании образца и эталона создается определенный температурный градиент, смещение одного из спаев от центрального положения вызывает заметную разницу температур у обоих спаев. Если спай дифференциальной термопары расположен ближе к стенке тигля, чем спай простой термопары, то за счет большего его нагрева температура на дифференциальном спае становится выше температуры простого спая. Аналогичная картина получается, если в веществе протекает эндотермическая реакция. В данном случае разница температуры спаев на дифференциальной кривой выражается эндотермическим пиком. Если спай простой термопары расположен к стенке тигля ближе, чем спай дифференциальной термопары, то получается обратная картина, что на дифференциальной кривой выражается экзотермическим пиком.

Атмосфера печи

Помимо указанных выше причин, на форму кривых нагревания одного и того же вещества влияет атмосфера печи (нейтральная, окислительная или восстановительная). При термоанализе веществ,

склонных в процессе нагревания к окислению, необходимо соблюдать однородную степень окисления [11]. При исследовании карбонатных пород печь обычно заполняют инертным газом, препятствующим реакции окисления, которая способствует возникновению достаточно длительного и сильного экзотермического эффекта, накладывающегося на другие термические реакции в образце. Требуемая атмосфера, в пространстве печи создается путем нагнетания в нее соответствующего газа.

5.2 Комплексный термический анализ

5.2.1 Дифференциальный термический анализ с термогравиметрической установкой

Этот метод анализа позволяет определять степень гидратации отдельных клинкерных минералов, а также различных вяжущих материалов.

Автоматическая термогравиметрическая установка [10] представляет собой торсионные весы с дополнительно разработанным к ним устройством, которое дает возможность фиксировать изменение веса для микропроб порядка 100—200 мг. Принцип действия дополнительного устройства заключается в использовании явления электромагнитной индукции. Основным механизмом устройства является трансформатор, сердечник которого закреплен на коромысле весов и перемещается вместе с ним в пределах обмотки. Если сердечник вводится в обмотку, напряжение ее увеличивается до максимального значения, если, наоборот, выводится, то напряжение уменьшается до минимального. Изменения веса пробы в процессе нагревания вызывает указанное выше перемещение сердечника, что влечет за собой изменение напряжения на вторичной обмотке трансформатора. Переменный ток обмотки выпрямляется купроксным выпрямителем и через сопротивление поступает в гальванометр, который регистрирует соответствующую кривую потери веса. Для устранения колебаний напряжения переменного тока, подаваемого от сети, применяют резонансный стабилизатор напряжения. Устранение остаточного влияния колебаний напряжения осуществляется методом компенсации. Электромагнитный тормоз, введенный в схему, позволяет расширить предел измерения от 24 до 70 мг. Переключатели дают возможность фиксировать вес на требуемой шкале (24 или 70 мг).

Перед началом работы установки производится ее градуировка путем отметки штрихом на бумаге положения индикаторной стрелки и соответственно регистрацией на фотобумаге светового сигнала от гальванометра или передвижения рукоятки Бесов, связанной с указателем веса, на то или иное количество миллиграммов. Взвешивание начинается при нулевом положении стрелки весов. Более надежные результаты получаются при включении весов на шкалу 24 мг, так как при этом

достигается наибольшая чувствительность. Вышеописанным методом можно производить термогравиметрический анализ в комплексе с дифференциальным до различных температур и с различной скоростью подъема температуры.

Кроме этого, метод термогравиметрии позволяет определить степень загрязненности карбонатных пород, используемых для производства строительных материалов [12]. Проводя термогравиметрический анализ сырьевых смесей на воздухе и в атмосфере углекислого газа в интервале температур 650—920°C, можно, например, наблюдать потери CO₂, обусловленные необратимыми реакциями. По количеству CO₂, выделившейся при температуре ниже теоретической температуры диссоциации CaCO₃, определяют значение этих реакций для данной смеси.

Термогравиметрический анализ сульфата кальция позволяет определить содержание гидратной воды и степень его карбонизации. Анализ гашеной извести дает возможность одновременно определить содержание влаги, недиссоциированного CaCO₃, CaO и несгоревшего угля. При отсутствии в пробе углерода опыты проводят в токе воздуха, лишенного углекислоты. При помощи термогравиметрического метода можно установить разницу в степени карбонизации различных по крупности фракций цемента, а также изменения, возникающие в результате хранения цемента и обусловленные процессами карбонизации и гидратации.

5.2.2 Комплексный термоанализ с дилатометрической записью

Большинство процессов, происходящих в материалах при нагревании, сопровождается значительными изменениями размеров образцов. Абсолютную величину расширения и усадки измеряют при помощи дилатометров. Особенно ценной является одновременная запись дилатометрической и дифференциальной кривых, так как дилатометрическая кривая облегчает расшифровку термограммы. Дилатометрическая запись для глин одновременно с термограммой впервые была получена Э.К.Келером [13], затем установка для получения термограмм с дилатометрической записью была выполнена Г.Н.Воронковым [14]. Установка, исключая влияние теплового расширения печи и других деталей на дилатометрическую запись, с подвеской образца, выполненной по типу подвески И.Я.Залкинда [15], была создана в НИИСтройкерамике В.С.Фадеевой [7].

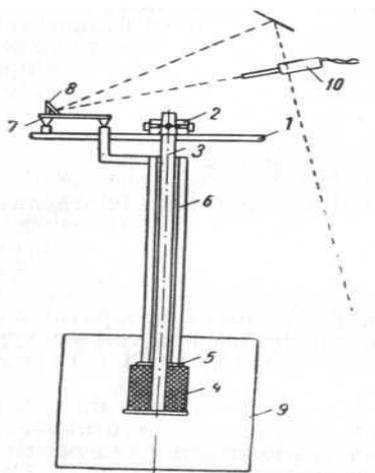


Рисунок 63 - Схема подвески образца в печи для определения его линейных деформаций

Схема подвески приведена на рисунке 63. На металлической пластине 1, изолированной со стороны печи асбестом и закрепленной на капитальной стене в держателе 2, свободно подвешен кварцевый стержень 3 с круглой площадкой внизу, диаметром, соответствующим диаметру образца. На стержень надет цилиндрический образец 4, на который свободно опираются кварцевая шайба 5, по толщине равная площадке стержня, и кварцевая трубка 6. Последняя имеет изогнутый под прямым углом отросток, на который опирается ножка 7 оптического столика с зеркалом 8. Образец подвешивают в центре гнезда блока печи 9. Трубка 6 при изменении размеров образца свободно перемещается по стержню 3, поднимая или опуская ножку оптического столика 7; зеркальце при этом смещается и отражение световой полоски, посылаемой на него осветителем 10, соответственно передвигается. Для более надежного контакта образца с трубкой под последнюю подкладывают шайбу 5. Опыты показали, что такая схема подвески образца практически полностью устраняет влияние теплового расширения печи и других деталей установки на дилатометрическую запись.

Во ВНИИНСМе была собрана комплексная установка для определения изменений линейных размеров образца при нагревании с одновременным определением потерь в весе и термографической записью. В основу метода положено применение пирометра Н.С.Курнакова в комплексе с установкой для непрерывного взвешивания, смонтированной совместно с кварцевым дилатометром. Общий вид установки приведен на рисунке 62. В систему установки входит металлическая пластина, закрепленная в кронштейне на капитальной стене, по которой она может перемещаться в вертикальном направлении. Термопары вводят через отверстия в столике, устанавливая на нужную высоту и закрепляя посредством удерживающих винтов. Дилатометр закреплен в этой же пластине по способу, разработанному в НИИСтройкерамике [16]. Весовое

устройство выполнено по принципу Г.Н.Воронкова; оно состоит из оси, на которой закреплено зеркальце для отражения направленного на него «зайчика», часовой пружины — основного работающего устройства, демпферной лопаточки, которая погружена в ванночку с маслом и гасит колебания, возникающие в системе при воздействии различных внешних факторов, и колеса с тонкой проволокой, на которой подвешивают образец. Когда образец укреплен на проволоке, пружинка натянута и ось повернута так, что зеркальце занимает нулевое положение. При нагревании вес образца уменьшается, в результате пружинка постепенно распрямляется, ось поворачивается, закрепленное на ней зеркальце меняет положение, перемещая падающий на него луч, который через передаточное зеркало попадает в барабан и фиксируется на фотобумаге. Таким образом одновременно записываются четыре кривые.

Кривая I показывает температуру нагрева исследуемого образца, кривая II — разницу между нагревом образца и эталона, кривая III — изменение линейных размеров, кривая IV — изменение веса образца при нагревании (рисунок 64).

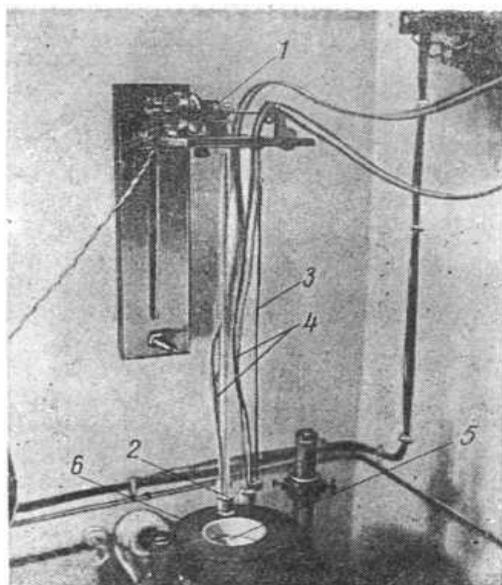


Рисунок 64 - Общий вид установки образцов при комплексном термоанализе

Ниже приведены примеры применения комплексного термоанализа.

Для исследования клинкерных минералов и цементов комплексным термографическим методом порошкообразный материал (удельная поверхность — $3000 \text{ см}^2/\text{г}$) затворяют водой, взятой в количестве, соответствующем нормальной консистенции. Полученное тесто тщательно перемешивают и из него под давлением $20\text{—}25 \text{ кГ}/\text{см}^2$ прессуют образец в виде цилиндра диаметром 18 мм и высотой 18 мм.

Для одного определения изготавливают три идентичных образца, два из которых имеют по высоте сквозные отверстия (диаметром 8 мм),

предназначенные для стержня дилатометра и подвески образца при определении потерь в весе.

До проведения испытания образцы-цилиндры хранят в эксикаторе над водой при температуре 22—25° С. С целью установления масштаба записей на фотобумаге образцы взвешивают и замеряют как до, так и после нагревания. Затвердевшие образцы клинкерных минералов и цементов помещают в соответствующие отверстия четырехгнездового шамотного блока, установленного в электропечи и закрытого разъемными крышками. При помощи автоматического регулятора напряжения температуру в печиподнимают до 1000°С со скоростью, соответствующей 9°С в минуту. В качестве эталона для дифференциального термоанализа используют спрессованные, а затем обожженные исследуемые минералы и цементы, не испытывавшие полиморфных превращений.

Комплексное определение изменения линейных размеров, потерь в весе и фазовых превращений производилось на синтезированных путем неоднократного обжига при соответствующих температурах клинкерных минералах, являющихся наиболее характерными для широкого класса цементов.

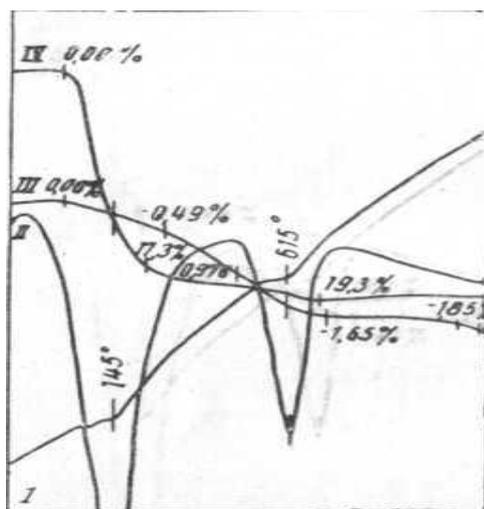


Рисунок 65 - Комплексная термограмма $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$, гидратированного в течение трех суток

Результаты комплексного термического анализа гидратированных клинкерных минералов и цементов показывают, что в процессе нагревания линейные размеры образцов меняются по-разному. В качестве примера приведены результаты термического анализа C_3S и C_3A [17]. На термограмме трехкальциевого силиката $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$, гидратированного в течение трех суток (см. Рисунок 65), видны две критические точки, свидетельствующие о двух эндотермических реакциях. Первому эндотермическому эффекту, соответствующему удалению адсорбированной гелем воды и дегидратации двухкальциевого силиката ($2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$), образовавшегося при гидролизе $3\text{CaO} \cdot$

SiO₂, соответствует температура 145°С. Данный процесс сопровождается уменьшением веса образца на 17,3% и усадкой на 0,976%. Второй эндотермический эффект с максимумом при 615°С, соответствующий дегидратации свободной гидроокиси кальция, образовавшейся в результате гидролиза 3CaO-SiO₂, сопровождается увеличением усадки на 0,674% и уменьшением веса на 2,2%. Уменьшение линейных размеров образца при нагревании выше 800°С можно объяснить декарбонизацией углекислого кальция, образовавшегося в результате взаимодействия Ca(OH)₂ с углекислотой воздуха.

Образец из гидратированного С₃А (рисунок 66), сохраняя свои линейные размеры до 200° С, обнаруживает ощутимое расширение (0,38%) в интервале температур 210—300°С, после чего начинается резкая усадка, которая, достигая своего максимума при температуре, соответствующей дегидратации 3CaO-Al₂O₃·nH₂O (436°С), составляет 0,68%.

Дальнейшее повышение температуры свыше 555°С вызывает резкое расширение образца на 1,06%, что совпадает с третьим эндотермическим эффектом, соответствующим, согласно исследованиям В.Ф.Журавлева [18], разложению обезвоженного гидроалюмината кальция на пентакальциевый трехалюминат и свободную известь. Указанное расширение, по-видимому, связано с возникновением новых веществ с иными пространственными решетками.

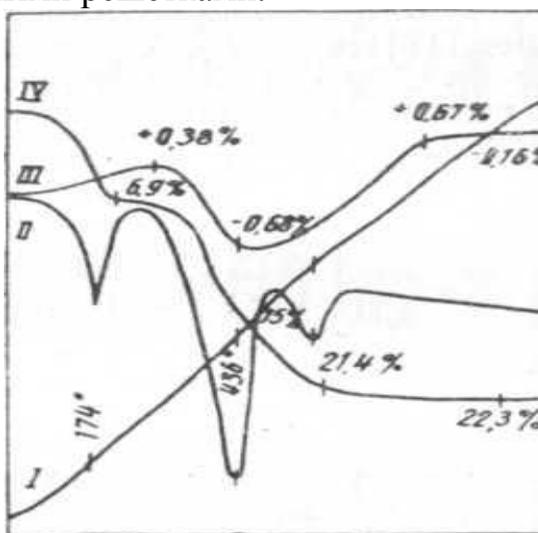


Рисунок 66 - Комплексная термограмма 3CaO·Al₂O₃, гидратированного в течение трех суток

На кривой изменения веса образца имеются две ярко выраженные ступени, из которых первая, равная 6,9%, соответствует удалению адсорбционной воды, вторая — 15% — дегидратации:

В результате установлено:

1) каждому гидратированному клинкерному минералу свойственны свои величины расширения и усадки;

2) изменение линейных деформаций гидратированных цементов при нагревании зависит от его минералогического состава.

Таким образом, комплексный термический анализ позволяет изучать физико-химические процессы в веществах, сопутствующие фазовым превращениям.

5.3 Специфические методы термографии

5.3.1 Высокотемпературный термоанализ

Проведение термоанализа при высоких температурах осложняется вследствие утечки тока из-за увеличения проводимости огнеупоров и воздуха в печи. Без соответствующей защиты (герметизации) блуждающие токи от нагревателя могут достигать цепи дифференциальной термопары, искажая тем самым значения тепловых эффектов. Высокотемпературный термоанализ также осложняется возникновением расплава, являющегося реакционноспособным по отношению к тиглям и термопарам, что затрудняет применение ДТА для изучения систем при высоких температурах. Высокотемпературный термоанализ может быть успешно использован для определения температур фазовых превращений, имеющих место в силикатных системах.

С целью исследования фазового равновесия в многокомпонентных системах, представляющих особую важность при обжиге портландцементного клинкера, был разработан и успешно применен [19] метод ДТА при температурах до 1500°C. Общая схема установки показана на рисунке 67.

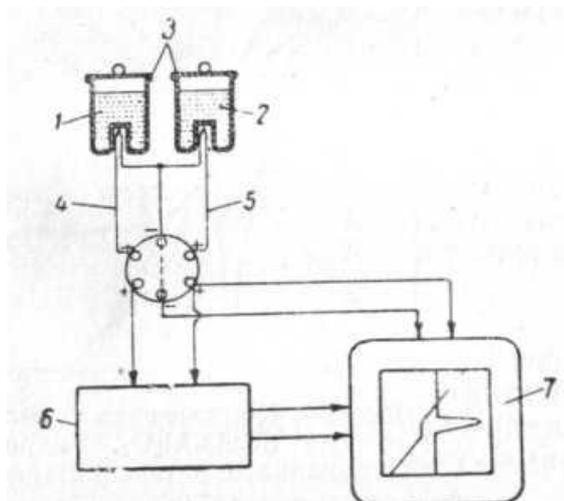


Рисунок 67 - Общая схема установки для высокотемпературного термического анализа

1- эталон; 2- исследуемое вещество; 3- тигли для анализа; 4- дифференциальная термопара; 5- простая термопара; 6- усилитель; 7- потенциометр

Существенной частью установки является печь (рисунок 68). Печь состоит из алундовой

трубки длиной 560 мм (внешний диаметр 50,8 мм, толщина стенки 3,2 мм) с расположенной на ней платинородиевой проволокой (80% Pt 20% Rh) диаметром 0,8 мм, вес который составляет 250 г.

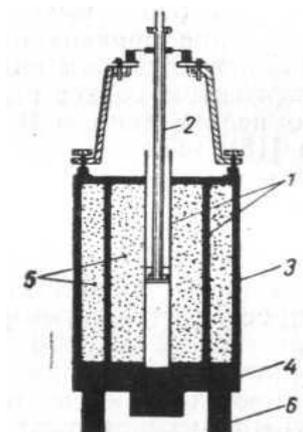


Рисунок 68 - Схема печи для ДТА до t 1500 °С

1- алундовые трубки с нагревательными спиралями; 2- движущая консоль с вмонтированными в нее термопарами и тиглями для ДТА; 3- асбестоцементный кожух печи; 4- огнеупорный изоляционный кирпич; 5- порошкообразная магнезиальная изоляция; 6- алюминиевый опорный штатив

Вторичная обмотка, содержащая 16 витков нихромовой проволоки, намотана на вторую алундовую трубку. В процессе высокотемпературного анализа в нихромовой обмотке при помощи автотрансформатора поддерживается температура около 800°С. В качестве кожуха печи используют асбестоцементную трубу диаметром 330 и длиной 460 мм, закрывающуюся асбестоцементными крышками. С целью предотвращения электроутечки при высоких температурах часть защитных керамических трубок для термопар, входящих во внутреннее пространство печи, покрывается платиновой фольгой, а затем как платиновая фольга, так и платиновый тигель заземляются путем присоединения их к водопроводной трубе.

Для высокотемпературного термоанализа в различных средах (окислительная, восстановительная и нейтральная) применяют печь (рисунок 69), конструкция которой разработана В. Яновским [28]. Цилиндрическая печь 1, вертикально укрепленная на металлической стойке 2, вдоль которой она может перемещаться вверх и вниз, имеет размеры 170X160 мм. В центре печи установлена корундизовая трубка 3 диаметром 23 и длиной 220 мм, на которую намотана платиновая

проволока диаметром 0,5 мм и длиной 4,5 м. Расстояние между витками платиновой проволоки равно 1 мм. Дополнительным нагревательным элементом является нихромовая спираль, намотанная на вторую корундизовую трубку 4 длиной 150 мм и диаметром 45 мм. Внешняя трубка 4 также устанавливается по центру печи и отделяется от внутренней трубки засыпкой из порошкообразного глинозема. Нихромовая спираль изготовлена из проволоки диаметром 1 мм и длиной 18 м. Между внешней трубкой и кожухом печи уложена теплоизоляция из легковесного кирпича. Прогрев печи осуществляется нихромовой обмоткой, которая дает в процессе анализа температуру до 800°C. Рабочая температура печи (1700°C) создается при помощи платиновой проволоки. Температура обмоток контролируется установленными около них платинородиево-платиновыми термопарами. С целью создания во внутреннем пространстве печи требуемой атмосферы в центральной ее части установлены патрубки 5, через которые можно подавать во внутреннюю трубку 3 нужный газ (кислород, углекислый газ, водород, аргон и пр.). На данной установке можно проводить термоанализ до температуры около 1700°C за 30 мин. При подведении термопар 6 с двух сторон указанную печь можно использовать для ДТА с одновременным определением электропроводности, что весьма важно для исследования глинистых материалов.

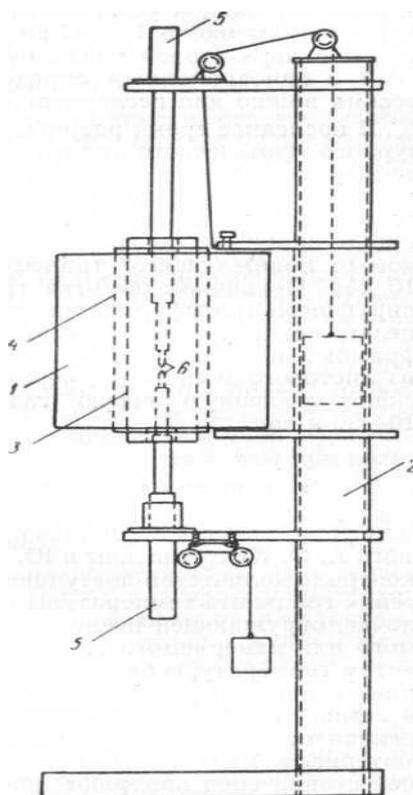


Рисунок 69 - Общий вид электропечи с двойным обогревом для термоанализа в различных средах (по В.Яновскому)

В последнее время разработана [20] методика высокотемпературного термического анализа, дающая возможность определять температуры плавления высокоогнеупорных окислов и их соединений до 2200°C. В качестве нагревательной печи используют выточенную из электрографита трубу диаметром 35 и длиной 120 мм при толщине стенок греющей части 3—4 мм. Печь питается током от понижающего трансформатора 12/220 в мощностью, 10 кВА. Первичная обмотка трансформатора питается от регулирующего трансформатора типа ТНН-40 той же мощности. С целью предохранения от окисления жаровой трубы печи, вольфрамомолибденовых термопар, а также тиглей, изготовленных из листового молибдена, через печь во время ее работы пропускают медленную струю газообразного азота со скоростью 20—30 л/час.

5.3.2 Тепловой анализ (количественная термография)

Сущность метода теплового анализа, детально разработанного А.Ф.Капустинским и Ю.П.Барским [21, 29], заключается в контроле количества поступающего в образец тепла путем измерения градиента температуры на эталонной диатермической оболочке, окружающей исследуемое вещество. Количество дозируемого или измеряемого таким образом тепла определяют градиентом температуры на оболочке, скоростью ее нагрева и коэффициентом теплопередачи. Испытуемый образец в тигле помещают в замкнутый металлический или огнеупорный контейнер, внутренняя стенка которого выложена слоем малотеплопроводного материала. Разность между температурами внешней и внутренней сторон слоя измеряют при помощи дифференциальной термопары, температуру образца — отдельной простой термопарой, спай которой помещен в исследуемое вещество. Контейнер с образцом помещают в печь. Тепловой поток проходит через эталонное термическое сопротивление — оболочку, на которой измеряется падение температуры. Величина теплового потока выражается как отношение падения температуры к термическому сопротивлению оболочки. В данном методе может быть применен любой режим, используемый в термоанализе. Отличие от обычной методики заключается в том, что вместо разности температур между образцом и эталоном или между образцом и печью регистрируется разность температур внутренней и внешней сторон диатермической оболочки.

При помощи этого метода можно определять тепловые эффекты фазовых превращений, теплоемкость, теплопроводность и температуропроводность материалов, а также процентное содержание фаз в исследуемом веществе.

5.3.3 Дифференциальный термический анализ в вакууме

Практика проведения термоанализа показывает, что вещества, способные к окислению в процессе нагревания на воздухе, на кривой ДТА имеют интенсивный экзотермический эффект. 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 дает возможность получать на термограммах термические эффекты большей интенсивности, чем на воздухе, что повышает точность анализа. Однако в отличие от кривых ДТА, полученных на воздухе, базисные кривые в вакууме менее линейны, что обусловлено помехами, имеющими место при нагреве. Эндотермические реакции, сопровождающиеся выделением газов, протекают в вакууме при более низких, чем на воздухе, температурах. Вакуум не изменяет температуры превращения β -кварца в α -кварц. Резкость переходов на кривых ДТА в вакууме значительно меньшая, чем при нагревании на воздухе [22].

5.3.4 Дифференциально-термический и дилатометрический экспресс-анализ при низких температурах

В соответствии с методикой, разработанной Г.Б.Равичем, Г.Г.Цуриновым и В.А.Вольновой [23], для проведения термоанализа при низких температурах необходимы охлаждающая и нагревательная системы, что достигается использованием малогабаритного алюминиевого блока. Охлаждение блока осуществляется путем пропускания через его корпус жидкого азота, а нагревание— при помощи электронагревателя, рассчитанного на 12 в, 20 а. Блок состоит из алюминиевого корпуса высотой 40 и диаметром 42 мм, имеющего ленточную резьбу, и рубашки, надетой на корпус горячей посадкой. В резьбу, имеющую форму змеевика, поступает жидкий азот, который, испаряясь, охлаждает блок. В нижней части блока имеется отверстие, куда вставлен нагревательный патрон. С целью устранения конденсации влаги на термопарах блок прикрывают плексиглазовым колпаком, под который подают газообразный азот. Для равномерного нагревания и охлаждения термопар в торцовой части блока на равном расстоянии от центра высверлены два отверстия, в которые вставляют небольшие тонкостенные пробирки, содержащие эталон и исследуемое вещество. Блок расположен над сосудом Дьюара. В другой сосуд Дьюара с жидким азотом опускают трубку с электронагревателем. Скорость протекания жидкого азота и давление контролируются манометром.

5.3.5 Дифференциальный термический анализ при повышенных давлениях

Л.Г.Бергом и И.С.Рассонской [24] разработан прибор, позволяющий проводить термоанализ до 900°С в атмосфере какого-либо газа при заданном давлении. Нижняя часть прибора, изготовленного из нержавеющей стали, состоит из двух отдельных блоков, в которые помещают тигли с испытуемым веществом и эталоном. В тигли помещают спаи термопар, концы которых выводят через резиновые пробки, снабженные уплотняющими гайками. Имеющаяся в средней части поляя переключатель позволяет газообразной фазе равномерно распределяться в обеих бомбах. Аппарат при помощи медной капиллярной трубки через редуктор соединяют с баллоном и наполняют газом до требуемого давления. Заполненный газом прибор помещают в печь и закрывают шамотной крышкой и листовым асбестом.

Печь нагревается программным регулятором с контактным гальванометром, а кривая нагревания регистрируется пирометром Н.С.Курнакова. Применение метода ДТА при повышенных давлениях для определения температур диссоциации $Mg(OH)_2$ и $Ca(OH)_2$ показало, что по мере увеличения давления имеет место повышение температуры диссоциации. Применение термографического анализа при повышенных давлениях дает наибольший эффект при исследовании тех веществ, которые в процессе нагревания диссоциируют с образованием газообразного продукта.

5.3.6 Скоростной дифференциальный термический анализ с одновременной регистрацией электропроводности

В последнее время разработан [25] комплексный метод, позволяющий, наряду с дифференциальным термическим анализом, определять изменение электропроводности нагреваемого материала. Сочетание двух методов, кроме взаимного контроля полученных данных, дает возможность более глубоко вскрыть и познать процессы, происходящие во время обжига при высоких скоростях нагревания материала.

В Институте новых строительных материалов этот комплексный метод был использован для изучения фазовых превращений, имеющих место в процессе спекания на агломерационных установках топливных шлаков, зол от пылевидного сжигания углей, углесодержащих и других глинистых пород.

Изучение термической обработки исходного сырья при получении искусственных пористых заполнителей осложняется высокими скоростями подъема температур, которые, как показывает практика, находятся в пределах от 100 до 300°С в минуту. Между тем существующие в настоящее время методы дифференциального термического анализа, позволяющие идентифицировать фазовые превращения в спекаемом материале, ограничиваются скоростями подъема температур от 3 до 100°С

в минуту. Поэтому исследование высокоскоростных термических процессов имеет весьма существенное значение для контроля технологического режима спекания различных силикатных масс, в частности при производстве керамзита и аглопорита.

Принципиальная схема комплексной установки приведена на рисунке 68. Дифференциальная запись осуществляется при помощи электронного потенциометра типа ЭПП-09, работающего по схеме, несколько видоизмененной по сравнению с ранее описанными [26, 27]. Основные конструктивные изменения, внесенные в потенциометр (рисунок 70), заключались в шунтировании реохорда, чувствительность которого при дифференциальной записи доведена до $\pm 1,9$ мВ, в то время как при измерении температуры в пределах от 0 до 1500°C платина-платинородиевой термопарой напряжение изменялось от 0 до 16,65 мВ. В зависимости от показателей исследуемого материала можно регулировать чувствительность прибора, изменяя шунт реохорда в необходимых пределах. Скорость движения диаграммной ленты составляла 360 мм/час, цикл печатающей каретки — 5 сек., время пробега кареткой всей шкалы — 8 сек.

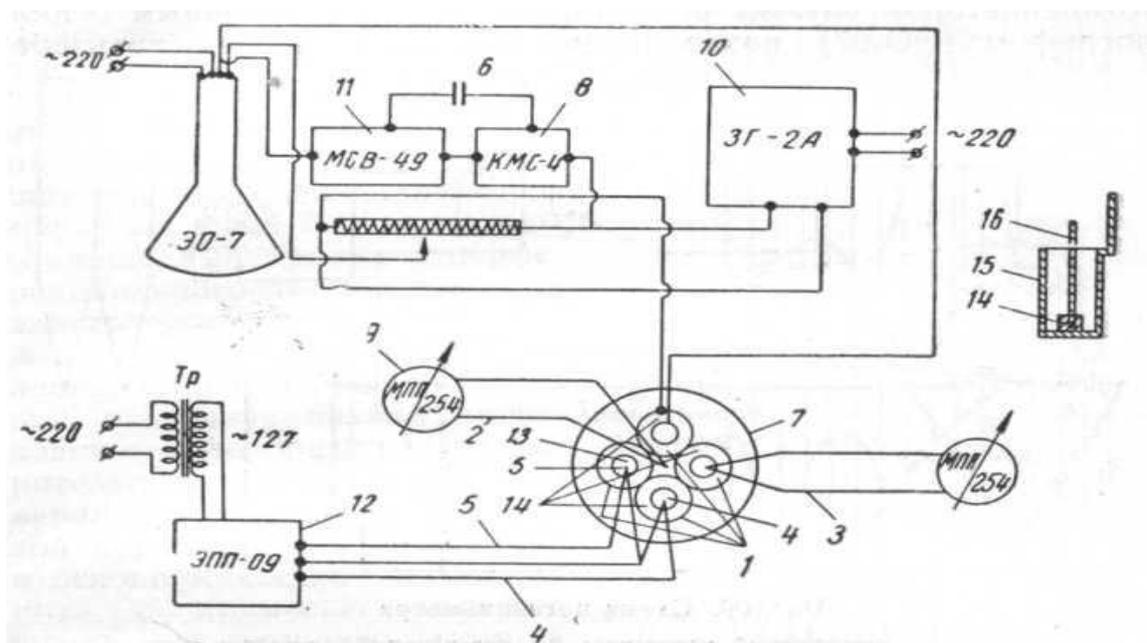


Рисунок 70. Принципиальная схема комплексной установки для дифференциального термоанализа и определения электропроводности
 1—платиновые цилиндры; 2, 3 — термопары для замера температуры в печи и в образце; 4 — простая термопара; 5 — дифференциальная термопара; 6 — конденсатор переменной емкости на 100 мкф; 7 — силитовая печь; 8 и 11 — магазины сопротивлений; 9 — милливольтметр; 10 — звуковой генератор; 12 — электронный потенциометр; 13 — образец-эталон; 14 — исследуемые образцы; 15 — платиновый цилиндр; 16 — платиновый электрод

Наряду с записью дифференциальной кривой, при помощи компенсационного моста переменного тока определяется изменение электропроводности нагреваемых образцов.

Источником тока в принятой схеме является генератор звуковой частоты типа ЗГ-2А, обеспечивающий возможность изменения рабочей частоты в широких пределах — от 20 до 21000 гц. Компенсатором служит реохорд, связанный с катодным осциллографом (ЭО-07), позволяющим визуально фиксировать сбалансированное сопротивление. При низких температурах сопротивление анализируемых силикатных масс достигает 10^4 ом. По мере повышения температуры сверх 1000°C сопротивление снижается до 10^2 ом.

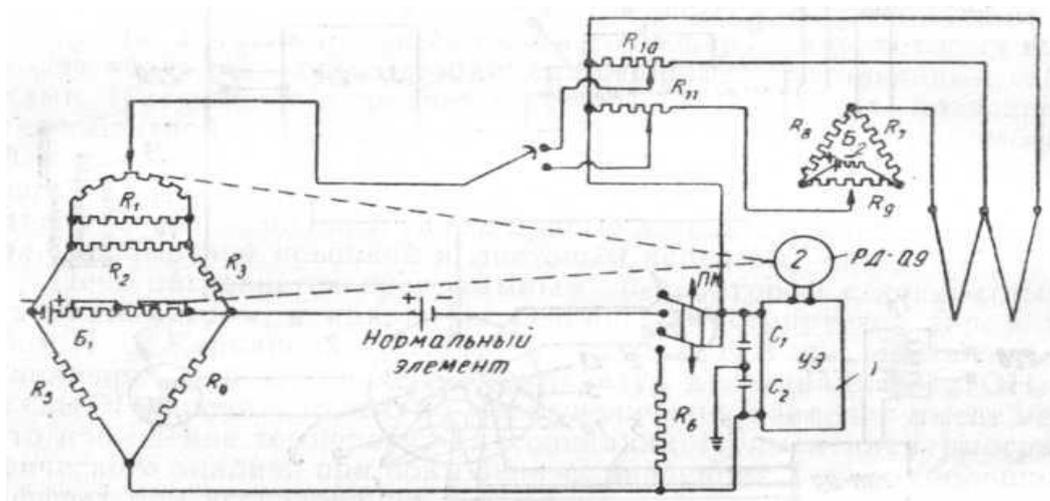


Рисунок 71. Схема потенциометра

1 — электронный усилитель; 2 — реверсивный двигатель

Поэтому в измерительную цепь последовательно включают два магазина сопротивлений — низкоомный КМС-4 и высокоомный МСВ-49. Для компенсации поляризационной емкости, возникающей на платиновых электродах при наложении на испытуемый образец внешнего электрического поля, параллельно магазинам сопротивлений включают конденсатор емкостью 100 мкф. Образцы для высокоскоростного дифференциального термоанализа с одновременным определением электропроводности готовят из глинистой массы влажностью от 15 до 20% в виде цилиндров размером 5x5 мм. Образцы помещают в платиновые стаканы (размером 47x20 мм). Схема размещения последних в силитовой печи приведена на рисунке 68. Скорость подъема температуры в силитовой печи при нагревании ее до 1000°C составляла около 300°C в минуту, после чего, несмотря на полное отключение реостата, наблюдалось снижение скорости подъема температуры при нагревании до

1200°C — на 200°C в минуту, а в диапазоне от 1200 до 1450°C — на 50°C в минуту.

В результате различных способов крепления электродов в исследуемом образце наибольшую воспроизводимость показал способ, при котором в качестве одного из электродов было использовано дно платинового стакана, соединенного платиновой проволокой с измерительным мостом, а второго — платиновая проволока диаметром 1 мм, заглубленная в образец строго по центру на половину его высоты.

На описанной установке анализу подвергались различные глинистые углесодержащие породы. В качестве примера на рисунке 72 приведены совмещенные кривые дифференциального термоанализа и электропроводности, выраженной логарифмом сопротивления, одной из шахтных пород, используемой при производстве аглопорита. Предварительные исследования минералогического состава взятой породы показали, что она в основном состоит из каолинита с примесью полевого шпата, — содержание угля в ней составляет около 28%. С целью сопоставления дифференциальной кривой, полученной при скоростном подъеме температур, около 300°C в минуту, был произведен термоанализ той же породы при обычной скорости нагревания, составляющей 10°C в минуту.

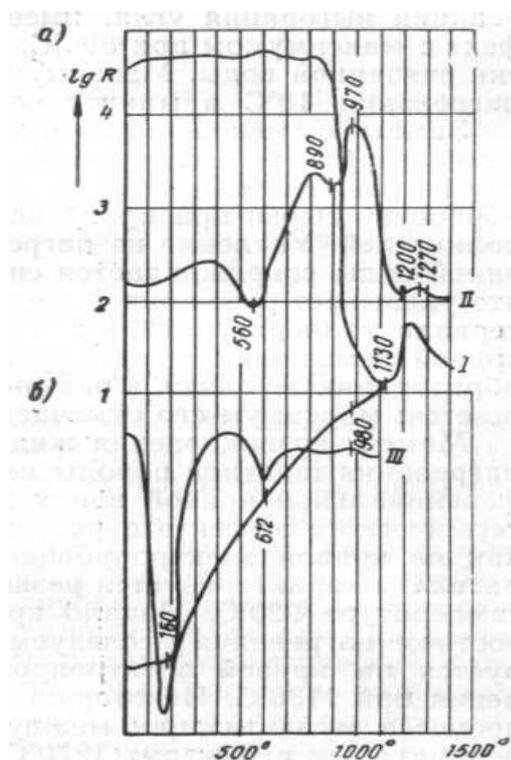


Рисунок 72. Термограммы и кривая электропроводности шахтной породы: 1- кривая электропроводности при скоростном нагревании; 2- дифференциальная кривая при скоростном нагревании; 3- дифференциальная кривая при замедленном нагревании

Характерной особенностью дифференциальной кривой скоростного анализа является значительное смещение эффектов в область высоких температур. Наблюдаемый на дифференциальной кривой нормального термоанализа (Рисунок 70,б) эндотермический эффект при 160°C, отвечающий удалению адсорбционной воды, при скоростном анализе (Рисунок 70,а) смещается до температуры 560°C. На кривой электропроводности удаление адсорбционной воды сопровождается ростом сопротивления от $47 \cdot 10^3$ до $53,5 \cdot 10^3$ ом. Экзотермический эффект, начинающийся сразу же после выделения адсорбционной воды и достигающий своего максимума при 970°C, отвечает процессу выгорания угля из породы. При замедленном термоанализе вследствие медленного протекания данного процесса обнаружить этот эффект не представляется возможным.

В области температур, соответствующих экзотермической реакции выгорания угля, имеется второй эндотермический эффект с максимумом при 890°C, показывающий удаление химически связанной воды. Максимум же этого эффекта при скорости нагревания 10°C в минуту соответствует 612°C.

Заметное смещение фазовых превращений в область высоких температур в результате скоростного нагревания является одним из решающих факторов, влияющих на процесс термической обработки сырья при производстве искусственных пористых заполнителей. Удаление из нагреваемого образца кристаллизационной воды сопровождается снижением электропроводности, на что указывает рост кривой сопротивления, имеющий место в интервале температур 780—840°C. Экзотермический эффект на кривой замедленного нагревания при 980°C, соответствующий образованию муллита, в результате скоростного нагревания смещается; максимум его отмечается при 1270°C.

Момент возникновения жидкой фазы в процессе скоростного нагревания шахтной породы не может быть установлен на дифференциальной кривой ввиду значительного по величине экзотермического эффекта в результате сгорания угля, в то время как на кривой электропроводности появление первых капель расплава характеризуется резким снижением сопротивления при температуре 920°C. Начало кристаллизации муллита при скоростном нагревании исследуемой каолиновой породы фиксируется на кривой электропроводности повышением сопротивления при 1130°C. Некоторую разницу в определении начала процесса муллитизации между данными, полученными дифференциальным анализом (1270°C) и методом электропроводности (1130°C), можно объяснить наличием на дифференциальной кривой значительного экзотермического эффекта, предшествующего образованию муллита.

Описанный выше комплексный метод позволяет изучать фазовые превращения силикатных материалов при высоких скоростях их нагревания.

Контрольные вопросы

1. На какие основные определения основывается метод термического анализа?
2. Какие процессы сопровождаются эндотермическими эффектами?
3. Что позволяет устанавливать дифференциальный термический анализ?
4. Каким требованиям должен отвечать термопары?
5. Что представляет собой гальванометр-магнитноэлектрический прибор?
6. Для чего служит термограмма?
7. Где можно применять комплексный термоанализ с дилатометрической записью?
8. Для чего применяются высокотемпературные термоанализы?
9. Кем был разработан метод теплового анализа?
10. Кем был разработан прибор, позволяющий проводить термоанализ до 900°C в атмосфере при заданном давлении?

Глава 6. Рентгеновские методы исследования

Рентгеновские методы исследования, в частности метод фазового анализа, широко применяют для определения минералогического состава исходного сырья и при изучении фазовых превращений в материалах на различных стадиях их переработки в конечный продукт, что позволяет управлять технологическим процессом и получать материалы с определенными свойствами.

6.1 Физические основы и техника метода

6.1.1 Принцип получения рентгеновых лучей

Рентгеновы лучи, подобно видимому свету, являются электромагнитными волнами очень малой длины (10^2 — 10^4 кх). Их получают в специальных рентгеновских трубках с высоким вакуумом (10^5 — 10^6 рт. ст.). Электроны, эмитированные из нити накала (катода), под действием высокого напряжения разгоняются и с большой скоростью ударяются об анод трубки. В результате этих ударов анод трубки испускает рентгеновы лучи. При этом возникает дванаглагоющийся друг надругаспектра: сплошной (непрерывный) и характеристический (линейчатый) [1-6]. Излучение со сплошным спектром возникает в результате торможения электронов на аноде трубки и его особенности (волновой состав и интенсивность) в большой мере определяются режимом работы трубки (приложенным напряжением и силой анодного тока). Возникновение характеристического излучения связано с энергетическими изменениями, происходящими в атомах анода при проникновении в их сферу быстрых электронов. Длины волн характеристического излучения зависят от атомного номера анода, а интенсивность — от режима работы трубки. С целью получения рентгеновых лучей определенных свойств нужно регулировать высокое напряжение и силу анодного тока в трубке, что осуществляется при помощи специальных рентгеновских аппаратов [7].

6.1.2 Основное уравнение дифракции рентгеновых лучей

Рентгеноструктурный анализ основан на явлении дифракции рентгеновых лучей кристаллической решеткой вещества. Рентгеновы лучи, проходя через вещество, воздействуют на электроны его атомов и приводят их в колебательные движения, так что электроны становятся источниками вторичных волн. Волны, рассеянные электронами атомов вещества, распространяются повсем направлениям, но если рассеивающие центры (атомы) расположены закономерно, как, например, в кристаллах, то благодаря интерференции они лишь в определенных направлениях

будут усиливать друг друга. Во всех же остальных направлениях они взаимно погашаются.

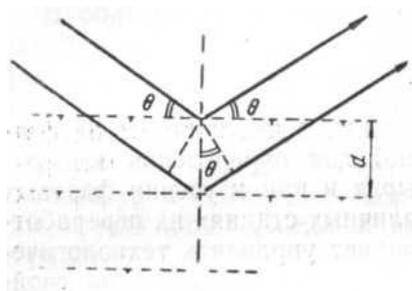


Рисунок 73 - Схема поясняющая условие дифракции рентгеновых лучей параллельными плоскостями кристаллической решетки

Сложную дифракционную картину, которая наблюдается при рассеянии рентгеновых лучей в кристаллах, можно истолковать как результат интерференции лучей, отраженных от отдельных параллельных между собой атомных плоскостей, проведенных через атомы в кристаллической решетке.

Если пучок монохроматических рентгеновых лучей с длиной волны λ падает на ряд параллельных атомных плоскостей кристалла под углом Θ , то лучи, отраженные от этих плоскостей, будут находиться в одной фазе и усиливать друг друга, когда разность хода лучей, отраженных отдельными плоскостями, равна целому числу волн $n\lambda$.

Из рисунка 73 видно, что разность хода лучей, отразившихся от двух соответствующих элементов соседних плоскостей, равна $2d \sin\Theta$. Таким образом, интерференционный луч может возникнуть лишь в том случае, если соблюдается условие дифракции (уравнение Вульфа — Брэгга):

$$n\lambda = 2d \sin \Theta, \quad (14)$$

где d —межплоскостное расстояние в кх;

n — порядок отражения.

Следовательно, направление лучей, отклоненных в результате дифракции, определяется строением кристаллической решетки (ориентировкой и межплоскостными расстояниями d решетки). Формула Вульфа — Брэгга является основной расчетной формулой рентгеноструктурного и рентгеноспектрального анализов.

6.1.3 Методы рентгеноструктурного анализа

В зависимости от объекта исследования применяют различные методы рентгеноструктурного анализа: 1) для монокристаллов— метод Лауэ, метод вращения, метод рентген-гонометра; 2) для поликристаллов — метод порошка, или метод Дебая- Шеррера.

Поскольку строительные материалы являются поликристаллами, для их исследования применяют метод порошка.

Если для получения дифракции рентгеновых лучей от монокристалла требуется изменение ориентировки кристалла по отношению к первичному пучку или применение полихроматических лучей, то дифракция от поликристаллического вещества получается от неподвижного образца, на который направлен монохроматический луч.

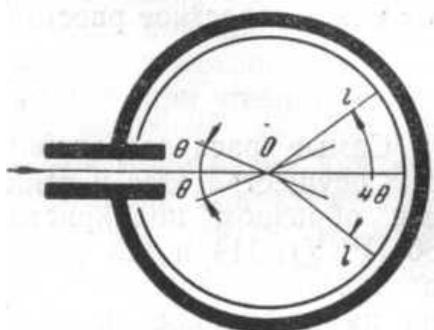


Рисунок 74 - Схема получения рентгенограммы по методу порошка

Условие дифракции, выражаемое формулой Вульфа—Брэгга, выполняется в этом случае, так как в поликристаллическом образце имеется множество кристалликов с любыми ориентировками по отношению к первичному лучу. Часть кристалликов, у которых плоскости $(h_1k_1l_1)$ расположены по отношению к первичному лучу под углом Θ_1 , удовлетворяющим уравнению Вульфа—Брэгга, отразит лучи в виде дифракционного конуса с углом полураствора $2\Theta_1$. Другая часть кристалликов, у которых плоскости $((h_2k_2l_2))$ ориентированы под углом Θ_2 к первичному лучу, также удовлетворяющим условию дифракции, даст свой конус отраженных лучей с углом полураствора $2\Theta_2$ и т. д.

Если отраженные лучи регистрируют фотографическим методом, то на плоской фотопленке эти конусы образуют систему концентрических дифракционных колец.

Более удобна съемка поликристаллов на изогнутой по цилиндрической поверхности пленке (рисунок 74). Поскольку высота пленки невелика (3—5 см), то вместо колец получают симметрично расположенные по отношению к выходу первичного пучка дуги — кривые пересечения интерференционных конусов с цилиндрической поверхностью пленки. По расстоянию между симметричными дугами (по экваториальной линии рентгенограммы) вычисляют угол отражения рефлекса

$$2l = 4R\Theta, \quad (15)$$

где $2l$ — расстояние между симметричными дугами;

R — радиус рентгеновской камеры;

Θ — угол отражения в радианах; угол, выраженный в градусах, равен

$$\Theta^\circ = \frac{2l}{\pi R} 45. \quad (15a)$$

Зная угол отражения, по формуле Вульфа — Брэгга вычисляют межплоскостное расстояние

$$\frac{d}{n} = \frac{\lambda}{2\sin\theta}. \quad (16)$$

Самые распространенные цилиндрические камеры, в которых осуществляется и фиксируется дифракция рентгеновых лучей образцом поликристалла, имеют диаметр 57,4 (РКД), 86 (РКУ), 114 и 143 (ВРС) мм. Точность в определении межплоскостных расстояний возрастает по мере увеличения диаметра камер, однако экспозиция при этом значительно увеличивается.

Образцы поликристаллов готовят либо в виде столбика диаметром 0,2—0,6 мм, либо в виде пластинки (шлифа) и устанавливают в центре камеры в держателе образцов при помощи центрировочных винтов. Пучок характеристических рентгеновых лучей впускается в камеру через коллиматор (с фильтром для поглощения β -излучения), проходит через образец и выходит через отверстие в пленке в ловушку. На конце ловушки имеется экран, светящийся под действием рентгеновых лучей, благодаря чему можно правильно установить камеру по отношению к рентгеновской трубке. Лучи, отраженные от образца под разными углами, попадают на рентгеновскую пленку, расположенную внутри по окружности камеры, и после проявления пленки дают дифракционную картину, характерную для данного вещества. На полученной рентгенограмме (дебаеграмме) нумеруют линии (дуги) в направлении от первичного пучка и при помощи измерительной линейки (цена деления 0,5 мм) или компаратора измеряют расстояние между серединами каждой пары симметричных линий с точностью до десятых долей миллиметра, оцененных на глаз. Интенсивность линий / оценивают визуально по десятибалльной шкале. От полученных расстояний переходят к углам отражения [формула (15а)], а по углам отражений по формуле (14) вычисляют d/n .

При ионизационном методе регистрации, например в аппарате УРС-50И, дифракционная картина получается постепенно, линия за линией, по мере поворота счетчика квантов с определенной угловой скоростью в экваториальной плоскости гониометра. Углы отражения отсчитывают непосредственно по гониометрическому устройству или по диаграммной ленте, на которой самопишущий прибор вычерчивает зависимость интенсивности рентгеновых лучей от угла Θ , под которым лучи отразились от образца и попали в счетчик под углом 2Θ ,

Если исследуемое вещество принадлежит к высокосимметричной кристаллографической системе, то на основании набора межплоскостных расстояний d и относительных интенсивностей I можно проиндуцировать рентгенограмму [определить индексы (hkl) отражающих плоскостей] и

затем вычислить параметры элементарной ячейки a и c и тип решетки Бравэ [1—6, 8—10].

Для низкосимметричных кристаллов по порошкограмме не всегда удается найти индексы отражающих плоскостей, и полный структурный анализ возможен только при съемке монокристаллов.

Однако метод порошка имеет широкое применение для качественного и количественного фазового анализа, а также для определения размеров кристаллов, искажений кристаллической решетки (микронапряжений) и преимущественных ориентировок кристаллов (текстур) в исследуемых материалах.

Фазовый анализ. Каждое кристаллическое вещество благодаря особенностям своего строения дает специфическую, одному ему присущую рентгенограмму с определенным набором межплоскостных расстояний и характерными для них интенсивностями. Это свойство кристаллических веществ дает возможность применять порошковый метод для распознавания кристаллических фаз, присутствующих в исследуемом материале.

Сопоставляя список межплоскостных расстояний и относительных интенсивностей полученной дебаеграммы с табличными данными, приведенными для большинства веществ в различных справочниках [11 — 15], можно установить, какие кристаллические фазы входят в состав исследуемого образца. В большинстве случаев для проведения фазового анализа необходимо знать хотя бы приблизительный химический состав исследуемого материала, так как это облегчает поиски в таблицах и позволяет подобрать благоприятные условия съемки.

При съемке вещества, представляющего смесь нескольких фаз, на рентгенограмме присутствуют линии всех фаз, входящих в состав образца.

С увеличением содержания фазы в смеси интенсивность ее линий возрастает. Однако надежное выявление какой-либо фазы в смеси возможно лишь при определенном ее количестве. Для каждой фазы существует такое наименьшее количество ее в смеси с другой фазой, при котором возможно ее определение. Это минимальное количество и называется чувствительностью рентгеновского метода. Чувствительность методов фазового анализа зависит от многих факторов: рассеивающей способности атомов вещества, соотношения коэффициентов поглощения рентгеновых лучей всей смеси и определяемой фазы, фона рентгенограммы, величины искажений кристаллической решетки, размеров кристаллов.

Чем больше отражательная способность атомных плоскостей искомой фазы и чем слабее фон, тем чувствительность метода для искомой фазы выше. Чем меньше коэффициент поглощения рентгеновых лучей искомой фазой, тем ниже чувствительность метода.

При наличии искажений в решетке и малой величине кристаллов ($< 10^{-8}$ см) чувствительность также уменьшается.

Если фаза в смеси содержится в небольшом количестве, то интенсивность ее линий уменьшается и более слабые линии могут совсем отсутствовать. Установить присутствие какой-либо фазы можно лишь при наличии нескольких (не менее трех) наиболее интенсивных линий.

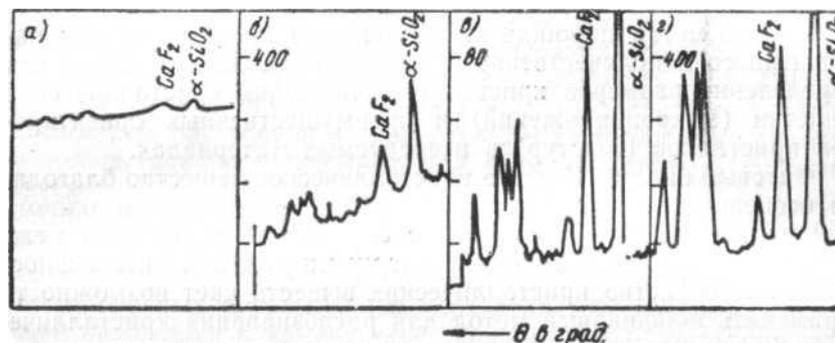


Рисунок 75 - Сравнение чувствительности и разрешающей способности при фазовом анализе

Чувствительность метода зависит также от способа и условий съемки. Возможность повышения чувствительности фазового анализа приведена на примере некоторых строительных материалов, многие из которых состоят из фаз, обладающих небольшой рассеивающей способностью и содержащихся в небольших количествах.

Рентгенограммы цемента [16], полученные фотометодом в камере РДК, имеют чрезвычайно слабые линии и очень высокий фон (рисунок 75,а). Рентгенограмма, полученная ионизационным методом при помощи счетчика Гейгера — Мюллера без монохроматора на установке УРС 50-И (рисунок 75,б), также имеет высокий фон, но более интенсивные линии и в большем числе. Применение фокусирующего кристалла — монохроматора со счетчиком Гейгера (рисунок 75, в) снизило фон и увеличило высоту пиков и их дифференциацию, т. е. повысило чувствительность. Так, линия $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ при содержании его 10%, не обнаруживаемая ни фотометодом, ни ионизационным без монохроматора, хорошо выявляется при снижении фона с помощью кристалла — монохроматора. Применение сцинтиляционного счетчика с амплитудным анализатором еще больше увеличивает отношение высоты пиков, к фону, т. е. повышает чувствительность метода (рисунок 75.г).

Количественный фазовый анализ основан на измерении интенсивности линий, принадлежащих какой-либо фазе, так как интенсивность линий пропорциональна ее количественному содержанию.

Имеется несколько методов количественного фазового анализа, но наиболее распространенным и точным для порошковых материалов является метод подмешивания или метод внутреннего стандарта. Он

позволяет анализировать не только двухфазные смеси, но и многофазные. Сущность метода состоит в том, что к исследуемому веществу добавляют эталонное вещество, количество которого точно известно. Приготавливают серию смесей с различным соотношением эталона и искомой фазы и строят градуировочную кривую в координатах $\frac{g_{эт}}{g_{и.ф}}$ и $\frac{I_{эт}}{I_{и.ф}}$,

где $g_{эт}$ и $g_{и.ф}$ — количества эталонного вещества и искомой фазы;

$I_{эт}$ и $I_{и.ф}$ — интенсивности линии эталона и искомой фазы.

Процентное содержание искомой фазы $P_{и.ф}$ определяют либо по графику, либо по формуле

$$P_{и.ф} = aP_{эт}, \quad (17)$$

где a — постоянная, характеризующая наклон кривой на градуировочном графике.

Применение метода подмешивания требует, чтобы эталонное вещество имело коэффициент поглощения, близкий к коэффициенту поглощения определяемой фазы. Исследуемое и эталонное вещества должны быть тщательно перемешаны и достаточно тонко измельчены, так как интенсивность линий зависит от размера зерен кристаллов.

При фотографическом методе получения рентгенограмм для определения интенсивностей сравниваемых линий эталона и определяемой фазы требуется фотометрирование участка рентгенограммы, где располагаются сравниваемые линии. Фотометрирование производится при помощи микрофотометра МФ-2 или МФ-4 (регистрирующий).

Применение ионизационного метода регистрации дифракционной картины дает возможность непосредственно определить количество искомой фазы по соотношению интегральных интенсивностей линий эталона и искомой фазы на основании градуировочного графика.

Ионизационный метод позволяет проводить экспрессный количественный фазовый анализ без эталона. Необходимо только предварительно измерить интегральную интенсивность одной какой-нибудь линии определяемой фазы в исследуемом образце и в образце с известным содержанием P_0 (в%) этой фазы. Если интегральная интенсивность этой линии для данного образца I_p , а для исследуемого образца с неизвестным содержанием P (в%) определяемой фазы — I_p , то

$$P = \frac{I_p}{I_p} P_0 \%, \quad (18)$$

При проведении количественного фазового анализа необходимо непрерывно вращать образец, чтобы в образовании дифракционной картины принимало участие возможно большее число кристалликов образца. Для ионизационной установки УРС-50И сконструирована приставка, позволяющая вращать образец вокруг оси, перпендикулярной к плоскости образца [16].

При изучении процессов, протекающих во время обжига материалов, применяют высокотемпературные приставки [17] к ионизационной установке, дающие возможность устанавливать фазовый состав при различных температурах.

Преимущество ионизационного метода перед фотографическим: быстрота, высокая чувствительность, большая точность количественных определений и меньшая трудность высокотемпературных исследований.

Определение размеров кристаллов. Метод порошка может быть применен также для определения числа, величины и формы кристаллов [6, 8, 9, 11].

Если кристаллы достаточно велики (обычно больше $2-5 \cdot 10^{-4}$ см), дифракционные кольца на рентгенограмме получаются не сплошными, а пунктирными (точечными).

Для определения среднего размера зерен в грубозернистых материалах ($>10^{-3}$ см) можно воспользоваться линейной зависимостью между размером зерна и азимутальным размером пятна на дебаеграмме [9].

Подсчитывая число пятен, образующих дебаевское кольцо, можно определить число кристалликов в единице объема тонкого образца, снятого на просвет, а зная число кристалликов, можно установить и средний объем кристаллов [6, 9].

В материалах с размером зерен $10^{-4}-10^{-5}$ см для определения размеров кристаллов можно воспользоваться эффектом экстинкции — уменьшением интенсивности отдельных линий рентгенограммы [9].

О величине кристаллов в мелкозернистых материалах ($10^{-5}-10^{-7}$ см) можно судить по эффекту расширения (размытия) линий рентгенограммы. Расширение линий рентгенограммы, вызванное особенностями кристаллической структуры исследуемого материала (дисперсностью и наличием искажений кристаллической решетки), называется физическим (истинным или дифракционным) уширением.

Под шириной дифракционной линии понимается частное от деления площади кривой интенсивности на высоту максимума интенсивности

$$\beta = \frac{\int_{-\infty}^{+\infty} I(x) dx}{I_{\text{макс}}} \quad (19)$$

Грубо ширину линии измеряют при помощи линейки на середине высоты максимума кривой интенсивности.

По ширине линии можно было бы по формуле Селякова вычислить размер кристаллов

$$\beta_{0,5} = \frac{\lambda}{L_{hkl} \cos \theta} \quad (20)$$

где $\beta_{0,5}$ - полуширина линии, измеренная на середине высоты максимума и выраженная в значениях 2θ ;

L_{hkl} - величина, характеризующая средний размер зерен в направлении нормали к отражающей плоскости.

Однако даже достаточно крупнозернистый материал дает рентгенограмму, линии которой имеют некоторую конечную ширину (за счет поглощения рентгеновых лучей образцом, формы образца, ширины источника рентгеновых лучей, расходимости первичного пучка, нестрогой монохроматичности пучка и наличия дублета $K\alpha$ -излучения, ширины щели счетчика при ионизационном методе регистрации и других условий эксперимента), называемую инструментальной шириной линии.

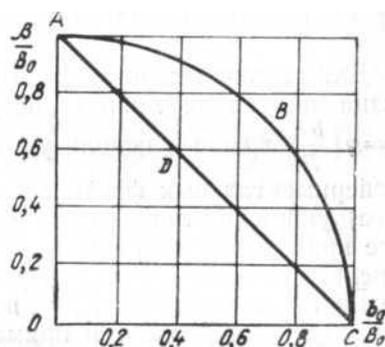


Рисунок 76 - Поправочный график для исключения влияния условий съемки на ширину линии рентгенограммы

Последняя далеко не всегда арифметически складывается с физическим уширением линии, давая общую (результатирующую) ширину линии. Физическое уширение линии арифметически складывается с инструментальной шириной лишь в том случае, если последняя в несколько раз меньше первой или имеет определенную форму линии; так, если кривые интенсивности можно аппроксимировать функциями $g(x)=1/(1+k_1^2x^2)$ и $f(x)=1/(1+k_2^2x^2)$,

где $g(x)$ — кривая распределения интенсивности для инструментальной линии; $f(x)$ — кривая распределения интенсивности для физического уширения; k — коэффициент пропорциональности, то в этом случае $B = \beta + b$; B и b — соответственно полуширины результирующей и инструментальной линий; β — полуширина линии физического уширения.

Если $g(x)$ и $f(x)$ описываются Гауссовыми кривыми

$$g(x) = e^{-k_1^2x^2} \text{ и } f(x) = e^{-k_2^2x^2}, \quad (21)$$

то в этом случае складываются квадраты полуширин инструментальной линии и линии физического уширения: $B^2 = \beta^2 + b^2$.

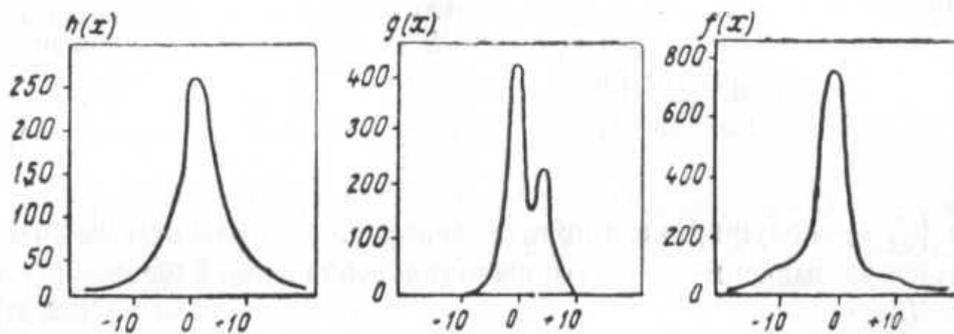


Рисунок 77 - Кривые $h(x)$, $g(x)$ и $f(x)$ для дублетной интерференционной линии

Для различных форм кривых интенсивности исследуемого образца и эталона можно построить ряд поправочных кривых $\frac{\beta}{B} = \varphi\left(\frac{b}{B}\right)$, которые используются с целью исключения влияния экспериментальных факторов и получения физического (истинного) уширения линии исследуемого материала. Все поправочные кривые для встречающихся на практике форм кривых интенсивности исследуемого образца и эталона лежат в интервале между линиями ABC и ADC, показанными на рисунке 76. Эти крайние случаи выражаются прямой ADC, когда связь полуширин имеет вид $\frac{\beta}{B} = 1 - \frac{b}{B}$, т. е. $B = \beta + b$, и кривой ABC, являющейся дугой окружности, где зависимость полуширин имеет вид $\left(\frac{\beta}{B}\right)^2 = 1 - \left(\frac{b}{B}\right)^2$ или $B^2 = \beta^2 + b^2$. Часто используют поправочную кривую $\frac{\beta}{B} = 1 - \left(\frac{b}{B}\right)^2$, лежащую между окружностью и прямой ADC.

Если уширение линий невелико и наблюдается лишь у линий с большими углами θ , то вследствие влияния $K\alpha$ - дублета необходимо внести поправку на немонохроматичность излучения. Способы исключения влияния дублета (поправка на немонохроматичность) описаны в литературе [6, 9, 11]. Для определения истинного (физического) уширения в ширину линии B исследуемого образца вносят поправку на немонохроматичность излучения и в полученную величину B_0 — поправку для исключения экспериментального эффекта (по поправочным кривым, построенным для различных форм кривых интенсивности, крайние случаи которых представлены на рисунке 76).

Существует много способов оценки и расчета истинной ширины дифракционной линии. Однако все они содержат ряд произвольных допущений и не дают сведений о форме кривой, т. е. о распределении интенсивности в дифракционной линии.

Чтобы полностью определить форму кривой истинного уширения и правильно установить ее ширину, пользуются зависимостью между кривыми интенсивности инструментальной линии $g(x)$, физического

уширения $f(x)$ и результирующей кривой $h(x)$, расширенной за счет условий эксперимента и свойств образца,

$$h(x) = \int_{-\infty}^{+\infty} f(x-y) g(y) dy, \quad (22)$$

Из полученных на опыте кривых $g(x)$ и $h(x)$ можно определить $f(x)$, используя метод гармонического анализа (с применением рядов Фурье).

Результаты определения $f(x)$ по данным $h(x)$ и $g(x)$ для дублетной линии показаны на рисунке 77.

Как упоминалось выше, физическое уширение линий может быть вызвано не только высокой дисперсностью, но и такой особенностью структуры, как искажения кристаллической решетки (микронапряжения) исследуемого материала. Для разделения влияния дисперсности и микронапряжений на уширение линий используют их различную угловую зависимость. Так, в случае высокой дисперсности материала расширение линий, согласно формуле Селякова, пропорционально $\lambda \cos \Theta$, а при наличии искажений решетки (микронапряжений) полуширина линий пропорциональна $\tan \Theta$.

Для определения размеров и формы частиц используется также метод малых углов [9, 11, 39].

6.2 Применение рентгенографического анализа для исследования строительных материалов

Рентгенографическое изучение многих строительных материалов ведется в основном по линии определения их фазового состава и степени дисперсности.

6.2.1 Исследование строительных материалов обычными рентгеновскими методами

Большинство строительных материалов отличается многофазностью, плохой кристаллизацией, низкой симметрией кристаллической решетки отдельных минералов и слабой отражающей способностью (или сравнительно малой рассеивающей способностью атомов).

Поэтому для их исследования целесообразно применять высокочувствительный ионизационный метод регистрации в сочетании с фокусирующим монохроматором или сцинтилляционный и пропорциональный счетчики с амплитудными анализаторами.

Ниже приведены примеры использования фазового анализа для исследования строительных материалов.

Количественный фазовый анализ клинкерных минералов. Этот анализ стал возможен благодаря повышению чувствительности метода [18]. Так, определение алита и браунмиллерита в песчанистом цементе возможно при их содержании в количестве не менее 2%; а трехкальциевого, алюмината — не менее 0,5%. В качестве эталона

используют флюорит. На участке рентгенограммы в интервале углов 2Θ от 25 до 35° , помимо линий эталона, располагаются наиболее сильные линии алита, браунмиллерита и трехкальциевого алюмината. Количество белита при этом определить не удастся, так как наиболее сильные его линии накладываются на соответствующие линии алита.

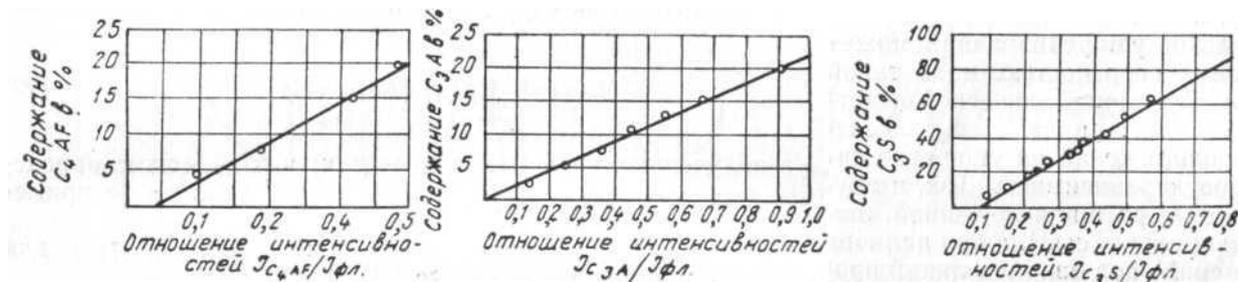


Рисунок 78 - Градуировочные графики для количественного определения содержания клинкерных минералов C_4AF , C_3S и C_3A

Расчет ведут с использованием градуировочных кривых, построенных для эталонных смесей из синтетических клинкерных минералов и флюорита. На рисунке 78 приведены градуировочные графики для количественного определения содержания клинкерных минералов.

Комплексное изучение термографическим и ионизационным методами процессов гидратации цемента при автоклавной обработке позволило установить фазовый состав сложных гидросиликатов и объяснить ряд технологических закономерностей, обнаруживаемых при гидротермальном твердении цемента [18].

Определение количества кристаллических фаз в санитарно-строительном фаянсе и полуфарфоре. Этот анализ проводят также методом подмешивания (19). В качестве эталонного вещества используют каменную соль. Количественное содержание кварца и муллита определяют по соотношению интенсивностей их рефлексов (d кварца = 1,539 кх и d муллита = 1,523 кх) и интенсивности рефлекса каменной соли ($d = 1,625$ кх).

Процентное содержание кварца и муллита вычисляют на основе градуировочных графиков, предварительно построенных для смесей чистого кварца с каменной солью и смесей чистого муллита с каменной солью, взятых в различных весовых соотношениях. Количество кристобалита определяют по соотношению интенсивностей рефлекса кристобалита ($d = 4,04$ кх) и кварца ($d = 4,24$ кх), всегда имеющегося в пробе, причем расчет ведут по предварительно вычисленному содержанию в пробе кварца и на основании градуировочного графика, заранее построенного для смесей чистого кварца и кристобалита с различными весовыми соотношениями.

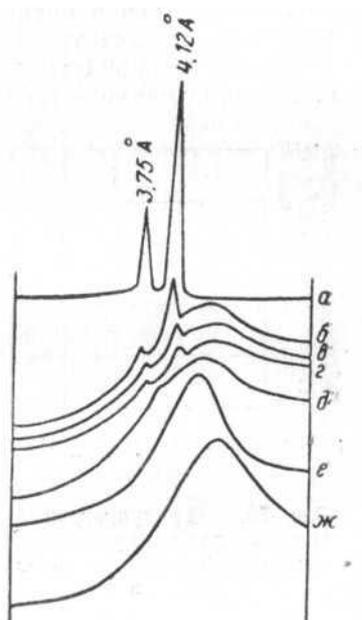


Рисунок 79 - Рентгенограмма битумов

а- кристаллического парафина; б-д- битумов с различным содержанием кристаллических парафинов; е- цетана $C_{16}H_{34}$; ж- вазелинового масла

Количественное определение кристаллических парафинов в битумах. Свойства кровельных битумов зависят от содержания в них кристаллических парафинов (в частности, вязкость их возрастает при увеличении количества последних), поэтому это определение имеет практический интерес. Оно проводится [18] по наиболее интенсивному отражению кристаллических парафинов с межплоскостным расстоянием $d=4,12$ кх, которое накладывается на гало (размытый рефлекс), связанное с аморфным рассеиванием неориентированных парафиновых цепей и имеющее максимум, отвечающий межплоскостному расстоянию $d=4,7$ кх. На рисунке 79 приведены рентгенограммы различных битумов. Градуировочный график (рисунок 80) строился по искусственно приготовленным сплавам битума, не содержащего кристаллических парафинов с чистым кристаллическим парафином. Мерой содержания Кристаллических парафинов в исследуемых битумах служит интегральная интенсивность отражения $d=4,12$ кх. Интегральная интенсивность измерялась в интервале 2° углов 2Θ . Из полученной интегральной интенсивности максимума и фона вычиталась интегральная интенсивность фона, изменение которого аппроксимировалось трапецией.

Относительное содержание неориентированных парафиновых цепей определялось по интегральной интенсивности аморфного гало, которая получалась из общей интегральной интенсивности в интервале углов 2Θ от 5 до 28° путем вычитания фона рассеяния в воздухе и непарафиновыми слагающими битума.

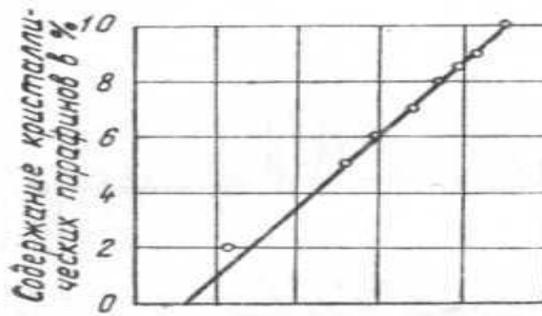


Рисунок 80 - Градуировочный график для искусственно приготовленных эталонов битумов

Можно было бы привести еще много примеров использования методов рентгеновского анализа для исследования строительных материалов, но они большей частью аналогичны вышеприведенным. Спецификой методики рентгенографического анализа отличаются глины и высокомолекулярные соединения (полимеры), которые находят все большее применение в производстве строительных материалов.

Специфика методов рентгеновского исследования глин и полимеров вызвана особенностями их атомного строения. Краткое описание методов их исследования приведено ниже.

6.2.2 Рентгеновские методы исследования глин. Особенности структуры глинистых минералов

Большинство глинистых минералов, подобно слюдам, имеет слоистую структуру [20—26]. Слоистыми их называют потому, что атомы в них располагаются параллельными слоями; сила связи между атомами внутри слоя гораздо сильнее, чем между слоями.

Силикатные слои построены из плоских двумерных сеток, составленных из кремнекислородных тетраэдров, ассоциированных с сетками из алюмогидроксильных октаэдров, или, другими словами, сочетание плоских сеток из тетраэдров и октаэдров дает сложные тетраэдрическо-октаэдрические слои.

В зависимости от типа слоев, который определяется характером сеток, их числом и той последовательностью, в которой они сочетаются в силикатный слой, слоистые силикаты подразделяют на группы. На рисунке 79 [24] схематически изображены основные структурные типы слоистых силикатов. Так, в группе каолинита слой представляет собой сочетание из двух сегок — тетраэдрической и октаэдрической с высотой 7,2 кх (двухэтажные слои).

Гидратированный галлуазит также состоит из двухэтажных слоев, но в промежутках между ними находятся слои воды, увеличивающие толщину слоя до 10 кх.

Явление изоморфного замещения в каолиновых минералах почти не наблюдается, поэтому слои нейтральны и не имеют внешних катионов. В слюдах же, например в мусковите, состоящих из трехэтажных слоев (две тетраэдрические сетки, с двух сторон примыкающие к октаэдрической сетке), в тетраэдрической сетке наблюдается изоморфное замещение части Si^{4+} на Al^{3+} . В результате такого замещения силикатные слои приобретают избыточный отрицательный заряд, который компенсируется катионом K^+ , расположенным между слоями. Толщина слоев слюд равна 10 кх.

В монтмориллоните [24, 25] наблюдаются разнообразные изоморфные замещения как в тетраэдрических, так и в октаэдрической сетках. Избыточные отрицательные заряды слоев компенсируют катионы H^+ , Na^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , также располагающиеся между слоями. Эти катионы легко заменяют друг друга, следовательно, монтмориллонитам в высокой степени свойственна способность к катионному обмену. В монтмориллонитах источник избыточных отрицательных зарядов находится дальше от поверхности слоев (в октаэдрической сетке), чем в слюдах, поэтому взаимосвязь между слоями ослабляется и между ними могут проникать молекулы воды и других веществ; они раздвигают слои и вызывают характерное для минералов группы монтмориллонита явление разбухания. Таким образом, толщина слоя монтмориллонитов непостоянна (10—15 кх) и зависит от содержания в них воды.

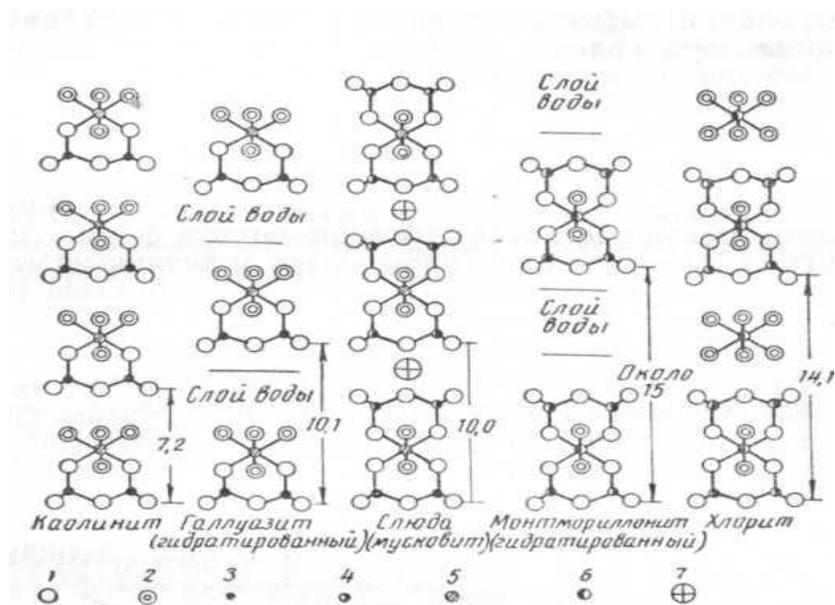


Рисунок 81 - Схематическое изображение мотива структуры ряда силикатов со слоистой решеткой. У гидратированных минералов слои, состоящие из молекул воды, показаны просто горизонтальной линией. Примерные базальные межплоскостные расстояния даны в единицах кх
 1 — кислород; 2—(ОН); 3— кремний; 4— Si—Al; 5— алюминий; 6 — Al—Mg; 7 — калий

Гидрослюды — глинистые минералы, сходные по структуре со слюдой типа мусковита, но изоморфное замещение Si^{4+} на Al^{3+} в тетраэдрах у них меньше, чем в слюдах, поэтому в них содержится меньше щелочей и больше воды в форме гидроксония (H_3O^+). Поскольку в гидрослюдах источник избыточного отрицательного заряда находится на поверхности слоев (в тетра эдрической сетке), взаимосвязь между слоями и энергия адсорбции катионов у них больше, чем в монтмориллонитах; гидрослюды не разбухают и обладают меньшей способностью к катионному обмену. Толщина слоя гидрослюд около 10 кх.

Хлориты в отличие от остальных представленных на рисунке 81 слоистых силикатов состоят из слоев разного типа. Их структура построена из чередующихся отрицательно заряженных трехэтажных слоев слюдо-талькового типа и положительно заряженных одноэтажных слоев бруситового типа. Толщина слоя хлоритов около 14 кх.

Кроме указанных основных групп глинистых минералов, встречаются и более редкие (например, вермикулиты). Существуют также глинистые минералы не слоистого, а волокнистого строения (сепиолит, палыгорскит). Встречаются также смешаннослоистые минералы, содержащие слои разного типа (монтмориллонитовые с гидрослюдистыми, каолинитовые с гидрослюдистыми и др.).

Таким образом, каждая группа глинистых минералов обладает характерной толщиной слоя, которую легко определяют рентгеновским методом по так называемым базальным отражениям (рефлексам) на рентгенограмме. Базальные отражения возникают при интерференции рентгеновых лучей от плоскостей, параллельных слоям структуры. Базальное отражение первого порядка, выраженное в килоиксах или ангстремах, отвечает толщине слоя исследуемого минерала и позволяет отнести его к той или иной группе глинистых минералов.

Более детальные исследования глинистых минералов рентгеновским методом позволяют, не ограничиваясь лишь разбивкой их на группы, выявить их структурные особенности и приняв лежность к определенным подгруппам.

Особенности получения рентгенограмм глин

Дифракционную картину глинистых минералов, как и других веществ, можно зарегистрировать либо фотометодом, либо при помощи счетчиков рентгеновского излучения (ионизационный метод).

Однако наиболее важные для диагностики глинистых минералов базальные отражения отвечают большим межплоскостным расстояниям (до 20 кх, а для смешаннослоистых минералов — до 50 кх и более) и лежат вблизи падения первичного пучка при небольших углах Θ от 1 до 3°. Поэтому при фотографической регистрации дифракционной картины глин обычные рентгеновские камеры непригодны, так как вблизи первичного

пучка имеется довольно большая слепая область. Для уменьшения слепой области в рентгеновских камерах диафрагма и ловушка делаются возможно более узкими, но с достаточной светосилой; это позволяет получать на пленке отчетливые отражения при небольших углах Θ .

Поскольку большинство глин характеризуется высокой дисперсностью, для их исследования применяют порошок метод. Образцы изготовляют в виде столбика или плоских порошковых пластинок. Последние получают путем помещения исследуемого вещества в плоскую выемку на стеклянной пластинке, излишек порошка снимают ножом.

Широко применяют образцы, обладающие определенной ориентировкой частиц, так называемые ориентированные агрегаты. Их легко изготовляют путем осаждения частиц из суспензии глины на стеклянную пластинку. Благодаря пластинчатому облику глинистых частиц, возникающему вследствие слоистого характера их структуры, они при осаждении получают преимущественную ориентировку— ложатся на стеклянную пластинку параллельно плоскостям базиса, т. е. параллельно силикатным слоям.

Интенсивность базальных рефлексов, возникающих в результате интерференции от толщин силикатных слоев, в ориентированных препаратах сильно повышается.

Если применяют фотографический метод регистрации, то во избежание наложения отражений и для получения более точных результатов используют камеры с большой разрешающей способностью диаметром от 9 до 20 см. Хорошие результаты получают в фокусирующих камерах с монохроматором.

При регистрации при помощи счетчика Гейгера—Мюллера от ориентированных препаратов глин отчетливо фиксируются главным образом базальные отражения низких порядков. Небазальные же отражения типа hkl и hko и базальные отражения высших порядков большей частью очень слабы и даже незаметны.

В случае полиминерального состава глин чувствительность метода может оказаться недостаточной, чтобы зафиксировать наличие глинистого минерала, находящегося в смеси в небольшом количестве. Поэтому при исследовании глин эффективным должно быть применение сцинтилляционного и пропорционального счетчиков с амплитудным анализатором, сильно понижающих фон и увеличивающих чувствительность метода.

Рентгеновские методы исследования глин применяют главным образом с целью установления их минералогического состава, от которого зависят технологические свойства (сушильные и обжиговые). Полный структурный анализ не всегда возможен из-за наличия в смеси нескольких

глинистых минералов, которые не поддаются отделению каким-нибудь физическим или химическим способом.

Главные типы присутствующих в образце минералов легко различить по их базальным отражениям низкого порядка. Для более точных данных следует детально изучить всю рентгенограмму. Полезно сочетать также рентгеновские методы с другими методами исследования (механический, термический и химический анализы) и провести хотя бы неполное разделение образца на части, содержащие различные минералы (центрифугирование, отмучивание), а также определенным образом воздействовать на отдельные минералы (нагревание, химическая обработка, насыщение органическими жидкостями и др.).

Определение глинистых минералов по их рентгенограммам

Группа каолина. К каолиновой группе принадлежат накрит, дикцит, каолинит и метагаллуазит, а также фэйрклея и гидратированный галлуазит.

Присутствие минералов группы каолина в пробе легко установить по наличию характерных базальных отражений: 001 с $d=7,1$ кх и 002 с $d=3,56\div 3,58$ кх.

Если в пробе, кроме глинистых минералов, имеются неглинистые, то для облегчения анализа крупные частицы отделяют и выделенную фракцию меньше 1 мк осаждают на стекле. При этом каолиновые минералы дают ориентированный препарат, частицы фэйрклея ориентируются неполностью, а частицы галлуазита и метагаллуазита не ориентируются вовсе.

Минералы монтмориллонитовой и гидрослюдистой групп не могут быть спутаны с каолиновыми, так как их базальные отражения первого порядка имеют значение не менее 9 кх.

Но минералы группы хлорита могут быть спутаны с каолинами, так как их базальные отражения второго и четвертого порядка совпадают с базальными отражениями первого и второго порядка каолиновой группы. Базальное отражение первого порядка в 14 кх, характерное для всех хлоритов, для железистых хлоритов может иметь слабую интенсивность, так же как и базальное отражение третьего порядка в 4,7 кх, и может остаться незамеченным. Этой путаницы можно избежать, применив один из дополнительных приемов: 1) прогрев образца до 600° С в течение получаса; при этом каолиновые минералы становятся рентгеноаморфными и при последующей съемке не дают отражений, а хлориты не изменяются, увеличится лишь интенсивность отражения в 14 кх; 2) обработка пробы теплой разбавленной HCl, которая растворяет хлориты и оставляет без изменения каолиновые минералы.

Если установить принадлежность минерала к группе каолинита достаточно легко, то определить отдельный минерал этой группы

довольно затруднительно, особенно если исследуемая проба состоит не из одного глинистого минерала.

Рентгенограмма каолинита в сравнении с рентгенограммами ряда каолинит-галлуазита более богата отражениями. Для хорошо окристаллизованного каолинита характерны четкие и резкие рефлексы. По мере уменьшения величины кристаллов и степени упорядоченности в расположении слоев рефлексы постепенно расширяются, смежные сливаются, а более слабые исчезают. Но основные особенности рентгенограммы каолинитов сохраняются (межплоскостные расстояния и интенсивности рентгенограмм глинистых минералов приведены у Бриндли [24]).

Переход от хорошо окристаллизованного каолинита к фэйрклею, имеющему менее совершенную структуру (слои беспорядочно смещены относительно друг друга в направлении оси b на величину, кратную $b/3$), сопровождается исчезновением обеих триплетных групп рефлексов каолинита с $d=2,55$; $2,52$; $2,49$ кх и $d=2,37$; $2,33$; $2,28$ кх, которые заменяются двумя парами линий. Вместо группы рефлексов от $d=4,46$ до $d=3,57$ кх появляется слабая полоса с острым краем около $d=4,46$ кх и с постепенным спадом интенсивности до области, расположенной за пределами $3,57$ кх.

Метагаллуазит легко распознается, если он находится в глине в преобладающем количестве, по отражениям 001 и 002. Эти отражения превосходят по своей ширине аналогичные рефлексы каолинита и многих фэйрклеев. Для метагаллуазита характерны также полосы двумерной дифракции с острым краем со стороны малых углов, особенно полоса с индексами 02, а интенсивность ее пика превосходит интенсивность каолинита.

Галлуазит в гидратированной форме отличается по базальному отражению 001, равному 10 кх, которое после нагревания образца при 100° С уменьшается до 7,4 кх.

Диккит отличается от каолинита рефлексом $d=1,322$ кх с интенсивностью, равной 10 (по десятибалльной шкале), расположенным между двумя рефлексами каолинита; $d=1,339$ кх: $l=6$ и $d=1,305$ кх. $l=7$.

Накрит дает рентгенограмму с более широкими и менее отчетливыми, чем у каолинита и диккита, рефлексами и очень редко встречается в природе.

Группа монтмориллонита. Определение разновидностей минералов этой группы рентгеновским методом представляет значительные трудности из-за структурного сходства и непрерывных переходов между крайними членами изоморфных серий. При изоморфном замещении Al^{3+} в октаэдрическом слое монтмориллонита на Fe^{3+} образуется его железистый аналог — нонтронит. Оба дают сходные рентгенограммы, различающиеся по величине параметров элементарной ячейки вдоль направления a и b .

Параметры элементарной ячейки возрастают в направлении монтмориллонит-нонтронит-сапонит (в сапоните вместо Al^{3+} в октаэдрической сетке находится Mg^{2+}).

Рентгенограммы минералов группы монтмориллонита имеют ту особенность, что в них различают рефлексы двух типов:

а) базальные рефлексы, имеющие симметричную по отношению к максимуму интенсивность и меняющие свое положение на рентгенограмме в зависимости от содержания воды в образце. Изменение их положения вызвано увеличением расстояния между слоями кристаллической решетки за счет проникновения между ними молекул воды;

б) рефлексы, не изменяющие своего положения на рентгенограмме в зависимости от содержания воды и имеющие несимметричную интенсивность — острый край со стороны малых углов и постепенный спад в сторону больших углов. Рефлексы второго типа по форме подобны двумерной дифракции и рассматриваются как полосы (hk) от беспорядочно наложенных друг на друга слоев. Это так называемые небазальные или общие рефлексы, не зависящие от внешнего состояния вещества.

Как уже упоминалось, положение базальных рефлексов на рентгенограммах монтмориллонитов изменяется соответственно расстоянию между слоями структуры и зависит от природы жидкости, с которой минерал находился в соприкосновении; от обменных катионов и количества воды, содержащихся в образце, а также от природы самого минерала группы монтмориллонита.

Важнейшим определяющим признаком минералов группы монтмориллонита является разбухание решетки под воздействием воды и органических жидкостей. Однако органические жидкости имеют преимущество перед водой, так как при их помощи образуются комплексы с высокой степенью упорядоченности в направлении периода c , что приводит к получению на рентгенограмме целочисленной серии базальных отражений. Насыщенные же водой монтмориллониты обычно дают размытые рефлексы и нецелочисленные их серии. С целью диагностики минералов группы монтмориллонита применяют нелетучие жидкости, большей частью глицерин (или этиленгликоль), которые добавляют к образцу глины в таком количестве, чтобы он стал заметно влажным. При этом любой монтмориллонитовый минерал, присутствующий в образце, дает отражение первого порядка с $d=17,7$ кх и серию рефлексов более высоких порядков, которые отличаются от рефлексов других минералов, находящихся в этом же образце (каолиниты, гидрослюда, хлориты и вермикулиты).

Следует отметить, что обработка глицерином вызывает разбухание решетки некоторых галлуазитов и метагаллуазитов до 11 кх.

Обработка глицерином некоторых хлоритов также приводит к разбуханию решетки и базальное отражение 001 увеличивается с 14 до 17,7кх, т. е. становится таким же, как у глицерин-монтмориллонита. Совокупности же всех рефлексов глицерин-хлорита и глицерин-монтмориллонита отличаются друг от друга, но все же во избежание путаницы можно нагреть образец, необработанный глицерином, до 500° С, после чего у хлорита появится отражение при 14 кх, а у монтмориллонита — при 10 кх.

Группа гидрослюд. Гидрослюды занимают промежуточное положение между слюдами и монтмориллонитами. Среди слюд выделяют две основные подгруппы: 1) иллиты, в которых слои не разбухают под воздействием воды и органических жидкостей, и 2) смешанно-слоистые гидрослюды, часть слоев которых разбухает. Эта подгруппа является промежуточной между подгруппой иллита и монтмориллонитами.

Рентгенограммы иллитов содержат серию базальных отражений с межплоскостными расстояниями 10; 5; 3,3 кх и т. д., которые не изменяют своего положения при нагревании до 500° С, слабой химической обработке и насыщении глицерином.

На рентгенограммах смешаннослоистых гидрослюд базальные отражения имеют промежуточное значение между отражениями для неразбухающих и разбухающих структур и не дают целочисленной серии отражений.

Группа хлоритов. Для минералов группы хлорита характерны базальные отражения с межплоскостными расстояниями 14; 7; 4,7; 3,5; 2,8 кх.

Железистые хлориты от магнезиальных отличаются слабыми отражениями первого и третьего порядка и сильными — второго и четвертого порядка от 001. Кроме того, у железистых хлоритов параметр b элементарной ячейки значительно больше, чем у магнезиальных. Вообще, у хлоритов этот параметр намного больше, чем у минералов групп каолинита, монтмориллонита и гидрослюд. Так, по отражению 060 (из которого вычисляют параметр b), равному для магнезиальных хлоритов 1,536 кх и 1,559 кх для железистого хлорита, легко отличить хлориты от минералов остальных групп, для которых отражение 060 равно около 1,5 кх.

Поскольку вермикулит сходен по дебаеграмме с хлоритом, для уточнения применяют температурную обработку при 700° С в течение нескольких часов, после которой линия вермикулита с $d=14$ кх передвинется до 9,3 кх, а линия хлорита в 14 кх не изменит своего положения, только станет более интенсивной.

Смесь вермикулита с каолинитом иногда можно принять за хлорит. Во избежание ошибки следует применить температурную обработку около 500°С, при которой решетка каолинита разрушается.

Смешаннослоистые минералы. Вследствие того что в глинистых минералах слои различного типа все же очень сходны, могут существовать смешанные структуры, в которых чередуются слои различных типов. Существуют два главных типа распределения слоев в смешанных структурах.

1. Упорядоченное распределение слоев; в смешаннослоистых минералах с правильным чередованием слоев различного типа получается большая, чем в исходных минералах, элементарная ячейка. Если, например, слюдяные слои высотой 10 кх и вермикулитовые высотой 14 кх правильно чередуются между собой в отношении 2: 1, то высота элементарной ячейки такого смешаннослойного кристалла будет равна 34 кх. На рентгенограмме получится базальный рефлекс первого порядка в 34 кх с целочисленной серией острых рефлексов высшего порядка, являющихся дробным кратным рефлекса первого порядка, т. е. 34; 17; 11,3; 8,5; 6,8. Сильными будут только те рефлексy, которые близки к сильным рефлексам для преобладающей здесь количественно слюдяной структуры.

Хлориты тоже можно рассматривать как кристаллы — сростки с правильным чередованием слоев слюдяного (высота 10 кх) и бруситового (высота 4 кх) типов в соотношении 1:1. Высота элементарной ячейки равна 14 кх.

2. Беспорядочное статистическое чередование слоев, при котором получается дифракционный эффект с нецелочисленной серией отражений. Так, в случае неравномерного переслаивания структур с высотой 10 и 15 кх первое наблюдаемое отражение соответствует промежуточному значению между 10 и 15 кх, приближаясь к положению, отвечающему преобладающему типу слоев. Оно будет слабее и шире, чем отражение 001 от каждой чистой структуры. Отражение 002 от слоев высотой 10 кх совпадает с отражением 003 от слоев 15 кх и является постоянным, равным 5 кх.

Третье отражение (003 от 10 кх и 004 от 15 кх), так же как и первое, займет положение, промежуточное между отражениями, характерными для чистых структур. Теория дифракции от статистически переслоенных структур и дифракционные кривые, рассчитанные для разных количественных соотношений двух структур различного типа, могут быть использованы для определения количественного соотношения между составляющими беспорядочно переслоенных структур, если составляющие их известны [24].

Более сложно определить количественное соотношение в беспорядочно переслоенной структуре, если составляющие ее неизвестны. Однако если такая структура охвачена кривыми [24], то это осуществимо. Здесь также большую помощь может оказать дополнительная обработка пробы путем нагревания и насыщения глицерином.

Количественный анализ глинистых минералов

Количественное соотношение глинистых минералов, находящихся в смеси) как и для неглинистых веществ, определяется на основании измерения относительных интенсивностей их отражений на рентгенограмме. Однако, кроме условия соизмеримости величины кристаллов, для получения правильных результатов необходимо, чтобы глинистые минералы стандартной и измеряемой смеси были сходны по степени совершенства кристаллической решетки, так как в противном случае отражательная способность их будет различна и результаты окажутся ошибочными. Ошибки возможны также из-за наличия в образцах определенной ориентировки глинистых минералов. Эти обстоятельства являются причиной того, что вопрос о количественном определении глинистых минералов в смеси еще не разработан настолько, чтобы широко им пользоваться, хотя в литературе имеются попытки дать критерий для количественного определения некоторых из них [26].

Расшифровка сложных рентгенограмм глин

Смеси глинистых минералов дают сложные рентгенограммы. Для выяснения вопроса, из каких глинистых минералов состоит смесь, наиболее просто и удобно сравнивать стандартные рентгенограммы с рентгенограммой исследуемой пробы. Однако в связи с огромным разнообразием и изменчивостью глинистых минералов способ сравнения имеет ограниченное значение.

В качестве стандартных рентгенограмм лучше пользоваться собственным эталонным экспериментальным материалом, полученным в тех же условиях, что и рентгенограммы исследуемых образцов. Литературные рентгеновские данные для глинистых минералов могут отличаться от собственных многими особенностями (характер и интенсивность отражений), так как они зависят от условий съемки.

Для предварительного определения состава смеси используют базальные отражения и отражения, значение которых превышает 3 кх. Для облегчения предварительного определения глинистых и некоторых неглинистых минералов, встречающихся в глинах, можно пользоваться таблицей межплоскостных расстояний и интенсивностей, составленной Бриндли и Мак-Эваном [24].

Более детальные определения ведутся при помощи дополнительных испытаний: нагревания, обработки кислотами или органическими жидкостями, — и повторных рентгеновских съемок. Удобно пользоваться приведенными в табл. 3 сводными данными о воздействии различных способов обработки на характер изменения базальных отражений главнейших глинистых минералов.

Таблица 3 - Характер изменения базальных отражений на дебаеграммах глинистых минералов при обработке

Базальноеотражени е		Минерал	I	Насыщение глицерино м	Нагреваниедо 500—600°С
d в кх	порядок отражения				
7.2	1	Каолинит	О. С	Не изменяется	Исчезает
7,2	1	Галлуазит	О. С	Смещается к 11 кх	*
12-15	1	Монтмориллони т	С	Смещается к 17,7 кх	Уменьшается до 10 кх
10	1	Гидрослюда	С	Не изменяется	Неисчезает, можетстать острее
14	1	Хлориты	С	То же	Не исчезает, может усилиться
14	2	Вермикулит	О. С	•	Уменьшается интенсивност ь
7	2	Хлориты	О. С	•	Остается без изменения, уменьшается интенсивност ь

Примечание. Обозначение интенсивности отражений:

С — сильное, О.С — очень сильное.

Единого способа детального исследования не существует, так как он зависит от состава исследуемой смеси. Но общим правилом минералогического рентгеновского анализа является необходимость предварительного выделения одного или нескольких минералов механическим (осаждение или центрифугирование), термическим или химическим путем, в результате чего выделенный материал дает более простую и ясную дифракционную картину, пригодную для более детального исследования.

В качестве примера Бриндли [24] приводит глину, состоящую из смеси кварца, каолинита, слюды и хлорита с примесью полевых шпатов и карбонатов. При центрифугировании в основном удаляются кварц и полевые шпаты и частично хлорит. Затем путем обработки холодным раствором разбавленной соляной кислоты удаляют карбонаты. Хлорит растворяется при обработке горячим раствором соляной кислоты.

На рентгенограммах аморфных полимеров имеются одна-две размытые линии — гало, характерные для рассеяния рентгеновых лучей от жидкостей.

Кристаллические полимеры дают рентгенограммы, в которых, наряду с резкими рефлексами, характерными для областей с упорядоченным расположением атомов, имеются и диффузные рефлексы, обусловленные аморфными, относительно неупорядоченными областями.

Вместо широко распространенного представления о строении кристаллических полимеров в виде небольших упорядоченных областей, объединенных общими цепями, проходящими последовательно через области упорядоченных и спутанных участков цепи, выдвинута «пачечная гипотеза» строения полимеров [35]. Внутри пачек цепей возможны различные степени упорядоченности звеньев цепных молекул. Упорядоченность пачки зависит от степени боковой упорядоченности молекул и чередования областей порядка и беспорядка вдоль пачек. Определения «элементарной ячейки» упорядоченной области полимера и «процента кристалличности» поэтому недостаточны для характеристики строения полимера. Необходимо еще описание блочного строения пачек (пачка состоит из блоков, в которых звенья цепи могут быть уложены в различных порядках).

Неориентированные образцы высокомолекулярных веществ аналогичны порошкообразным образцам, где множество кристалликов ориентированы произвольным образом. Симметрия высокомолекулярных веществ обычно низка, поэтому дебаеграмма трудно поддается расшифровке. Однако кристаллический образец полимера можно ориентировать растяжением. При этом одна из осей кристалликов располагается параллельно направлению растяжения образца, а рентгенограммы ориентированного образца, так называемые текстур-диаграммы, подобны рентгенограммам вращения монокристалла вокруг одной из осей. Расшифровка текстур-диаграммы проще, чем дебаеграммы, так как отдельные отражения, которые в дебаеграмме накладываются друг на друга, здесь резко разделены и из номера слоевой линии известно, какой индекс по отношению к направлению растяжения имеет данное отражение. Поэтому для каждого отражения в текстур-диаграмме нужно определить только два индекса вместо трех на дебаеграмме.

На основании текстур-диаграммы можно вычислить размеры элементарной ячейки. Период идентичности вдоль направления растяжения определяют по формуле [31]

$$I = \frac{n\lambda}{\sin\mu}, \quad (23)$$

где I — период идентичности;

n — номер слоевой линии;

μ — слоевой угол.

Слоевой угол вычисляют по формуле

$$\operatorname{tg}\mu = \frac{l_n}{R}, \quad (24)$$

где $2l_n$ —расстояние между слоевыми линиями;

R — радиус кассеты.

Однозначное определение периода идентичности по двум другим осям возможно в том случае, если кристаллы достаточно велики, чтобы вокруг каждой из кристаллографических осей можно было получить рентгенограмму вращения. Но поскольку таких кристаллов полимеров не существует, то образец ориентируют двояким способом: к ориентации вдоль растяжения добавляется ориентация сжатия перпендикулярно к направлению растяжения, например пропускание растянутого листа полимера через вальцы. Рентгенограмма двояко ориентированного образца подобна рентгенограмме качания монокристалла в интервале небольших углов ($15\text{—}20^\circ$).

В общем случае периоды идентичности по двум другим направлениям устанавливают методом подбора.

В большинстве случаев размеры элементарной ячейки упорядоченной области полимера следует рассматривать как формальные [33].

Методом дифракции рентгеновых лучей может быть установлено соотношение между аморфными и кристаллическими областями в том случае, если рассеяние аморфными областями представляет собой четкое кольцо, как в полиэтилене (рисунок 83) [28]. По относительным интенсивностям дифракционных максимумов, соответствующих кристаллическим и аморфным областям полимера и измеренных при помощи микрофотометра или непосредственно счетчиком Гейгера, можно определить соотношение между ними. В рентгенограммах, подобных приведенной на Рисунок 81, довольно просто выделить фон, разделить пики, обусловленные наличием аморфных и кристаллических областей, измерить площади под этими пиками и после поправок на изменение угла рассеяния получить степень кристалличности, равную для приведенного случая $\frac{I(110)+I(200)}{I_{\text{ам}}}$.

В более сложных случаях полезно применять строго монохроматические лучи, учитывать рассеяние в воздухе (или использовать вакуум), вносить поправку на некогерентное рассеяние и др.

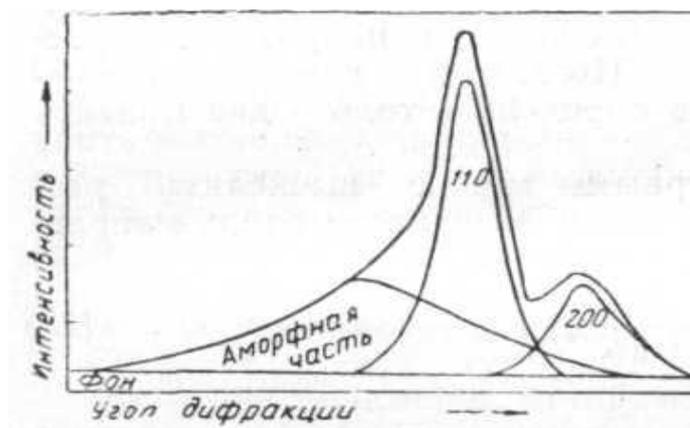


Рисунок 83 - Разложение рассеяния рентгеновских лучей для полиэтилена на слагающие; рассеяние кристаллической частью (два пика, индексы 110 и 200), аморфной частью и фон

Однако оценка степени кристалличности тоже носит формальный характер [33] до тех пор, пока полностью не изучена природа кристаллов полимера.

Все же понятие степени кристалличности можно с успехом применять при изучении влияния воздействия различных факторов (нагрев, облучение, старение и т. д.) на полимеры, так как здесь оно будет иметь сравнительный характер.

Если бы строение кристаллических областей полимеров было аналогично строению кристаллов низкомолекулярных веществ, размеры их можно было определить по ширине линий при сравнительно больших углах дифракции. Расширение линий, связанное с малыми размерами кристаллов, становится заметным, если их поперечный размер менее 1000 \AA . [30]. Угловая зависимость ширины линий β от размера кристаллов выражается

$$\beta_1(2\Theta) = \frac{\lambda}{l \cos \Theta}, \quad (25)$$

где l — размер кристаллов.

Но ширина линии зависит также и от дефектности структуры кристаллов (нарушения упорядоченности). Угловая зависимость ширины линии при этом имеет другой характер

$$\beta_2(2\Theta) = k \tan \Theta, \quad (26)$$

т. е. расширение линий, связанное с искажением кристаллической решетки, не зависит от длины волны рентгеновского излучения λ .

Так, исследование зависимости ширины линий от длины волны [34] показало, что для некоторых полимеров ширина линии почти не зависит от λ , т. е. она обусловлена в основном нарушением порядка, а не размерами упорядоченных областей. Но размеры кристаллических областей полимеров можно определить, анализируя рассеяние рентгеновых лучей под очень малыми углами (около 1° и меньше), так как оно зависит от средней электронной плотности в образце, а не от более тонких кристаллографических особенностей (дефектность кристаллов, тепловое движение молекул). При помощи метода рассеяния рентгеновых лучей под малыми углами можно точно определить размер кристаллических областей, точнее — соотношение кристаллических и аморфных частей структуры [30].

В области малых углов интенсивность рентгеновых лучей, рассеянных полимером, непрерывно уменьшается с увеличением угла, а в некоторых случаях на кривой рассеяния имеется максимум. Кривые с максимумом истолковать наиболее легко; по углу максимума, пользуясь формулой Вульфа-Брэгга, определяют размер преобладающих в веществе кристаллических областей, или точнее, наличие максимума означает, что наблюдается некоторое приближение к регулярной периодичности в чередовании кристаллических и аморфных областей.

Для многих полимеров интенсивность рассеяния непрерывно падает с увеличением угла без наличия максимума. В этом случае интерпретация картины очень сложна, и до установления полной ясности в этом вопросе рекомендуется использовать экспериментальные данные только для сравнительных целей.

Если интенсивность падает почти до нуля при величине угла дифракции ε , то грубое представление о соотношении кристаллической и аморфной структуры можно получить из формулы

$$\varepsilon = \frac{\lambda}{d}, \quad (27)$$

где λ — длина волны;
 d — размер частиц или областей неоднородной плотности.

Истолкование распределения интенсивности через распределение частиц по размерам и форме противоречиво и сложно. Метод пока не настолько разработан, чтобы его можно было широко использовать в рядовых лабораториях. Имеются также технические трудности получения рентгенограмм рассеяния под очень малыми углами.

6.3 Электронографический анализ

В основе электронографии [6, 8, 25, 36 и др.] лежит явление дифракции электронов кристаллической решеткой исследуемого вещества.

Электроннография используется для исследования структур и дополняет рентгеновский метод исследования. Отличия электроннографии от рентгенографии:

1) электроннография обладает значительно большей светосилой, чем рентгенография; энергия дифракционных лучей достаточна для визуального наблюдения электронограмм на флюоресцирующем экране, а для фоторегистрации дифракционной картины электронов требуются экспозиции порядка нескольких секунд;

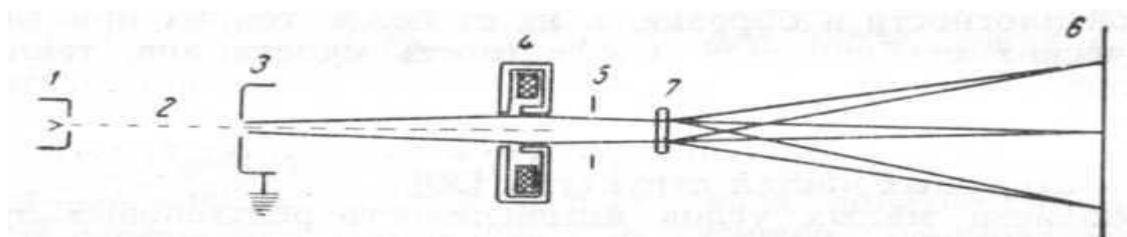


Рисунок 84 - Схема электроннографа (по Лебедеву) с одной магнитной линзой

2) получение электронограмм «на прохождение» осуществляется от препаратов в виде очень тонких слоев (толщиной 10^{-6} - 10^{-7} см), в то время как рентгенограмму получают от слоя толщиной 10^{-2} — 10^{-4} см; 3) электроннографическое исследование весьма мелкодисперсных поликристаллических материалов дает отчетливые дифракционные картины, в то время как рентгенограммы при этих условиях не получаются из-за расплывчатости линий; 4) электроннография позволяет определить положение легких атомов в элементарной ячейке кристаллов, наряду с тяжелыми атомами, например положения атомов Н, что рентгенографически невозможно; 5) от препаратов мелкокристаллических веществ, в которых удастся создать определенную ориентировку кристаллов, можно получить так называемые электронограммы кривой текстуры, что расширяет возможности структурного анализа тонкодисперсных объектов.

Перечисленные особенности позволяют применять электроннографические исследования при изучении степени дисперсности материалов, фазовых превращений в очень дисперсных объектах, поверхностных слоях и пленках, при определении структуры некоторых веществ, рентгеновское изучение которых затруднено.

В отношении же точности и разрешающей способности при измерении параметров элементарной ячейки кристаллов электроннография уступает рентгенографии.

Дифракция электронов осуществляется в высоковакуумном приборе — электроннографе (Рисунок 84).

Электроны, эмитированные с нити накала (катода) электронной пушки 1 и разогнанные на пути 2 ускоряющим напряжением в несколько десятков киловольт к заземленному аноду с узким отверстием 3, идут далее слегка расходящимся пучком через магнитную линзу 4, расположенную так, чтобы фокусировать этот первичный пучок на экране (фотопластинке) 6. После магнитной линзы пучок проходит диафрагму 5 (щели диаметром 0,1—0,2 мм) и попадает на образец 7, где испытывает дифракцию. Дифрагированные электронные лучи также фокусируются на экране или фотопластинке 6, давая дифракционную картину — электронограмму.

В некоторых электронографах сочетаются две или три магнитные линзы, что увеличивает разрешающую способность приборов.

Поток электронов в первичном пучке обладает волновыми свойствами и длиной «электронной» волны, обратно пропорциональной скорости электронов или корню квадратному из ускоряющего напряжения

$$\lambda = \frac{h}{mv} kx \text{ или } \lambda = \frac{12.225}{\sqrt{U}} kx, \quad (28)$$

где λ — длина волны в kx ;

h — постоянная Планка;

m — масса электрона;

v — скорость электронов;

U — напряжение в v .

При обычно применяемых в электронографии напряжениях (20—100 $kв$) длины электронных волн лежат в пределах 0,08—0,03 kx . Для получения монохроматического (с определенной длиной волны) излучения электронных волн анодную цепь электронной пушки следует питать выпрямленным и стабилизированным напряжением. Выпускаемый в СССР электронограф ЭГ работает при напряжении до 70 $kв$ и силе тока 0,05—0,1 ma . Электронограммы можно получить также и в любом современном электронном микроскопе, например в УЭМБ-100.

Держатель образцов рассчитывают либо на массивные образцы (шлифы) при работе «на отражение», либо на тонкие пленки, удерживаемые на сетке при работе «на просвет». В последнем случае в одном держателе крепят несколько образцов, которые по очереди подводят к электронному пучку. Эти образцы готовят так же, как и препараты для электронномикроскопических исследований (см. стр. 42).

Электронограмма поликристаллического вещества, снятого «на просвет», как и соответствующая рентгенограмма, состоит из рефлексов в виде концентрических окружностей, радиусы которых равны

$$R = L \operatorname{tg} 2\theta, \quad (29)$$

где L — расстояние между препаратом и фотопластинкой.

Но поскольку на плоской пластинке фиксируются рефлексy только при небольших углах θ , то действительна и более простая формула

$$R \approx 2L\theta, (30)$$

Если в формуле Вульфа—Брегга также заменить $\sin \theta$ на θ ($n\lambda = 2d\theta$), то

$$R = \frac{nL\lambda}{d}, \text{ откуда } d = \frac{nL\lambda}{R}.$$

Обычно на электронограмме измеряют не радиус, а диаметр интерференционного кольца, и межплоскостное расстояние вычисляют по формуле

$$d = \frac{2L\lambda}{D}. (31)$$

L и λ в отдельности не измеряют, а определяют произведение $L\lambda$ в снимке от препаратов со стандартным веществом.

Электронограммы текстурированных поликристаллов (т. е. имеющих преимущественную ориентировку) могут быть двух типов в зависимости от того, расположен ли препарат перпендикулярно или наклонно к электронному пучку. В первом случае электронограмма состоит из концентрических колец. При наклоне же препарата к электронному пучку вместо каждого кольца на электронограмме (появляется целая группа новых рефлексов, имеющих форму дужек и расположенных по эллипсу, малая ось которого равна диаметру кольца и параллельна оси наклона, а большая ось в $\frac{1}{\cos \varphi}$ больше малой оси (φ - угол наклона препарата). Такие электронограммы носят название электронограмм косых текстур.

Глины вследствие слоистого строения и пластинчатой формы частиц легко дают текстурированные препараты.

Электронограммы от текстурированного образца в наклонном положении позволяют получить ценные для структурного анализа данные. По электронограммам косой структуры можно непосредственно определить параметры элементарных ячеек глинистых минералов, принадлежащих к моноклинной сингонии. Параметры a и b определяют на основании измерений длин малых осей эллипсов, а параметр c — по высоте рефлексов над линией малых осей эллипсов (нулевой линией электронограммы).

При электронографических исследованиях неметаллических веществ препарат, облучаемый первичным пучком, иногда получает остаточный электрический заряд, вследствие чего углы дифракционных рефлексов изменяются. Во избежание этого в электронографе вблизи образца помещают дополнительную электронную пушку, посылающую «медленные» электроны (ускоренные разностью потенциала 200—400 в) для снятия заряда с образца.

Контрольные вопросы

1. Как получают рентгеновские лучи?
 2. Виды рентгеновых лучей?
 3. Уравнение Вульфа-Брэгга
 4. Какие методы рентгеноструктурного анализа применяют в зависимости от объекта?
 5. По какой формуле вычисляют угол отражения рефлекса?
 6. Какие способы для получения рентгенограммы цемента может быть применено?
 7. По какой формуле определяется процентное содержание искомой фазы?
 8. На чем основан ионизационный метод?
 9. Как вычислить размер кристаллов по ширине линии кривой интенсивности?
- Какие рентгеновские анализы используются для исследования строительных материалов?

Глава 7. Спектральный анализ

В настоящее время методы спектрального анализа получили очень широкое распространение во всех областях народного хозяйства, в частности при исследованиях строительных материалов: стекла, цемента, керамики, огнеупоров, шлаков и др.

До настоящего времени наибольшее применение находили методы эмиссионного (атомного) спектрального анализа; методы молекулярного спектрального анализа относительно широко начали применять совсем недавно (около 5—10 лет назад), и поэтому число методических работ в этой области немногочисленно. Однако методы молекулярного анализа уже приобрели и должны приобрести еще большее значение особенно для тех, кто работает в области создания новых строительных материалов на основе полимеров.

7.1 Эмиссионный спектральный анализ

7.1.1 Физические основы метода

Методами эмиссионного спектрального анализа (анализа по спектрам испускания) определяют элементарный состав пробы. Так как эти методы получили наиболее широкое распространение, под спектральным анализом обычно понимают именно методы эмиссионного анализа.

Спектральный анализ — физический метод определения химического состава вещества путем изучения спектра свечения анализируемого вещества.

Свет, испускаемый любым источником, имеет сложный спектральный состав, в нем содержатся излучения разных длин волн. Световые волны рассматривают как электромагнитные волны значительно меньшей, чем радиоволны, длины. В природе известны электромагнитные волны самой разной длины. Область, в которой применимы методы эмиссионного спектрального анализа, располагается в пределах от 2000 до 7000—10 000 Å.

Различают спектры линейчатые, полосатые и сплошные. Вид спектра зависит от агрегатного состояния вещества. Твердые и жидкие раскаленные тела имеют сплошной спектр; линейчатый спектр характерен для одноатомных (инертных) газов, а также для паров металлов и других элементов (состав этих паров — атомы и ионы); полосатый спектр дают молекулы.

Каждый элемент имеет свой характерный линейчатый спектр. Изучение линейчатых спектров — спектров атомов и ионов — и является областью эмиссионного, или атомного, спектрального анализа.

Процесс возбуждения свечения (или излучения света атомами) может быть представлен следующим образом: свободные атомы элементов под действием электрического разряда или высокой температуры пламени быстро движутся, сталкиваясь с другими быстро движущимися частицами и атомами; при этом электрон, находящийся на наружной оболочке, переходит на более удаленную орбиту, откуда он через очень короткое время, порядка 10^{-8} сек., снова возвращается на прежнюю оболочку или орбиту с выделением кванта световой энергии. При этом каждой комбинации уровней электрона в начальном и конечном состояниях соответствует своя спектральная линия, длина волны которой определяется разностью энергий атома в возбужденном и конечном состояниях

$$E_1 - E_2 = h\nu, \quad (32)$$

где E_1 и E_2 — энергии атома в возбужденном и конечном состояниях; ν — частота излучения; h — постоянная Планка.

Чем больше энергия, сообщенная атому, тем на более далекие орбиты переходят электроны.

Если сообщить энергию, настолько большую, что электрон, все более удаляясь от ядра, выйдет из зоны притяжения ядра, то в этом случае атом превращается в положительно заряженный ион.

Для обозначения нейтральных атомов после символа химического элемента пишут цифру I (Ca I, Al I и т. п.). Для обозначения ионизированных атомов пишут цифру II (Fe II, Al II), для обозначения двукратно ионизованного атома употребляют цифру III и т. д.

Как уже говорилось, каждый атом имеет определенный комплекс энергетических состояний, или энергетических уровней. Различным состояниям возбуждения атома соответствуют определенные энергии возбуждения.

В зависимости от характера перехода электронов излучается большая или меньшая порция световой энергии. Для ионизации атомов также необходима определенная энергия, различная для различных элементов.

Эту энергию часто выражают в электронвольтах (эВ).

Энергия E , испускаемая атомом, обратно пропорциональна длине световой волны λ

$$E = \frac{hc}{\lambda}, \quad (33)$$

где h и c постоянные величины. Чем больше квант световой энергии, тем короче длина волны испускаемого света.

Набор энергетических уровней для каждого атома можно изобразить схематически. На рисунке 85 приведена схема энергетических уровней MgI.

документальности (по сохранившейся пластинке со спектрами образцов можно произвести определение заново) и высокой избирательности. Точность спектрального анализа при определении малых примесей (0,001—0,1%) превосходит точность обычных методов химического анализа, при определении более высоких концентраций примерно равноценна. На первых этапах развития спектрального анализа точность определения высоких концентраций была ниже, чем у химических методов, но за последние годы было разработано много методов количественного спектрального анализа, позволяющих определять основные компоненты в анализируемых веществах с точностью 3—5% от определяемой величины (при концентрации этих компонентов в пробе свыше 1—10%).

Однако методы спектрального анализа не могут полностью вытеснить химические, их следует не противопоставлять, а применять параллельно, как методы взаимно контролирующие и дополняющие друг друга.

Преимуществом спектрального анализа является и то, что для спектрального анализа расходуется очень мало вещества (несколько миллиграммов, а иногда и доли миллиграмма), что позволяет анализировать образцы малой массы. Однако высокая чувствительность спектрального анализа в ряде случаев осложняет его проведение, так как при анализе неоднородных материалов трудно получить хорошую воспроизводимость результатов. Это очень часто имеет место в случае анализа строительных материалов, которые в большинстве своем отличаются и микро- и макронеоднородностью. Отобрать среднюю пробу, характеризующую истинный средний состав материалов, например шлаков, крайне неоднородных по своему составу [1, 2, 3, 4],— задача весьма сложная.

7.1.2 Аппаратура

Для проведения спектрального анализа необходимо:

- 1) превратить анализируемое вещество в парообразное (газообразное) состояние и возбудить свечение газа;
- 2) разложить излучение в спектр;
- 3) осуществить регистрацию спектра;
- 4) произвести качественный или количественный анализ. Для выполнения этих операций используют разнообразную аппаратуру: различные источники возбуждения спектров, спектральные приборы большей и меньшей степени сложности для разных областей спектра, приборы для расшифровки спектров и измерения интенсивности спектральных линий [1, 2, 3]. Подробное описание приборов приведено во многих руководствах, поэтому далее кратко рассмотрены лишь те из них, которые рационально применять при проведении спектрального анализа силикатных строительных материалов

Источники возбуждения

Наиболее распространенными источниками возбуждения являются электрическая дуга постоянного и переменного тока, электрическая искра, пламя (последний источник описан в разделе «Пламенно-фотометрический анализ»).

Когда источником возбуждения служит дуга или искра, превращение пробы в парообразное состояние и возбуждение свечения осуществляются за счет энергии электрического разряда; в пламени возбуждение вызывается тепловой энергией горения [2].

В качестве дуговых источников применяют дугу постоянного и переменного тока.

Дуга постоянного тока может быть получена при наличии источника постоянного тока напряжением 120—220 в и мощностью не менее 1—2 квт. Источником постоянного тока может служить либо мощный выпрямитель, либо мотор-генератор постоянного тока (умформер). Электрическая схема дуги постоянного тока состоит из реостата для регулирования силы тока, амперметра для измерения постоянного тока, соединительных проводов и штатива с электродами, подключенных к сети постоянного тока. Дуга постоянного тока — один из лучших источников для качественного спектрального и полуколичественного спектрального анализа тугоплавких образцов. Она отличается большой чувствительностью. В этом источнике удастся обнаруживать линии наиболее трудновозбудимых элементов [4, 5].

Дуга переменного тока питается от сети 127—220 в. Для возбуждения дуги сконструированы различные дуговые генераторы. Одной из последних конструкций является генератор ДГ-2, выпускаемый отечественной промышленностью. Он позволяет в достаточно широких пределах изменять условия возбуждения спектра и получать как малые, так и высокие дуговые режимы (до 20 а). Генератор может быть использован также для получения искровых режимов: высокочастотного и низковольтного.

Среди искровых генераторов следует упомянуть последнюю модель — генератор ИГ-3, который дает возможность получать различные искровые режимы (работать по сложной и простой схеме). Тот или иной режим задается в зависимости от спектрально-аналитической задачи. Генератор ИГ-3 применяют для анализа металлов и порошковых проб (при работе с растворами и брикетами) [1, 2, 3].

При анализе силикатов с успехом применяют также импульсные и плазменные источники возбуждения. Импульсный источник возбуждения представляет собой сочетание дуги постоянного или переменного тока с конденсированной искрой от искрового генератора, что позволяет получать более высокую температуру дуги. Так, если температура дуги постоянного тока равна 6200°К, то температура импульсной дуги—8700°К.

В результате наложения искрового разряда на дуговой имеет место импульсное усиление тока силы до 500 *a*. Применение такого источника возбуждения значительно повысило точность анализа в очень широком интервале концентраций анализируемых элементов [6, 7, 8].

Теми же исследователями была проведена работа с плазменным генератором для анализа раствора. Дуга постоянного тока возбуждается в герметически закрытой камере, в атмосфере аргона, и питается от выпрямителя (напряжение выпрямленного тока 270 в). Анализируемое вещество поступает в разряд в виде аэрозоля при помощи стеклянного распылителя, обычно используемого при пламенно-фотометрическом анализе. Охлаждающий газ — аргон—подают в камеру также через распылитель. Давление газа, поступающего из баллона, измеряют манометром. Плазменный генератор позволяет получать струю плазмы ярко-белого цвета длиной 40—50 *мм*. Размер внутреннего конуса плазменной струи достигает 10 *мм*. Оптимальные условия для работы плазменного генератора: сила тока 15—22 *a*, давление при входе в распылитель 0,8—1,2 *атм*.

При помощи плазменного генератора проводился анализ силикатов на девять основных компонентов (Si, Ti, Al, Fe, Ca, Mg, Mn, Na, K) при содержании их от 0,5 до 80% [9].

Другим плазменным источником, успешно примененным Ю. К. Кварцхели для анализа шлаков, является «плазмотрон», представляющий собой закрытую камеру, внутри которой помещен анод; катод изготовлен в виде шайбы. В камеру под давлением 0,4—0,7 *ат* вводят аргон. Плазма дуги постоянного тока, горящей между анодом и катодом, увлекается газом, выходящим из отверстия в катоде, и большей частью выходит наружу. Разряд имеет форму язычка, внешняя часть которого служит источником света для спектрографа. Плазменный источник обладает высокой температурой (10 000—11 000°K) и обеспечивает стабильные условия возбуждения спектра [10].

Источник возбуждения выбирают в зависимости от аналитической задачи и объекта исследования. Пробы, не проводящие ток, более рационально анализировать в дуговых источниках [4, 5]. Жидкости можно анализировать и в дуговых, и в искровых источниках. Выбор источника возбуждения зависит от области спектра, в которой необходимо вести работу, и от концентрации анализируемого элемента в пробе. Различают абсолютную и концентрационную чувствительность определения. Абсолютную чувствительность характеризует наименьшая концентрация элемента, которая может быть обнаружена по данной спектральной линии. Концентрационной чувствительностью является чувствительность спектральной линии к изменению концентрации [2], т. е. это степень возможности наиболее точного определения близких концентраций в анализируемых образцах.

Для малых содержаний концентрационная чувствительность выше в дуге, при определении высоких содержаний анализ более выгодно проводить в искре.

Правильный выбор источника возбуждения позволяет в ряде случаев снизить влияние структуры и состава пробы на результаты анализа [4].

Для достижения наибольшей точности анализа необходимо тщательно следить за стабильностью источников возбуждения.

Спектральные приборы

Разложение свечения в спектр осуществляется при помощи различных спектральных приборов — призмных и с дифракционными решетками. По способу регистрации спектра их разделяют на две группы — нерегистрирующие и регистрирующие. В первом случае полученный спектр наблюдают визуально через окуляр (спектроскопы, стилоскопы). Регистрирующие приборы в свою очередь можно разделить на две группы:

1) приборы с фотографической регистрацией спектров, когда спектр фотографируется на фотопластинку;

2) приборы с фотоэлектрической регистрацией, когда приемником для измерения интенсивности служат фотоэлемент в паре с гальванометром либо различные фотоумножители с соответствующей радиоаппаратурой и электроизмерительными приборами.

При анализе силикатных материалов наиболее широко применяют приборы с фотографической регистрацией. Нерегистрирующие приборы при спектральном анализе неметаллических образцов, как правило, не применяют, а приборы с фотоэлектрической регистрацией используют пока в основном для анализа металлов или при молекулярном анализе.

Среди отечественных приборов с фотографической регистрацией наиболее распространена модель кварцевого спектрографа средней дисперсии ИСП-28 (предшествующая модель — ИСП-22).

подавляющее большинство спектрально-аналитических задач может решаться на приборах этого типа.

ИСП-28 (Рисунок 86) применяют при анализе руд и минералов, металлов и сплавов, применяют его также и для анализа стекла цемента, шлаков и др. Прибор охватывает область спектра от 2000 до 6000 Å. Наиболее выгодна для работы область спектра 2000—4000 Å. В видимой области прибор имеет меньшую дисперсию (110 Å/мм) и работать в ней труднее, чем в ультрафиолетовой области, однако в этой области лежат достаточно чувствительные линии щелочных и щелочноземельных элементов, которыми удобно пользоваться для работы с силикатными материалами.

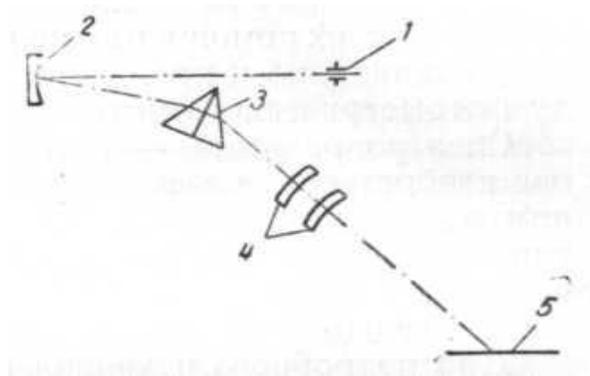


Рисунок 86 - Оптическая схема спектрографа ИСП-28

1 – щель спектрографа; 2 – зеркальный объектив коллиматора; 3 – кварцевая призма Корно; 4 – двух линзовый кварцевый объектив камеры; 5 – фотографическая пластинка.

Спектрограф снабжен стандартной трехлинзовой системой освещения. Оптическую часть спектрографа, за исключением осветительных линз, монтируют на заводе, линзы устанавливают непосредственно в лаборатории.

Щель спектрографа при вращении барабанчика может изменяться в пределах 0—0,4 мм. Ширину раскрытия щели отсчитывают по шкале барабанчика с точностью до 0,001 мм.

Осветительную систему монтируют таким образом, чтобы середина межэлектродного промежутка и центры линз располагались на оптической оси коллиматора.

Спектральная линия есть ничто иное, как изображение щели, отклоненное диспергирующей системой спектрального прибора на ту или иную длину волны, характерную для спектра данного элемента. Одной из основных характерных особенностей прибора является дисперсия прибора. Под линейной дисперсией прибора подразумевают величину $\frac{\Delta n}{\Delta \lambda}$, показывающую, какое расстояние на фотопластинке занимает единичный интервал длин волн (Δn — интервал длины, $\Delta \lambda$ — интервал длин волн). Если интервал в 1 Å растянуть на спектрограмме на большее расстояние, то дисперсия прибора увеличится. На практике чаще всего пользуются обратной величиной $\frac{\Delta \lambda}{\Delta n}$. Это отношение показывает, какой интервал длин волн (в Å) укладывается в 1 мм спектрограммы. Чем меньше это отношение, тем выше дисперсия прибора и тем лучше разделение линий с близкими длинами волн на спектрограмме. Как уже говорилось, спектрограф ИСП-28 обладает достаточной дисперсией для решения большинства аналитических задач, в том числе и для анализа силикатных строительных материалов [3].

Приборы для изучения, измерения и фотометрирования спектрограмм

Расшифровка спектрограмм — ответственная и трудоемкая операция. В настоящее время для этого создана разнообразная аппаратура: спектропроекторы, измерительные микроскопы, микрофотометры, лупы и наблюдательные столики.

Для рассмотрения спектров, расшифровки, отождествления и ориентировочного измерения их очень удобны спектропроекторы. При их помощи можно решать не только задачи качественного анализа, но и производить количественную оценку по методу фотометрического интерполирования.

Спектрапроекторы — приборы, дающие 20-кратно увеличенное изображение участка спектра на горизонтально установленном матовом экране. Наша промышленность изготавливает два типа спектрапроекторов: одинарный ПС-18 и двойной ДСП-1; последний в отличие от одинарного позволяет сравнивать две спектрограммы, сфотографированные на разных пластинках.

Для подробного изучения спектрограммы и точного измерения длин волн спектральных линий при качественном анализе служат микроскоп МИР-12 и горизонтальный компаратор ИЗА-2. МИР-12 дает 15-кратное увеличение спектра и позволяет измерять расстояния между спектральными линиями с точностью до 0,01 мм. Горизонтальный компаратор ИЗА-2 применяют для измерения расстояний между спектральными линиями с точностью 1—2μ.

Микрофотометры — фотоэлектрические приборы, сочетающие в себе собственно фотометр со специальным отсчетным устройством, применяют для измерения интенсивности спектральных линий при количественном анализе. В настоящее время промышленность выпускает два типа микрофотометров: нерегистрирующий МФ-2 и регистрирующий МФ-4. МФ-4 позволяет производить как измерения почернений отдельных спектральных линий, так и автоматическую запись микрофотограммы того или иного спектра.

Вспомогательное оборудование и материалы

Кроме перечисленной аппаратуры, в спектральной лаборатории необходимо иметь для подготовки проб к анализу, для составления эталонов, приготовления фоторастворов и других вспомогательных операций ступки агатовые или яшмовые; весы аналитические, технические и торзионные; машинку для заточки электродов; лабораторный пресс и пресс-формы для приготовления брикетов; посуду химическую; кюветы для проявления фотопластинок и т. п.

Основными материалами для спектральной лаборатории являются: фотопластинки для съемки спектров, фотохимикаты для проявления и фиксирования фотопластинок и материалы для изготовления электродов.

Применяемые для спектрального анализа пластинки обладают различной чувствительностью к разным областям спектра. От правильного выбора фотопластинки зависит точность выполнения спектрального анализа.

При работе на спектрографе ИСП-28 пользуются следующими пластинками: тип I (чувствительность 0,5—1 ед. ГОСТ для области спектра 2300—5000 А), тип II (чувствительность 16 ед. ГОСТ для области спектра 2300—5000 А) и тип III (чувствительность 5 ед. ГОСТ для области спектра 1900—5000 А). В тех случаях, когда необходимо захватить большую часть видимой области спектра, используют пластинки «панхром» (чувствительностью 32 ед. ГОСТ) или другие пластинки, чувствительные к этой области.

При работе с дуговыми источниками чаще применяют тип I, при работе с искрой — тип II. При решении задач качественного анализа, когда нужно охватить наиболее широкую область спектра, спектры часто фотографируют одновременно на две составленные рядом пластинки (тип III и «панхром»).

Фотоматериалы для проявления и закрепления пластинок, рецептуру проявителя и закрепителя подбирают в каждом конкретном случае, но для однотипных анализов следует строго соблюдать одинаковые условия обработки пластинок.

В спектральной лаборатории должен быть набор электродов: угольных и металлических (медных, железных и др.). Для качественного анализа применяются спектрально-чистые угольные электроды, для количественного анализа материал электрода выбирается в зависимости от решаемой задачи.

7.1.3 Техника метода

Методика качественного анализа

Задача качественного анализа — определить, какие элементы входят в состав анализируемого вещества, т. е. содержатся ли в полученном спектре линии тех или других элементов [1—4 и 11, 12]. Расшифровка спектрограммы производится путем сравнения спектра анализируемого вещества с наиболее многолинейным спектром — спектром железа, который фотографируется на той же пластинке рядом со спектром исследуемого вещества. В настоящее время выпущено много пособий, облегчающих расшифровку (различные атласы и таблицы спектральных линий [13—18]).

Качественный анализ силикатных материалов рационально производить по методу испарения пробы из кратера нижнего электрода до полного испарения анализируемого вещества. При этом применяют электроды различной формы (рисунок 87).

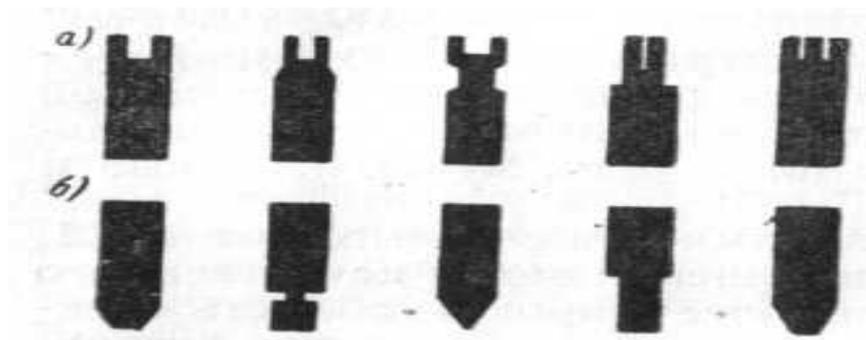


Рисунок 87 - Форма заточки концов электродов
a –нижние электроды; *б* – верхние электроды

Возбуждение спектра при качественном анализе наиболее выгодно производить в дуговых источниках, особенно в дуге постоянного тока, так как чувствительность анализа в этом случае повышается. При качественном анализе удобно фотографировать спектры с трехступенчатым платиновым ослабителем, входящим в комплект спектрографа ИСП-28. Трехступенчатый ослабитель представляет собой кварцевую пластинку, на которой нанесены равномерные слои платины; 1-я ступенька ослабителя пропускает 50% света, 2-я—100%, 3-я — около 10—12%. По присутствию тех или иных линий искомого элемента, которые появляются в спектре при разных содержаниях элемента в пробе, и по наличию этих линий в разных ступеньках спектра, сфотографированного с трехступенчатым ослабителем, можно с достаточной точностью судить не только о присутствии элемента в пробе, но и о порядке процентного содержания данного элемента в пробе.

Опыт показал, что для полного качественного анализа силикатных строительных материалов следует применять дугу силой тока 12 *a*. В качестве пособия для расшифровки спектрограмм наиболее удобны атласы спектральных линий, составленные С. К. Калининым с группой сотрудников, «Атлас дуговых, искровых и пламенных спектров», составленный А. К. Русановым и Н. В. Ильясовой, и «Таблицы спектральных линий» А. Н. Зайделя, В. К. Прокофьева и С. М. Райского [13, 15, 16].

Методика количественного анализа

Основой всех методов количественного спектрального анализа является существование зависимости между концентрацией элемента в пробе и интенсивностью спектральных линий:

$$lgI = blgC + lga \quad (34)$$

где *a* и *b*— постоянные при неизменных условиях эксперимента.

Зависимости между IgI и IgC находят из графиков, построенных по эталонам (стандартным образцам, в которых содержание определяемого элемента установлено путем многократных анализов).

Обычно при анализе пользуются относительными интенсивностями спектральных линий. Относительная интенсивность линии— это отношение интенсивности линии, выбранной для анализа, к интенсивности другой спектральной линии — линии сравнения. Линией сравнения служит линия элемента, содержащегося в эталонах и в анализируемой пробе в равных количествах. Такой элемент называют внутренним стандартом.

При анализе строительных материалов, сложных по своему минералогическому составу, следует очень внимательно подходить к подбору внутреннего стандарта, так как в этом случае на интенсивность спектральных линий влияет ряд факторов. Линии анализируемого элемента и внутреннего стандарта должны: быть с близкими потенциалами возбуждения и принадлежать, атомам одинаковой степени ионизации.

Линии, выбранные для анализа, должны быть чувствительны к изменениям концентраций.

При фотографической регистрации спектров распространен также метод, когда градировочный график строят в координатах ΔS — IgC ; по оси абсцисс откладывают IgC , а по оси ординат— разность почернений линий анализируемого элемента и внутреннего стандарта. Для линий с нормальными почернениями между ΔS и IgC существует прямолинейная зависимость

$$\Delta S = \gamma b I g C + \gamma l g a, \quad (35)$$

где γ — коэффициент контрастности пластинки.

При этом методе, получившем название метода трех эталонов, образцы проб и эталоны (не менее трех) необходимо снимать на одной и той же пластинке. Для каждой новой пластинки график строится заново. Метод трех эталонов имеет большое распространение при анализе силикатов как при определении содержания основных компонентов, так и элементов примесей.

В некоторых случаях при определении малых концентраций (тысячных долей процента) пользуются методом добавок, когда содержание искомого элемента в анализируемом веществе определяют путем интерполяции из графика, построенного в координатах абсолютная интенсивность — концентрация. Этот метод применяют в тех случаях, когда нет возможности определить достаточно точно содержание искомого элемента в основе, на которой готовятся эталоны, и приходится готовить эталоны на загрязненной основе, а затем вводить поправку на истинное содержание. Оценку интенсивности спектральных линий производят

двумя способами: измерением почернений линий на микрофотометре и визуальной фотометрией с применением ступенчатого ослабителя. Последним способом пользуются, когда необходимо повысить скорость выполнения анализа. В этом случае спектр фотографируют через девятиступенчатый ослабитель. Определение относительной интенсивности аналитической пары производится визуально под спектропроектором. Градировочный график строится в координатах $lg \frac{I}{I_0} - lg C$ [1, 2].

При количественном анализе порошковых проб неметаллических образцов, которые по своей природе являются нетеплопроводными и неэлектропроводными, что затрудняет проведение анализа, применяют различные способы введения анализируемой пробы в разрядный промежуток: испарение из отверстия (кратера) угольного электрода в смеси с угольным порошком; введение пробы в разрядный промежуток на движущейся пластинке; просыпка порошка через межэлектродный промежуток; вдувание пробы в дуговой промежуток струей, направленной снизу вверх; брикетирование и анализ растворов [1—5, 11, 12].

Выбор способа введения пробы в разряд зависит от той задачи, которая стоит перед спектроскопистом-аналитиком. Обычно это две основные задачи — определение примесей, содержащихся в очень невысоких концентрациях, и определение процентного содержания основных компонентов пробы.

Для определения примесей более рационально применять метод испарения из кратера электрода. При определении основных компонентов следует предпочесть способ введения пробы в разряд на движущейся пластинке, способ брикетирования, методы анализа растворов или введения пробы в разряд в смеси с каким-либо плавнем, что применяется, в частности, при анализе шлаков. Метод анализа растворов при определении основных компонентов пробы дает наименьшую ошибку определения, так как в этом случае удастся избежать взаимного влияния компонентов. В этом случае арифметическая ошибка воспроизводимости составляет 2—3% от определяемой величины. Этот метод пригоден в равной степени для всех силикатных материалов. Однако он требует наибольшей затраты времени. Ниже приведена методика анализа растворов для определения основных компонентов в шлаках.

Спектральной лабораторией Харьковского института металлов была разработана инструкция по методам анализа доменных шлаков. Предложенный метод позволяет определять содержание окислов кальция, кремния, марганца, магния и алюминия при содержании их в следующем интервале концентраций: CaO — от 39 до 53%; SiO₂ — от 35 до 42%; Al₂O₃ — от 4 до 12%; MgO — от 0,5 до 6%; MnO — от 0,3 до 6%. Навеску шлака 0,25г, мелкоистертого и освобожденного от железа при помощи магнита,

смешивают с пятикратным количеством плавня (2 части соды и 3 части буры) и сплавляют при 1000°C в муфеле в течение 2 мин.; после охлаждения сплав выщелачивают соляной кислотой (1:3) и полученный раствор переводят в мерную колбу на 250 мм. В качестве внутренних стандартов используют растворы хрома и молибдена (0,75%-ный раствор двуххромовокислого калия и 3,5%-ный раствор молибденовокислого аммония). Перед анализом раствор шлака смешивают с раствором внутреннего стандарта хрома в соотношении 2: 1 или с раствором, содержащим молибден, в соотношении 70:1. Для получения спектров применяют спектрографы типа ИСП-22 и ИСП-28 при ширине щели 0,015 мм. Источник света проектируют на щель спектрографа при помощи сферического конденсора; источник света и конденсор устанавливают на расстояниях, указанных в инструкции к приборам. В качестве источников возбуждения спектров применяют искровые генераторы ИГ-2 и ИГ-3 и генераторы дуги переменного тока. Режим искрового генератора (сложная схема): напряжение тока в первичной цепи трансформатора 220 м, емкость 0,01 мкф, самоиндукция 0,05 или 0,15 мгн, промежуток в задающем разряднике 3 мм, искровой аналитический промежуток 2 мм, сила тока устанавливается такой, при которой получается один стабильный пробой за полупериод.

Верхний подставной электрод — угольный диаметром 6 мм, заточенный на усеченный конус с площадкой диаметром 1,5—2 мм. В качестве нижнего электрода применяют угольный стержень, предварительно обожженный при 900°C в течение 3 мин., диаметром 6, высотой 10 мм. Нижний электрод укреплен в держателе фульгуратора и выступает над раствором на высоту 1 мм. Время предварительного обжигания 90 сек., экспозиции — 60—90 сек. в зависимости от чувствительности применяемых фотопластинок. При проведении анализа используют спектральные пластинки (тип I), которые проявляют в стандартном проявителе с удвоенной концентрацией составляющих. Практика показала, что более рационально работать с искровым режимом.

Авторы инструкции рекомендуют три метода фотометрирования и построения градуировочных графиков: метод трех эталонов, фотометрического интерполирования и фотометрического интерполирования с объективным фотометрированием. Для построения градуировочных графиков по методу фотометрического интерполирования спектр каждого эталона фотографируют не менее 10 раз, используя не менее пяти эталонов. Продолжительность анализа одной пробы шлака на CaO, SiO₂, MnO по методу фотометрического интерполирования составляет 25—30 мин., а анализ пяти компонентов шлака методом трех эталонов осуществляется за 1,5—2 часа. Относительная арифметическая ошибка воспроизводимости анализа не должна превышать для CaO и SiO₂±2%, для MnO, MgO и Al₂O₃±3% [19].

Этот метод не требует сложной нестандартной аппаратуры и обеспечивает точность анализа. Он может быть применен и для анализа других материалов (например, цементов).

Совершенствование количественных методов спектрального анализа силикатов идет по нескольким направлениям:

- а) повышение чувствительности определения малых концентраций;
- б) повышение точности определения высоких концентраций;
- в) повышение экспрессности методов [20, 21].

Методы спектрального анализа, как быстрые и точные, должны получить в недалеком будущем самое широкое распространение в производстве строительных материалов.

7.2 Пламенная фотометрия

7.2.1 Физические основы и техника метода

Методы анализа по фотометрии пламени, или пламенная фотометрия, основаны на объективном фотометрировании излучения элементов, когда в качестве источника возбуждения служит пламя. Пламенная фотометрия— одна из разновидностей эмиссионного спектрального анализа.

Сущность этого метода заключается в следующем: анализируемое вещество переводится в раствор, который при помощи специального распылителя поступает в виде аэрозоля в пламя горючего газа. В пламени возникает свечение, из которого светофильтрами или монохроматорами выделяется излучение интересующего нас элемента. Полученное монохроматическое излучение улавливается фотоэлементом, соединенным с гальванометром. В зависимости от величины возникшего фототока стрелка или зеркальце гальванометра будет отклоняться на ту или иную величину. Величина отклонения зеркальца гальванометра связана с концентрацией элемента в пробе логарифмической зависимостью [22, 23].

В качестве источника возбуждения используют обычно смеси горючих газов (ацетилена, водорода, светильного газа и др.) с кислородом или воздухом. В случае достаточного содержания в смеси воздуха пламя разделяется на два конуса: внутренний— яркого сине-зеленого цвета и внешний — сине-фиолетового, при этом на границе двух конусов наблюдается четко очерченная промежуточная зона. При проведении аналитических работ стараются подобрать постоянный состав горючей смеси и таким образом получают пламя стабильной структуры. Наиболее важным фактором для пламенного источника является его температура, от которой зависит пригодность его для возбуждения спектров тех или иных элементов.

Для определения щелочных элементов используют обычно ацетиленово-воздушное пламя, температура которого равна 2600°К.

Сравнительно невысокая температура пламени обуславливает простоту спектра, в котором содержатся лишь линии легковозбудимых элементов. Механизм возбуждения атомов элементов в пламени аналогичен рассмотренному выше механизму возбуждения в дуговых и искровых источниках.

Аппаратура

Для выделения из свечения анализируемого вещества линии интересующих нас элементов применяют либо светофильтры, либо монохроматоры. В настоящее время существуют разнообразные модели приборов, которые уже нашли довольно широкое применение.

Остановимся на принципах устройства некоторых из них.

Фотометры со светофильтрами. Различают следующие типы фотометров.

1. Приборы, построенные по принципу прямого отсчета. В этом случае величина фототока непосредственно связана с концентрацией элементов в растворе.

2. Фотометры для работы по методу внутреннего стандарта. Принцип этого метода заключается в том, что к анализируемому раствору добавляют в определенной концентрации соль элемента, излучающего в пламени и отсутствующего в пробе (этим элементом обычно служит литий), и затем сравнивают фототоки двух фотоэлементов: одного, реагирующего на излучение определяемого элемента, и другого, реагирующего на элемент сравнения. При анализе по этому методу снижается величина погрешности, вызываемая различием состава анализируемого и стандартного растворов.

Приборы, построенные для работы по методу внутреннего стандарта, могут быть и со светофильтрами и с монохроматором. При этом переход от одного элемента к другому достигается либо сменой светофильтров, либо поворотом призмы монохроматора.

3. «Многоканальные» фотометры для работы по методу прямого отсчета изготавливают для одновременного определения нескольких элементов. В таких приборах имеются 3—5 фотоэлементов и несколько гальванометров.

4. Приборы, построенные по так называемой компенсационной схеме, — наиболее совершенные среди перечисленных, так как в них компенсируются проходящий через светофильтр фон рассеянного света, излучения самого пламени и посторонних элементов. На рисунке 88 приведена схема фотометра, построенного по компенсационному принципу [24].

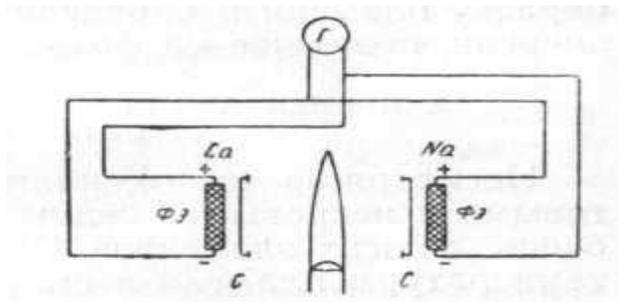


Рисунок 88 - Компенсационная схема включения фотометрических головок пламенного фотометра
С – светофильтры; ФЭ – фотоэлементы; Г – гальванометр

Фотометры с монохроматорами. В данном случае для выделения интересующих линий элемента применяют спектральные приборы, имеющие входную и выходную щели. Последняя расположена на выходе из камерной части прибора. Наличие этой щели дает возможность улавливать весьма узкие участки спектра (монохроматические пучки лучей) той или иной длины волны. Получение монохроматических излучений разных длин волн достигается путем изменения угла поворота призмы прибора. Приемник излучения (фотоэлемент или фотоумножитель) устанавливают около выходной щели монохроматора. Для этих целей используют такие широко известные монохроматоры, как УМ-2, СФ-4 и некоторые другие.

Измерительные приборы. Для регистрации фототоков используют микроамперметры, вольтмиллиамперметры, гальванометры (М-21, М-25, ГЗС-47) и некоторые другие устройства.

Если снабдить соответствующий прибор интегрирующим устройством, то можно проводить определение элементов путем введения таблетки анализируемого вещества в пламя на платиновой проволоке. Интегрирующее устройство позволяет учесть окраску пламени и определить суммарное количество световой энергии, попавшее на фотоэлемент [23].

7.2.2 Применение пламенной фотометрии для анализа строительных материалов

Несмотря на то, что пламенные спектры по сравнению с дуговыми и искровыми бедны линиями, в них содержатся линии очень многих элементов. Следует сказать, что из-за невысокой температуры пламени в его спектре содержатся только линии с низкими потенциалами возбуждения, не превышающими 4 эв. По спектрам пламени в отдельных случаях при применении специальных методов определяют до 60 элементов, входящих в периодическую таблицу элементов Д. И. Менделеева. Это свидетельствует о перспективности данного метода.

Самыми доступными являются методы определения щелочных и щелочноземельных элементов. Наиболее широкое распространение получили методы определения Na и K. В этом больше всего заинтересованы аналитики, работающие с силикатными материалами, так как раздельное определение щелочей другими методами требует большой затраты времени.

Для определения Na и K в нерастворимых силикатах (вяжущие, огнеупоры, керамика) навеску высушенного вещества (0,5 г) обрабатывают плавиковой кислотой, добавляют 20 капель концентрированной серной кислоты и выпаривают на песчаной бане до появления густых паров серной кислоты. Полученный остаток смывают горячей дистиллированной водой на фильтр и тщательно его промывают. Промывные воды собирают в мерную колбу на 500 мл и по охлаждению доводят до метки. Определение обоих элементов производится из одного раствора при очередной смене светофильтров. Na определяют по желтому дуплету 589—589,6 тр. Из-за того, что потенциал ионизации Na (5,14 эв) довольно велик, в начальной стадии концентрационной кривой не наблюдается изгиба, характерного для других щелочных элементов с большим атомным весом; здесь мы наблюдаем линейную зависимость между величиной интенсивности I и величиной концентрации элемента C . Определение K производят по наиболее интенсивным линиям 766,5—769,9 μ . При проведении этих анализов используют фотометры, построенные по компенсационной схеме [24].

Метод фотометрии пламени нашел широкое применение благодаря быстрой и простоте анализа, простоте аппаратуры и достаточно высокой точности (ошибка определения составляет 2—4%, а иногда даже 0,5—1%). Этот метод непрерывно развивается: совершенствуется аппаратура, расширяются круг элементов и число исследуемых объектов.

Метод представляет большой интерес для производственных предприятий промышленности строительных материалов, как точный и надежный метод экспрессного анализа [22, 23, 24].

7.3 Молекулярный спектральный анализ

Молекулярный спектральный анализ — оптический метод, позволяющий по спектрам делать заключения о молекулярном составе изучаемого вещества.

7.3.1 Физические основы метода

Молекулярный спектральный анализ основан на изучении динамических особенностей молекулы и молекулярных связей, характерных для той или иной молекулы. Эти динамические характеристики проявляются в совокупности собственных частот

молекулярных колебаний, численные значения которых определяются массами атомов, составляющих молекулу, и силовыми константами, характеризующими связи между атомами. Эти динамические особенности молекул и служат определенным оптическим признаком, по которому можно отличить друг от друга не только молекулы различных химических соединений, но и изомеры разных органических соединений и даже молекулы, в которых атомы элементов заменены изотопами.

Собственные частоты колебаний, характеризующих молекулу, достигают 10^{14} — 10^{15} в секунду (в случае колебания электронов), и не ниже 10^{12} (в случае колебаний атомов, ионов или радикалов). Поэтому более эффективно изучать не собственно частоты колебаний, а взаимодействие молекул с ультрафиолетовым, видимым или инфракрасным излучением, для чего служат оптические методы исследования молекулярных связей.

Молекулярные спектры состоят из более или менее широких полос, обладающих сложной структурой. Сложность молекулярных спектров обусловлена тем, что в процессах испускания, поглощения и рассеяния света молекулой, наряду с электронами, участвуют и ядра, движение которых проявляется в спектре молекулы. Молекула как система может совершать колебательные движения около некоторых положений равновесия и вращаться относительно оси, проходящей через ее центр тяжести. И колебательные, и вращательные движения квантованы, что проявляется в дискретной структуре молекулярных спектров. Энергия молекулы приближенно может быть представлена как сумма вращательной, колебательной и электронной энергий (поступательная энергия молекулы не

$$E_{\text{мол}} = E_{\text{вр}} + E_{\text{кол}} + E_{\text{эл}} \quad (36)$$

имеет существенного значения для молекулярных спектров и потому во внимание не принимается). Соответственно с этим молекулярные спектры могут быть разделены на три класса: вращательные, колебательные и электронные. При одновременном изменении этих видов движения могут возникать вращательно-колебательные спектры, а также спектры со сложной структурой, обусловленной изменением всех трех видов энергии молекулы. Вращательные спектры изучают обычно как спектры поглощения, реже — как спектры комбинационного рассеяния. Молекулы, не имеющие постоянного дипольного момента, не могут давать чисто вращательных спектров поглощения; последние можно наблюдать в спектрах комбинационного рассеяния, характерного для всех симметричных молекул. Несимметричные молекулы, например HCl, CO, N₂O, дают чисто вращательные спектры поглощения. Колебательные спектры молекул очень сложны, так как каждое колебание молекулы представляет собой результат наложения нескольких нормальных

колебаний, число которых равно числу колебательных степеней свободы молекулы. Колебательные спектры поглощения молекул расположены в ИК-области в пределах от 2 до 100 мк. Колебания молекул проявляются также в спектрах комбинационного рассеяния, которые лежат в видимой области спектра. В ИК - спектрах поглощения проявляются только те колебания ядер, при которых меняется электрический дипольный момент молекулы. Рассеяние света молекулой определяется ее поляризуемостью— способностью электронной оболочки смещаться под действием электрического поля световой волны. Колебание может проявляться в спектрах комбинационного рассеяния только в том случае, если поляризуемость молекулы изменяется в зависимости от межатомных расстояний в процессе данного колебания. Взаимодействие света с электронной оболочкой молекулы характеризует поглощение в ультрафиолетовой (иногда видимой) части спектра, соответствующей области, близкой к собственным электронным частотам.

Среди различных методов молекулярного спектрального анализа в настоящее время наибольшее значение имеют: а) анализ по инфракрасным спектрам поглощения; б) анализ по спектрам комбинационного рассеяния; в) анализ по спектрам поглощения в ультрафиолетовой и видимой областях спектра. Наиболее перспективен анализ по спектрам поглощения в ИК-области спектра.

Для характеристики молекулярных спектров пользуются различными единицами, наиболее важными из которых являются единицы измерений длины волны, частоты колебаний и волновые числа определенного излучения в данном участке спектра. Применяемые единицы длины волны неодинаковы для различных областей. Длины волн для видимой и ультрафиолетовой областей спектра измеряются в ангстремах ($1\text{Å}=10^{-8}\text{ см}$), другая часто употребляемая единица — миллимикрон ($1\text{ ммк}=10^{-7}\text{ см}=10\text{Å}$). Единицей длины волны, обычно применяемой при исследовании спектров в близкой инфракрасной области, является микрон ($1\text{ мк}=10^{-4}\text{ см}$, $1\text{ мк}=1\,000\text{ ммк}$, $1\text{ ммк}=10\,000\text{ Å}$).

Более существенным, чем длина волны, является понятие частоты колебаний излучения. Соотношение между частотой колебания и длиной волны излучения определяется уравнением распространения волнового пучка

$$u = \nu\lambda, \quad (37)$$

где u — скорость;

ν — частота;

λ — длина волны излучения в данной среде.

Частота колебаний выражается обычно числом колебаний в секунду, но частотами колебаний пользуются редко (за исключением микрорадиоволновой области спектра). Для ее выражения иногда применяют особую единицу — френель, равную 10^{12} сек^{-1} . Большое

практическое удобство представляет обратная величина длины волны — волновое число, которое выражает число волн в 1 см длины волнового ряда. Волновое число выражается через ν и измеряется в обратных сантиметрах (см^{-1}). Волновые числа прямо пропорциональны частотам и могут быть использованы вместо частот [25, 26, 27].

Молекулярный спектральный анализ предусматривает решение двух основных задач: определение компонентов или анализ состава сложной смеси, состоящей из нескольких веществ, и определение строения молекул и комплексов молекул, образующих какое-либо сложное вещество.

При решении первой задачи аналитик должен установить, какие вещества входят в состав пробы и каково их процентное содержание. Первый вопрос является наиболее сложным, так как в настоящее время еще нет достаточно полных атласов спектров молекул и число их очень невелико. К тому же молекулы имеют полосатый спектр, состоящий из более или менее широких полос, и эти спектры недостаточно характерны и не обладают той избирательностью, которая присуща линейчатым атомным спектрам. Особенно это проявляется в видимой и ультрафиолетовой областях спектра.

Многие родственные соединения обладают очень похожими спектрами, и полученный спектр характеризует не какое-то отдельное соединение, а целый класс соединений, и в данном случае является как бы групповым реактивом для целого класса, если проводить аналогию с аналитической химией.

Химические аналитические методы также обладает недостаточной избирательностью, и поэтому при работе в видимой и ультрафиолетовой частях спектра эти методы следует применять одновременно, как взаимно контролирующие друг друга.

В инфракрасной области получают более избирательные спектры поглощения; полосы здесь многочисленны, сравнительно узки, а сама инфракрасная область настолько велика, что, исследуя ее, можно решить очень многие задачи, недоступные химическим методам и тем спектральным методам, о которых говорилось выше.

На многие вопросы могут дать ответ методы анализа по спектрам комбинационного рассеивания. В этих спектрах, так же как и в спектрах поглощения в инфракрасной области, проявляются частоты колебаний атомов друг относительно друга, весьма характерные для каждого химического соединения.

Спектры комбинационного рассеяния очень избирательны, так как линии этого спектра очень узки и почти не сливаются друг с другом. Этот метод дал, например, хорошие результаты при определении состава отдельных фракций нефтей, что является крайне трудной задачей для химического анализа.

Определение количественного состава при известном качественном составе — задача значительно менее сложная. При анализе по спектрам поглощения эта задача сводится к определению коэффициентов поглощения смеси при разных длинах волн и к сравнительно простым расчетам [28, 29].

Методы молекулярного спектрального анализа за последние 10—20 лет получили большое развитие: создана спектральная аппаратура, позволяющая работать в различных областях спектра и использовать самые разнообразные методы молекулярного анализа [30, 31].

Развитие методов молекулярной спектроскопии очень важно потому, что они являются важнейшим дополнительным методом молекулярного структурного анализа. Химические методы позволяют устанавливать только относительное расположение атомов в молекуле. Методы молекулярной спектроскопии дают возможность определять абсолютные размеры молекул, длины связей и углов между ними. Этими методами были установлены точные формы молекул воды, угольной кислоты, бензола, аммиака, метана, этана и многих других веществ.

Молекулярная спектроскопия дает возможность определить также силы, действующие между атомами при их отклонении от положения равновесия, частоты и форму колебательного процесса.

Среди упомянутых методов для анализа строительных материалов на основе полимеров и строительных материалов неорганического состава наиболее перспективным может быть анализ по спектрам поглощения в инфракрасной области спектра. Поэтому в дальнейшем описываются аппаратура и техника эксперимента, применяющиеся при этом методе анализа.

7.3.2 Аппаратура и техника метода

В последние годы наша отечественная промышленность начала выпускать такие сложные приборы, как инфракрасный спектрофотометр ИКС-14 и инфракрасный спектрометр ИКС-12. Благодаря этому методы молекулярного анализа в инфракрасной области спектра получили более широкое развитие.

Приборы ИКС-14 и ИКС-12 позволяют быстро и достаточно точно регистрировать спектры поглощения в области от 0,75 до 25 мк. Приборы снабжены набором призм из стекла Ф-1, LiF, NaCl и KBr, обеспечивающих работу в этой области спектра. Источником излучения служит раскаленный силиконовый стержень (глобар).

Спектрофотометр ИКС-14 регистрирует спектры поглощения различных веществ непосредственно в процентах пропускания. Работу можно проводить по двухлучевой и по однолучевой схемам. Регистрация спектра производится пером на бумажной ленте. Спектр может быть

записан как в шкале длин волн, так и в шкале волновых чисел. Воспроизводимость записи спектров составляет $\pm 1\%$.

Инфракрасный спектрометр ИКС-12 является усовершенствованным (вариантом ранее выпускавшегося прибора ИКС-11. Работает он по однолучевой схеме.

Техника метода

Анализ по спектрам поглощения (абсорбционный анализ) основан на способности веществ поглощать свет; при этом поглощение зависит от длины волны проходящего света и состава поглощающего вещества.

Согласно закону Ламберта — Беера

$$I = I_0 e^{-\alpha \lambda c d}, \quad (38)$$

где I_0 — интенсивность монохроматического пучка, проходящего через анализируемое вещество;

I — интенсивность светового пучка после поглощения;

$\alpha \lambda$ — удельный коэффициент поглощения;

c — концентрация раствора;

d — толщина слоя, через который проходит световой поток.

Закон поглощения можно выразить через пропускаемость T и оптическую плотность D

$$T = \frac{I}{I_0}; D = -\lg T = \lg \frac{I_0}{I} = 0,43 \alpha \lambda c d = \alpha'_{\lambda} c d, \quad (39)$$

где $\alpha'_{\lambda} = 0,43 \alpha \lambda$ — коэффициент поглощения.

Оптическая плотность имеет линейную зависимость от концентрации и толщины слоя анализируемого вещества. Этой величиной часто пользуются при проведении анализов.

При производстве качественного анализа строят кривые поглощения, которые графически выражают зависимость величины коэффициента поглощения от длины волны. По атласам находят кривые поглощения известного вещества, совпадающие с полученной кривой. При анализе смеси один неизвестный компонент можно определить, если известны кривые поглощения остальных компонентов. При работе с растворами в случае построения кривой поглощения вещества из кривой, соответствующей раствору, необходимо вычесть кривую поглощения растворителя.

Двухлучевые приборы типа ИКС-14 дают непосредственно кривую пропускания, выраженную в процентах.

При работе с однолучевыми приборами пропускание $T(\lambda)$ определяется отношением ординат двух кривых, полученных последовательно, с исследуемым образцом и без образца

$$T(\lambda) = \frac{i_T(\lambda)}{i_0(\lambda)}, \quad (40)$$

При количественном анализе концентрация определяемого компонента вычисляется по формуле $T = \frac{D}{\alpha'_\lambda d}$, для чего необходимо знать оптическую плотность D , толщину слоя d и удельный коэффициент поглощения α'_λ при данной длине волны λ .

При анализе органических веществ изучают спектры поглощения растворов вещества в различных растворителях, которые помещают в специальные кюветы, устанавливаемые перед входной щелью прибора. Пленки чаще всего наклеиваются на прозрачную пластинку, изготовленную из того же материала, что и призма. При работе с призмой из каменной соли для укрепления пленок изготавливают прозрачные, тщательно отполированные пластинки из той же соли.

При анализе неорганических веществ получил распространение метод прессования таблеток. Тонкоизмельченное вещество тщательно перемешивают в смесителе с порошком бромистого калия (хорошо высушенного в сушильном шкафу). Таблетки из полученной смеси прессуют в вакуумных пресс-формах под давлением не менее 6 т/см^2 . Размер частиц не должен превышать 5 мк . Полученные прозрачные таблетки устанавливают перед щелью прибора.

Методы молекулярного спектрального анализа могут приобрести большое значение при исследовании строительных материалов, особенно материалов на основе полимеров, для которых по существу нет еще достаточно надежных методов исследования.

Молекулярный спектральный анализ позволяет следить за ходом химического превращения тех или иных веществ: окислением целлюлозы, крекингом нефти, полимеризацией и т. д.

В последние годы появился ряд работ по применению инфракрасной спектроскопии для исследования старения тех или иных органических веществ. Среди них работы по применению этого метода для изучения термостарения поливинилхлорида, фото- и термостарения ацеталей поливинилового спирта, структурных изменений фторопластов, подвергнутых старению, и другие работы по анализу высокомолекулярных соединений [31].

На основании результатов этих работ можно предположить, что молекулярный спектральный анализ по инфракрасным спектрам поглощения сможет стать тем методом, который не только позволит проследить за ходом старения полимерных материалов, но и даст возможность определить долговечность материалов, что существенно для тех, кто работает над созданием новых строительных материалов.

Наряду с исследованием высокомолекулярных полимерных материалов, методы молекулярной спектроскопии могут помочь выяснить

и некоторые структурные особенности неорганических соединений, встречающихся среди шлаковых материалов, и многие другие вопросы.

Контрольные вопросы

1. Виды спектрального анализа?
2. На чем основан эмиссионный спектральный анализ для исследования строительных материалов?
3. На чем основан качественный анализ силикатных материалов?
4. Какие операции необходимо выполнить для проведения спектрального анализа?
5. На сколько групп делятся регистрирующие приборы?
6. Где применяется прибор ИСП-28?
7. Для чего служит спектрограмма?
8. На чем основан метод анализа по фотометрии пламени, или пламенная фотометрия?
9. Какие измерительные приборы используют для регистрации потоков?
10. Закон Ламберта-Бера

Глава 8. Методы химического анализа

В настоящей главе описаны методы химического анализа строительных материалов, не нашедшие еще достаточно широкого освещения в литературе, но необходимые для комплексного физико-химического исследования этих материалов.

8.1 Ускоренный метод определения двуокиси кремния

Классический метод определения двуокиси кремния с двукратным выделением ее из солянокислого раствора выпариванием раствора досуха и высушиванием сухого остатка требует большой затраты времени. Способ определения SiO_2 с применением желатина значительно быстрее и дает не меньшую точность [1,2, 3]. Этот метод применим к материалам как с высоким, так и с малым содержанием SiO_2 (силикаты, алюмосиликаты, пуццолановые цементы и др.).

8.1.1 Основы метода

После разложения щелочного сплава кремневую кислоту выделяют в осадок соляной кислотой с применением желатина, способствующего коагуляции золя SiO_2 . Большое значение при этом имеет соблюдение температурных условий в момент прибавления желатина ($60\text{—}70^\circ\text{C}$). Преимущество метода заключается в том, что выделение SiO_2 производится однократно, и нет необходимости в выпаривании остатка досуха. Кроме того, SiO_2 , определенная ускоренным методом с применением желатина, меньше загрязняется примесями. Количество SiO_2 , прошедшее в раствор, тоже не превышает количества ее при применении метода выпаривания.

8.1.2 Выполнение определения

Навеску исследуемого материала $0,5\text{—}1$ г сплавляют в платиновом тигле с шестикратным количеством безводного углекислого натрия. Сплав после охлаждения переносят в фарфоровую чашку (диаметром 12 см) и, прикрыв ее часовым стеклом, приливают $15\text{—}20$ мл HCl (уд. вес 1,19). Тигель обмывают возможно малыми порциями горячей дистиллированной воды, а затем разбавленной HCl (1:1) для растворения остатков сплава на стенках и на дне тигля, и содержимое тигля присоединяют к основному раствору.

Чашку помещают на водяную баню и нагревают до полного разложения сплава, последний для ускорения разложения следует периодически раздавливать под стеклом стеклянным пестиком.

По окончании растворения сплава стекло над чашкой обмывают горячей дистиллированной водой и открытую чашку ставят на горячую водяную баню для выпаривания раствора.

Раствор с частично выделившейся кремнекислотой выпаривают до образования влажных солей (но не досуха). В случае выпаривания до сухого состояния его следует смочить HCl, а избыток ее удалить выпариванием. К солям, образовавшимся в чашке, приливают 20—25 мл HCl (уд. вес 1,19), раствор размешивают, несколько охлаждают, приливают 5—10 мл свежеприготовленного 1%-ного раствора желатина, тщательно перемешивают содержимое чашки стеклянной палочкой в течение 2—3 мин. и ставят на некипящую баню на 5—10 мин. Затем приливают в чашку 20—25 мл горячей дистиллированной воды, обмывая ею стенки чашки, перемешивают содержимое до растворения солей, дают отстояться осадку кремнекислоты и фильтруют его декантацией через фильтр средней плотности (белая лента) диаметром 11 см.

Содержимое чашки промывают горячей HCl (1:20) и тщательно переносят на фильтр. Осадок на фильтре промывают HCl (1:20) до отрицательной реакции на железо (проба с 1%-ным раствором NH₄CNS или KCNS), а затем 2—3 раза горячей водой. Промывать осадок одной водой не следует, так как это вызывает гидролиз солей железа, алюминия, титана и др., вследствие чего осадок кремнекислоты засоряется гидроокисями этих металлов.



Фильтр с осадком помещают в платиновый тигель, подсушивают, медленно озоляют и прокаливают при температуре 1000—1100°C до постоянного веса. Остаток в тигле осторожно смачивают водой, приливают несколько капель H₂SO₄ (1:1) и, в зависимости от содержания SiO₂, 5—10 мл HF. При малом содержании SiO₂ следует вводить серную кислоту в большем количестве.

Тигель ставят на плитку с закрытой спиралью и выпаривают, не доводя до кипения. По удалении H₂SO₄ тигель с остатком прокаливают при 1000—1100°C, охлаждают, взвешивают и по разности весов между первым (до отгона кремния с HF и H₂SO₄) и вторым (после отгона) вычисляют истинный вес SiO₂.

Остаток в тигле сплавляют с небольшим количеством соды или пиросульфата калия, затем растворяют в небольшом объеме воды, подкисленной HCl, и присоединяют к фильтрату.

В фильтрат прибавляют 10 мл концентрированной HCl или HNO₃ и кипятят для разрушения желатина, а далее используют его для определения в нем R₂O₃, CaO, MgO.

Определение кремневой кислоты можно производить и в стакане емкостью 250—300 мл [1]. В этом случае при обработке желатином стакан

погружают в баню, нагретую до 70—80°C, причем уровень жидкости в стакане должен быть немного ниже уровня воды в бане.

8.2 Определение гидроокисей элементов группы полоторных окислов при высоком содержании марганца и выделение марганца перед осаждением кальция и магния

При высоком содержании марганца в исследуемом материале (15—20%) большую трудность представляет отделение марганца от $R(OH)_3$, а также выделение его перед осаждением кальция и магния. Осаждение марганца вместе с $R(OH)_3$ не может быть рекомендовано, так как прокаленная окись марганца имеет неопределенный состав, соответствующий примерно Mn_3O_4 .

Полученный осадок гидроокисей элементов группы полоторных окислов можно растворить в HCl и переосадить пиридином, отделяя при этом марганец, но при проведении массовых анализов этот метод неудобен, так как он связан с непрерывной работой под тягой.

Описываемый ниже метод, применяемый в аналитической лаборатории Института металлургии им. Байкова, несколько видоизменен по сравнению с разработанным В. И. Лисицыным и Р. Г. Лебовой [4].

8.2.1 Основы метода

В растворе после определения кремневой кислоты дважды осаждают аммиаком гидроокиси элементов группы полоторных окислов в присутствии аммонийных солей (2—3 г NH_4Cl на каждые 100 мл раствора).

В фильтрате после осаждения $R(OH)_3$ выделяют марганец в аммиачной среде бромом или персульфатом аммония (при значительном содержании в пробе кальция персульфат неудобен, так как вызывает его осаждение). После отделения марганца в фильтрате определяют кальций и магний.

Осадок $R(OH)_3$ растворяют в HCl и трижды переосаждают его аммиаком в присутствии большого количества аммонийных солей. Эта операция способствует очистке осадка от частично соосадившегося с ним марганца.

8.2.2 Выполнение определения

Осаждение гидроокисей элементов группы полоторных окислов аммиаком (без марганца). Из фильтрата после определения двуокиси кремния берут аликвотную часть в химический стакан емкостью 300—400 мл, прибавляют 2—3 г NH_4Cl и, доводя раствор до кипения, осаждают аммиаком по метиловому красному $R(OH)_3$. Необходимо избегать избытка

аммиака, так как это условие важно для количественного осаждения алюминия и отделения марганца.

Осадку гидроокисей дают отстояться в течение нескольких минут и раствор фильтруют горячим через безвольный фильтр (диаметр 11—12 см) с белой лентой.

Промыв осадок на фильтре 3—4 раза горячим 2%-ным нейтральным раствором NH_4NO_3 , смывают его с фильтра в стакан, в котором производилось осаждение, растворяют в HCl (1:3), фильтр промывают горячим раствором той же кислоты, затем горячей водой для растворения оставшихся на нем частиц осадка.

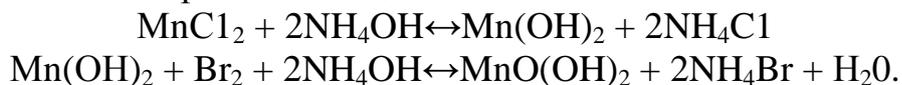
К раствору прибавляют избыток соляной кислоты (около 5 мл концентрированной HCl), разбавляют раствор дистиллированной водой до 200—300 мл, нейтрализуют на холоду аммиаком, нагревают до кипения и осаждают гидроокиси, как и в первый раз.

После отстаивания осадок гидроокисей фильтруют через тот же фильтр и промывают горячим 2%-ным нейтральным раствором NH_4NO_3 до отрицательной реакции на хлор-ион (проба с AgNO_3 , подкисленным HNO_3).

Отделение гидроокисей элементов группы полуторных окислов от соосадившегося с ними марганца. Осадок $\text{R}(\text{OH})_3$ смывают в стакан, в котором проводилось двукратное осаждение, растворяют в 25—30 мл HCl (1:3), прибавляют 40 мл 30%-ного раствора MnCl_2 . Полученный раствор нагревают до кипения и аммиаком по метиловому красному производят осаждение $\text{R}(\text{OH})_3$. Осадок отфильтровывают, промывают несколько раз горячим 2%-ным раствором (нейтральным) NH_4NO_3 . Производят переосаждение в том же стакане, растворяя осадок в HCl (1:3) и промывая фильтр горячим раствором той же кислоты, а затем горячей водой. При втором осаждении к фильтрату прибавляют 15—20 мл 30%-ного раствора MnCl_2 , доводят до кипения и осаждают $\text{R}(\text{OH})_3$, как и в первый раз, осадок отфильтровывают через тот же фильтр, промывают его несколько раз горячим 2%-ным раствором NH_4NO_3 (нейтральным). Для полного отделения марганца от гидроокисей алюминия, железа и др. следует еще раз произвести осаждение, прибавляя 15 — 20 мл 30%-ного раствора MnCl_2 . Осадок отфильтровывают, переносят полностью на фильтр, промывают горячим 2%-ным раствором NH_4NO_3 (нейтральным) до отрицательной реакции на хлор-ион (проба с AgNO_3 , подкисленным HNO_3). Фильтр с осадком $\text{R}(\text{OH})_3$ помещают во взвешенный платиновый тигель и прокаливают до постоянного веса. Фильтрат после троекратного осаждения $\text{R}(\text{OH})_3$ выбрасывают.

Отделение марганца от кальция и магния посредством брома и аммиака. Фильтрат после двукратного осаждения гидроокисей полуторных, содержащий минимальное количество аммонийных солей, доводят до объема 100—150 мл, нагревают до 70°C, приливают 30—40 мл

бромной воды, а затем аммиак до слабощелочной реакции [3]. Раствор нагревают до полного обесцвечивания (удаления брома), следя за тем, чтобы среда была все время слабощелочной.



Бром окисляет аммиак и аммонийные соли ($2\text{NH}_3 + 3\text{Br}_2 = 6\text{HBr} + \text{N}_2$), поэтому для нормального осаждения марганца следует сохранять слабощелочную среду.

При высоком содержании марганца приходится добавлять бромную воду. Выделившийся осадок $\text{MnO}(\text{OH})_2$ быстро отфильтровывают через фильтр (диаметром 11—12 см) с белой лентой, промывают 3—4 раза горячим 2%-ным раствором NH_4Cl (нейтральным). Фильтрат испытывают на полноту осаждения марганца.

Осадок переосаждают; для этого смывают его с фильтра горячей водой в стакан, в котором производилось осаждение, и растворяют в соляной кислоте. Фильтр промывают горячей HCl (1:3) с 2—3 каплями H_2O_2 (для растворения перекиси марганца), а затем горячей водой. Раствор кипятят для разрушения H_2O_2 , нейтрализуют аммиаком и осаждают марганцем в тех же условиях, как и в первый раз.

Осадок $\text{MnO}(\text{OH})_2$ отбрасывают, а фильтраты после двух осаждений соединяют, подпаривают до объема 200—250 мл и определяют кальций и магний.

Вышеописанный метод может быть рекомендован при анализе шлаков с высоким содержанием марганца.

8.3. Определение фосфора колориметрическим методом

При высоком содержании фосфора в исследуемом материале (апатиты, фосфориты и нефелиновые породы) применяют объемные и весовые методы определения, при небольшом содержании (торфяная зола, изверженные и метаморфические горные породы) очень удобен колориметрический метод.

8.3.1 Основы метода

Колориметрический метод определения фосфора основан на образовании фосфорнованадиевомолибденового комплексного соединения, окрашенного в желтый цвет, в азотнокислой среде определенной концентрации [2, 5, 6]. Мешают определению Cr , Cu , NO , H_2SO_4 . Содержание Ni и CO допускается до 10 мг, W , V , Ti — до 20 мг, As — до 5 мг в 100 мл объема.

Si , Mn , Bi , Mo , Pb , Zn в количествах, превышающих содержание фосфора, на точность определения не влияют [5]. Прибавление молибденовокислого и ванадиевокислого аммония в смеси (а не отдельно)

позволяет производить определение фосфора в присутствии значительных количеств кремневой кислоты. Отрицательное влияние последней начинает проявлять себя увеличением интенсивности окраски спустя значительный промежуток времени после приготовления раствора для колориметрирования [6]. Азотная кислота, применяемая для приготовления реактивов и растворов, необходимых при колориметрировании, не должна содержать окислов азота.

Определение фосфора можно производить в ходе анализа и из отдельной навески двумя способами: а) разлагая материал соляной кислотой до образования влажных солей, а затем, после отделения кремневой кислоты, переводя фильтрат в азотнокислую среду и выпаривая его с HNO_3 до густой консистенции; б) сплавляя навеску с содой и выделяя SiO_2 в азотнокислой среде.

8.3.2 Выполнение определения

При определении применяются следующие реактивы.

1. Азотная кислота уд. веса 1,4, не содержащая окислов азота.
2. Стандартный раствор, который готовят из химически чистой соли KH_2PO_4 . Навеску 0,438 г растворяют в 1 л дистиллированной воды. 1 мл раствора содержит 0,0001 г Р или 0,00023 г P_2O_5 .

3. Реактивная жидкость, состоящая из молибдата-ванадата аммония:

а) 10 г молибденовокислого аммония $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ растворяемого в 100 мл дистиллированной воды; раствор нагревают до 50—60°C, к жидкости прибавляют постепенно 2 мл HNO_3 (уд.вес 1,4), если требуется, то отфильтровывают;

б) 0,3 г ванадиевокислого аммония NH_4VO_3 , растворяемого в 50 мл дистиллированной воды; раствор нагревают до 50 — 60°C, охлаждают и прибавляют 50 мл HNO_3 (1:3).

Растворы а и б смешивают и добавляют 15 мл концентрированной HNO_3 . Реактив сохраняется продолжительное время при хранении в склянке из темного стекла.

Фильтрат после определения кремневой кислоты (25 мл) помещают в стакан емкостью 150 мл, прибавляют 10 мл концентрированной HNO_3 и выпаривают на плитке с закрытой спиралью до исчезновения окислов азота (бурые пары). Такая обработка проводится не менее 3—4 раз (в дальнейшем прибавляют по 5 мл HNO_3). Затем раствор упаривают до 25 мл и переводят в мерную колбу на 50 мл, прибавляют 8 мл реактивной смеси, доводят до метки, перемешивают и через 15 мин. колориметрируют.

Для сравнения окрасок может служить шкала типовых растворов фосфора в количестве 0,1—0,3 мг, содержащихся в таких же мерных колбах емкостью 50 мл.

В колбочку емкостью 50 мл прибавляют 1—3 мл стандартного раствора с интервалом 0,2 мл, содержащего 0,1 мг фосфора в 1 мл.

Реактивы прибавляют в следующем порядке: 2,5 мл концентрированной HNO_3 , 30 мл воды, 8 мл реактивной смеси, объем доводят до метки и содержимое перемешивают. Шкала устойчива в течение 5—6 дней.

Сравнение окрасок можно производить также в колориметре Дюбоска или на фотоколориметре ФЭК-М.

8.4 Ускоренный метод определения окисей калия и натрия

Наиболее распространенными методами определения щелочных металлов являются методы Смита (спекание навески со смесью NH_4Cl и CaCO_3) и метод Берцелиуса (разложение пробы при нагревании с HF и H_2SO_4). Оба эти метода довольно трудоемки.

Ускоренный метод определения щелочных металлов разложением фтористоводородной кислотой, предложенный А. К. Бабко, по скорости превосходит вышеуказанные и применим к обычным силикатным горным породам, алюмосиликатам и магнезиальным силикатам.

Применение его несколько ограничено, так как не все силикатные минералы растворимы в одной плавиковой кислоте [1, 2, 3].

8.4.1 Основы метода

Исследуемый материал разлагают плавиковой кислотой, выпаривая ее досуха. Образовавшиеся соли обрабатывают раствором $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

Щелочные металлы извлекаются из осадки и переходят в раствор. Кальций удаляют из раствора осаждением углекислым аммонием. Щелочные металлы определяют в виде сульфатов или хлоридов.

Успех определения зависит от полноты извлечения щелочных металлов из осадка при обработке его гидроокисью кальция. Поэтому следует применять свежeproкаленную окись кальция и производить частое перемешивание раствора при нагревании его на кипящей бане.

8.4.2 Выполнение определения

Навеску 0,5 г тонкоизмельченной пробы помещают в платиновую чашку емкостью 75—100 мл, смачивают дистиллированной водой, приливают 5—10 мл 40% HF и разлагают на электроплитке, начиная со слабого нагрева. Во время упаривания содержимое чашки следует помешивать платиновым шпателем.

Упарив HF почти досуха, добавляют еще 5 мл и выпаривают досуха. По окончании разложения в чашке не должно ощущаться неразложившихся частиц. Остаток в чашке обрабатывают горячей дистиллированной водой в количестве 50 мл, прибавляют 2—3 капли фенолфталеина и осторожно, небольшими порциями при перемешивании прибавляют свежeproкаленную CaO до появления розовой окраски

индикатора. Окраска появляется постепенно, поэтому не следует спешить с прибавлением новых порций СаО.

Затем добавляют еще 0,4—0,5 г СаО. Общий расход ее обычно равен 1—1,2 г.

Покрыв чашку часовым стеклом, помещают ее на кипящую водяную баню на 2 часа, периодически, возможно чаще, перемешивая содержимое чашки платиновым шпателем. Убыль жидкости в чашке следует пополнять горячей дистиллированной водой до первоначального объема. Сняв чашку с бани, добавляют немного фильтробумажной массы, тщательно перемешивают ее и фильтруют через фильтр с белой лентой, возвращая первые мутные порции фильтрата обратно на фильтр. Осадок на фильтре промывают 6—8 раз горячим разбавленным раствором Са(ОН)₂ (0,25 г СаО на 500 мл воды). Если в фильтрате образуется муть, то на это не следует обращать внимания. Фильтрат собирают в фарфоровую чашку емкостью 250—300 мл, а фильтр с осадком выбрасывают.

Дальнейшее определение можно производить по одному из следующих способов.

1. К фильтрату в чашке приливают 3—5 мл насыщенного на холоду раствора углекислого аммония для выделения кальция, и жидкость упаривают на водяной бане. Затем чашку с остатком подсушивают на электроплитке с умеренным нагревом в течение 15—20 мин. В чашку приливают немного холодной дистиллированной воды, предварительно прокипяченной для удаления углекислого газа, омывают стенки ее и фильтруют через плотный фильтр диаметром 7—9 см с синей лентой или два фильтра с белой лентой, собирая фильтрат в платиновую чашку. Осадок на фильтре промывают 5—6 раз холодной водой, не содержащей СО₂. К раствору в платиновой чашке приливают 8—10 капель Н₂SO₄ (1:1) для перевода щелочных металлов из карбонатов в сульфаты. Прикрыв чашку часовым стеклом, ее помещают на кипящую водяную баню до прекращения выделения пузырьков СО₂. Затем стекло снимают, обмывают его водой и жидкость упаривают до небольшого объема, после чего чашку помещают на электроплитку умеренного нагрева и нагревают до удаления избытка серной кислоты.

После этого чашку с содержащимися в ней сульфатами щелочных металлов слегка прокаливают на пламени горелки или в муфельной печи при небольшом нагреве. Затем в чашку следует положить кусочек углекислого аммония и снова прокалить, переводя пиросульфаты в средние соли. Чашку охлаждают в эксикаторе и взвешивают. Обработку солей в чашке углекислым аммонием производят до получения постоянного веса.

Сульфаты щелочных металлов растворяют в дистиллированной воде, при наличии нерастворимого остатка отфильтровывают его, промывают

холодной водой, помещают в ту же платиновую чашку, озоляют, прокаливают и взвешивают.

Разница в весе чашки с прокаленными солями и чашки с нерастворимым остатком представляет сумму сульфатов щелочных металлов.

Параллельно с анализом материала необходимо вести холостую пробу со всеми применяемыми реактивами.

При малом содержании щелочей в исследуемом материале можно пересчитывать сумму щелочей с сульфатов на окиси, применяя средний коэффициент перевода

$$\%K_2O + Na_2O = \frac{(A - B - V) \cdot 0,4884 \cdot 100}{H},$$

где А — вес чашки с сульфатами щелочных металлов в г;

В — вес чашки с нерастворимым остатком (если он был) в г;

В — вес сульфатов щелочных металлов в глухом опыте в г;

0,4884 — средний коэффициент пересчета сульфатов щелочных металлов на окиси;

Н — навеска в г.

2.К фильтрату приливают 5 мл насыщенного на холоду раствора углекислого аммония, смесь кипятят в течение 5 мин. при постоянном помешивании.

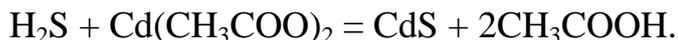
Осадок $CaCO_3$ отфильтровывают, промывают горячей водой, собирая фильтрат в платиновую чашку. Содержимое чашки выпаривают досуха и, нагревая, удаляют аммонийные соли.

Остаток растворяют в минимальном количестве горячей воды, приливают 0,5—1 мл 4%-ного раствора $(NH_4)_2C_2O_4$ и оставляют на 1 час в теплом месте. Затем осадок отфильтровывают в платиновую чашку через маленький плотный фильтр (синяя лента) и промывают горячей водой. Фильтрат выпаривают досуха и осторожно нагревают для удаления аммонийных солей. Остаток растворяют в горячей воде и фильтруют во взвешенную платиновую чашку. К полученному фильтрату прибавляют несколько капель H_2SO_4 (1:1) и далее проводят те же операции, что и в первом варианте.

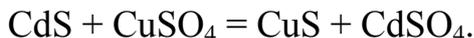
8.5 Определение сульфидной серы в шлаках, шлаковых бетонах и шлаковых цементах

Определение сульфидной серы многие авторы рекомендуют производить в специальном приборе [2, 3, 7, 8, 9].

Метод основан на разложении сульфида кипячением с соляной кислотой в токе углекислого газа. Выделяющийся сероводород улавливается ацетатом кадмия с образованием CdS

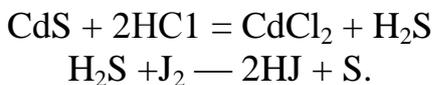


Сернистый кадмий не может быть определен прокаливанием вследствие летучести образующихся соединений при нагревании, поэтому его переводят в сульфид меди, обрабатывая раствором медного купороса, подкисленного серной кислотой

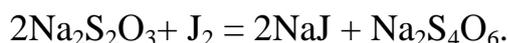


Осадок CuS отфильтровывают и прокаливают.

Сернистый кадмий можно растворить в соляной кислоте, а выделившийся при этом сероводород окисляют титрованным раствором йода



Избыток йода оттитровывают раствором тиосульфата



По количеству вступившего в реакцию йода вычисляют содержание сульфидной серы.

По другому варианту сероводород, выделяющийся при разложении материала соляной кислотой, улавливают титрованным раствором йода, избыток которого оттитровывают раствором тиосульфата.

Обычно к соляной кислоте прибавляют двуххлористое олово для предотвращения окисления сероводорода окисью железа, присутствующей в пробе.



Вышеописанный метод дает хорошие результаты, но при проведении массовых анализов не вполне удобен из-за длительности проводимых операций.

Ускоренное йодометрическое определение сульфидной серы употребляется в том случае, когда не требуется особой точности при проведении анализа.

Этот метод заключается в том, что навеску исследуемого материала помещают в сухую коническую колбу, приливают титрованный раствор йода, затем быстро вливают соляную кислоту и, плотно закрыв колбу каучуковой пробкой, встряхивают в течение 3 мин. После этого избыток йода оттитровывают раствором тиосульфата.

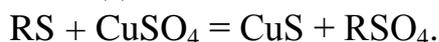
Этот метод дает несколько завышенные результаты при наличии в исследуемом материале закисных соединений.

И. Т. Паляничка и Т. А. Кованько [10] предложили описываемый ниже простой, удобный для проведения массовых анализов метод.

8.5.1 Основы метода

Метод основан на способности медных солей связывать серу сульфидов в кислой среде.

Растворение материала следует производить в разбавленной H_2SO_4 в присутствии $CuSO_4$; выделяющийся сернистый водород количественно связывается в виде сернистой меди



Далее сернистую медь нагревают с 10%-ным раствором $FeCl_3$ в кислой среде и переводят ее в $SiCl_3$ с выделением серы.

При этом соответствующее количество хлорного железа переходит в хлористое железо по уравнению



Образовавшуюся соль закиси железа оттитровывают раствором перманганата калия.

Каждым двум молекулам восстановленного железа соответствует одна молекула серы.

8.5.2 Выполнение определения

1 г исследуемого материала помещают в стакан емкостью 200 мл, приливают 10 мл 10%-ного раствора $CuSO_4$ и тщательно перемешивают. Затем приливают 100 мл H_2SO_4 (40 мл крепкой H_2SO_4 в 1 л воды), стакан закрывают часовым стеклом и кипятят на электрической плитке с закрытой спиралью в течение 30—45 мин.

После этого осадок отфильтровывают через неплотный фильтр и промывают горячей дистиллированной водой.

Осадок тщательно смывают в коническую колбу емкостью 250 мл, приливают 20 мл 10%-ного раствора $FeCl_3$, подкисленной соляной кислотой, прибавляют 10 мл хлороформа, который, растворяя выделяющуюся серу, ускоряет и облегчает процесс перевода в раствор сернистой меди.

Содержимое колбы доводят до кипения на плитке слабого нагрева. Для уменьшения испарения в колбу вставляют воронку.

Кипячение длится 15—20 мин. до полного растворения осадка CuS .

После растворения CuS нагревание продолжают еще несколько минут, затем колбу с содержащимся в ней раствором охлаждают, приливают 10 мл смеси Рейнгардта, разбавляют водой до 200 мл и титруют 0,1 н раствором $KMnO_4$ до слабого розового окрашивания.

Необходимо следить за тем, чтобы при кипячении с раствором FeCl_3 не выпадал осадок основной соли железа, что может произойти при недостаточно кислой среде.

Несоблюдение этих условий иногда приводит к завышению содержания серы.

Необходимо установить поправку на окисляемость употребляемого раствора FeCl_3 , для этого в колбу отбирают пипеткой 20 мл 10%-ного раствора FeCl_3 , прибавляют 10 мл смеси Рейнгардта, разбавляют водой до 200 мл и титруют 0,1 н раствором KMnO_4 .

Содержание сульфидной серы вычисляют по формуле:

$$\%S = \frac{(A - B) \cdot 0,0016036 \cdot 100}{H},$$

где А—количество миллилитров 0,1 н раствора KMnO_4 , пошедшего на титрование исследуемой пробы;

В — поправка, равная количеству миллилитров 0,1 н раствора KMnO_4 , пошедшего на титрование 20 мл FeCl_3 ;

Н — навеска исследуемого материала в г;

0,0016036 — количество граммов серы, отвечающее 1 мл KMnO_4 0,1 н.

8.6 Определение свободной окиси магния

Для определения свободной окиси магния в цементах существует метод, предложенный Боггом и Тейлором и заключающийся в том, что исследуемый материал обрабатывают азотнокислым аммонием в абсолютном спирте и глицерине и в дальнейшем обычными аналитическими методами определяют перешедшую в раствор MgO .

Окись магния в растворе NH_4NO_3 образует двойную соль



Водные растворы в данном случае неприменимы, так как в них происходит частичное растворение окиси магния, входящей в состав клинкерной стекловидной фазы.

После 5 час обработки материала с указанной смесью осадок отфильтровывают и промывают горячим абсолютным спиртом. Фильтрат нагревают для удаления спирта, разбавляют водой, доводят до кипения, добавляют аммиак, при этом образуется гель кремнекислоты. Затем дважды осаждают окись кальция щавелевокислым аммонием, в соединенных фильтрах осаждают магний раствором кислой натриево-аммонийной соли фосфорной кислоты в аммиачной среде. Определение

заканчивают весовым методом, прокаливая полученный осадок до перехода его в пирофосфат магния.

Н. А. Торопов и П. Д. Каценеленбоген [11] предложили для определения свободной окиси магния в портландцементе метод, состоящий в обработке исследуемого материала хлористым аммонием и смесью, состоящей из 5%-ной ледяной уксусной кислоты и 95%-ного безводного метилового спирта.

Обработку производят в стакане на водяной бане, не доводя раствор до кипения. Содержимое стакана следует часто перемешивать в течение 20—30 мин. Далее осадок отфильтровывают и промывают 5—7 раз безводным метиловым или этиловым спиртом.

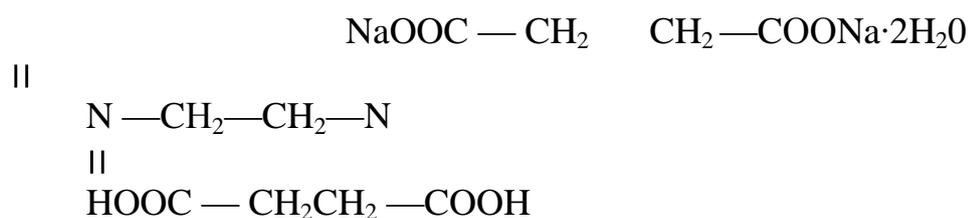
Фильтрат переносят в фарфоровую чашку, подкисляют соляной кислотой, выпаривают досуха. Осадок прокаливают до удаления аммонийных солей, обрабатывают соляной кислотой и лишь затем определяют MgO по классическому методу.

А. И. Лось предложила более быстрый метод определения свободной окиси магния в автоклавных строительных материалах [3, 12].

8.6.1 Основы метода

В первой части описываемый метод совпадает с методом, предложенным Н. А. Тороповым и П. Д. Каценеленбогеном [11], но заканчивать его А. И. Лось [12] предлагает трилонометрически.

Комплексометрическое определение CaO и MgO основано на применении трилона Б—кислой натриевой соли этилендиамина-тетрауксусной кислоты.



(или сокращенно Na₂H₂T).

Кальций и магний образуют с некоторыми специфическими индикаторами в щелочной среде окрашенные малостойкие комплексы.

Трилон Б извлекает полностью в конце титрования ноны Mg²⁺ и Ca²⁺ из их соединения с индикаторами, в результате чего происходит изменение окраски раствора.

Например, при титровании иона кальция в присутствии индикатора мурексида имеет место следующая реакция [13]:



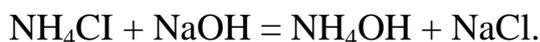
где через H_2T^{2-} обозначен анион трилона Б.

Кальций титруют трилоном Б в присутствии индикатора мурексила, причем окраска изменяется от розовой до фиолетовой.

Сумму кальция и магния титруют трилоном Б в присутствии индикатора хромоген-черного ЕТ-ОО или кислотного хром-темно-синего до перехода окраски от красной в синюю или сине-зеленую.

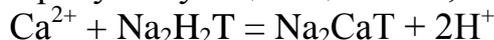
Большое значение имеет соблюдение необходимой среды. При определении СаО рН раствора должен быть равен 11,6—12, что достигается прибавлением едкой щелочи (NaOH).

Присутствие большого количества аммонийных солей оказывает вредное влияние на установление эквивалентной точки титрования, поэтому, создавая сильно щелочную среду, вызывают перевод NH_4Cl в NH_4OH



С появлением в растворе избытка гидроксильных ионов рН достигает требуемой величины, обеспечивающей отчетливое изменение окраски в конечной точке титрования.

При титровании трилоном Б происходит образование ионов водорода, которые нейтрализуются присутствующей щелочью,



Определение суммы кальция и магния должно проходить в щелочной (аммиачной) среде при рН 9—10, создаваемой хлоридно-аммиачным буферным раствором.

В присутствии большого количества аммонийных солей чувствительность индикатора хромоген-черного ЕТ-ОО несколько понижается. В этом случае вместо буферного раствора, содержащего хлорид аммония, следует прибавлять лишь аммиак (5—10 мл).

Содержание магния определяется по разности между вторым и первым титрованием.

Если в состав исследуемого вещества СаО не входит, то определение MgO производится титрованием с индикатором кислотным хром-темно-синим.

8.6.2Выполнение определения

При определении применяют следующие реактивы.

1. 0,1 н раствор трилона Б; 18,6 г трилона Б растворяют в небольшом количестве дистиллированной воды (300—400 мл), слегка нагревают, отфильтровывают, переносят в колбу на 1 л, доводят до метки и перемешивают.

Титр трилона Б устанавливают по $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ или по металлическому цинку.

2. Стандартный раствор ZnCl_2 ; 3—4 г химически чистого, металлического цинка помещают в коническую колбу, емкостью 500 мл, закрывают горлышко колбы воронкой, приливают 20—30 мл HCl (1:1) и слегка нагревают. Раствор переводят в мерную колбу, доводят дистиллированной водой до метки и перемешивают.

Титр раствора ZnCl_2 рассчитывают по навеске цинка. 1 мг цинка соответствует 0,858 мг CaO и 0,617 мг MgO . Соотношение между раствором ZnCl_2 и трилоном Б устанавливают титрованием в присутствии индикатора хром-темно-синего.

3. Аммиачно-буферный раствор; 67,5 г NH_4Cl химически чистого растворяют в дистиллированной воде, прибавляют 570 мл 25%-ного NH_4OH и доводят до объема 1 л дистиллированной водой.

4. Раствор индикатора кислотного хром-темно-синего; навеску 0,5 г растворяют в 10 мл буферного раствора и доводят до 100 мл этиловым спиртом.

5. Индикаторная смесь мурексид; индикатор для определения кальция применяют в сухом виде (в водном растворе неустойчив) в смеси с хлоридом или сульфатом калия (натрия) в соотношении 1:200. Сохраняется в склянке из темного стекла.

6. 10%-ный раствор NaOH или KOH ; 100 г NaOH или KOH растворяют при постоянном помешивании в 500 мл дистиллированной воды (в фарфоровом стакане), затем разбавляют до 1 л. По охлаждению и отстаивании раствор переливают в склянку без доступа CO_2 .

7. 0,1 н раствор CaCl_2 (приблизительный); 10—12 г $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (химически чистый) растворяют в небольшом количестве дистиллированной воды. Если раствор окажется непрозрачным, в него приливают несколько капель HCl . Раствор переводят в мерную колбу емкостью на 1 л, доводят дистиллированной водой до метки и перемешивают.

Раствор CaCl_2 можно приготовить также из CaCO_3 ; 5 г CaCO_3 (химически чистый) растворяют в небольшом избытке HCl (1:1), которую прибавляют (небольшими порциями до прекращения выделения CO_2 , раствор кипятят для удаления CO_2 , переводят в мерную колбу на 1 л, доводят до метки и перемешивают. Соотношение раствора CaCl_2 и трилона Б устанавливают титрованием в присутствии мурексида по методу определения кальция.

8. Безводная смесь для экстрагирования свободного MgO ; 5 мл ледяной CH_3COOH смешивают с 95 мл безводного метилового спирта.

Навеску пробы 0,2—0,3 г помещают в стакан на 100 — 150 мл и прибавляют 1,5 NH_4Cl и 50 мл безводной смеси. Стакан закрывают 1

часовым стеклом и ставят на кипящую водяную баню, не доводя содержимое его до кипения.

Экстрагирование проходит в течение 30 мин. при помешивании стеклянной палочкой. По окончании экстрагирования раствор отфильтровывают и промывают пять раз безводным метиловым спиртом. К полученному фильтрату прибавляют 50 мл дистиллированной воды, 10—15 мл аммиачно-буферного растворителя, 5—7 капель индикатора хром-темно-синего и, взбалтывая содержимое колбы, титруют 0,1 н раствором трилона Б до появления синего окрашивания.

Если момент перехода окраски недостаточно ясен или раствор перетитрован, то в эту колбу прибавляют 1—2 мл раствора $ZnCl_2$ и снова титруют до появления синей окраски. Из общего количества трилона Б вычитают то количество, которое пошло на титрование раствора $ZnCl_2$. Эта величина вычисляется из соотношения между раствором $ZnCl_2$ и трилоном Б.

$$\%MgO = \frac{V \cdot 0,002016 \cdot K \cdot 100}{H}$$

где V —объем трилона Б, пошедшего на титрование в присутствии индикатора хром-темно-синего, учитывая поправку на $ZnCl_2$, в мл;

0,002016— количество MgO , соответствующее 1 мл 0,1 н раствора трилона Б, в г;

K — коэффициент нормальности трилона Б;

H — навеска в г.

Если в состав исследуемого вещества входит CaO , которая титруется вместе с MgO , то поступают следующим образом: фильтрат после экстрагирования переносят в мерную колбу на 250 мл, доводят до метки водой, хорошо перемешивают и отбирают две порции по 100 мл в две конические колбы.

В первой колбе производят титрование по вышеописанному способу, определяя сумму CaO и MgO . Во второй колбе определяют расход трилона Б, пошедшего на титрование кальция в присутствии индикатора мурексида. К 100 мл добавляют 75 мл дистиллированной воды, 8—10 мл 10%-ного раствора $NaOH$ или KOH , индикаторную смесь мурексида (на кончике шпателя) и, сильно взбалтывая, титруют содержимое колбы трилоном Б до тех пор, пока окраска раствора не изменится от розовой до фиолетовой.

Если точка перехода окраски недостаточно ясна или раствор перетитрован, то в эту колбу добавляют 1—2 мл раствора $CaCl_2$, и раствор снова дотитровывают трилоном Б.

С учетом соотношений между трилоном Б и раствором $CaCl_2$, вносят поправку на прилитое количество $CaCl_2$,

$$\%MgO = \frac{(Y - Y_1)0.002016 \cdot K \cdot 100 \cdot 2,5}{H}$$

где Y — количество трилона Б, пошедшее на титрование суммы CaO и MgO в присутствии индикатора хром-темно-синего, после внесения поправки на ZnCl₂, в мл;

Y_1 — количество трилона Б, пошедшее на титрование кальция в присутствии индикатора мурексида, после внесения поправки на CaCl₂, в мл;

0,002016 — титр трилона Б по MgO;

K — коэффициент нормальности трилона Б;

H — навеска в г;

2,5 — степень разбавления раствора.

8.7 Определение содержания несвязанного кварца

8.7.1 Основы метода

Для определения кварца в глинистом сырье, обожженных изделиях, шамоте, автоклавных силикатных изделиях и других силикатных материалах применяют фосфатный метод, заключающийся в том, что при воздействии фосфорной кислоты определенной концентрации в определенных температурных условиях все глинистые материалы нацело разлагаются, переходя в растворимое состояние.

Несвязанный кварц, находящийся в породе в виде песка, не подвергается воздействию H₃PO₄ и остается в осадке.

Кремнекислота после обработки H₃PO₄ частично задерживается в осадке, поэтому для ее выделения осадок обрабатывают 5%-ным содовым раствором [14].

8.7.2 Выполнение определения

Навеску 0,5 г исследуемого материала, предварительно высушенную при 105—110°C, помещают в платиновую чашку и приливают 25 мл H₃PO₄ уд. веса 1,8*.

Фосфорная кислота более слабой концентрации не обеспечивает разложения глинистых минералов. Чашку с навеской ставят на холодную песчаную плитку и нагревают до температуры 250—280°C, замеряемой термометром, конец которого опущен в раствор. Чашку с пробой выдерживают при достижении необходимой температуры в течение 15 мин. Затем ее охлаждают и приливают 30 мл холодной воды, перемешивая платиновым шпателем. После этого содержимое чашки переносят в стакан на 500 мл, тщательно смывая осадок со стенок чашки. Общий объем жидкости в стакане не должен превышать 300 мл.

Для завершения процесса гидролиза минералов и выщелачивания растворимых веществ стакан с находящимся в нем осадком оставляют на 12—14 час.

Фильтрование следует проводить на воронке Бюхнера при помощи вакуумного насоса через двойной фильтр (синяя лента). Осадок переносят на фильтр и промывают холодной водой 5—6 раз. По окончании промывания осадок с фильтром переносят в большую (емкостью 125 мл) платиновую чашку (можно пользоваться также фарфоровой), приливают 100 мл 5%-ного раствора Na_2CO_3 и нагревают на кипящей водяной бане, закрыв часовым стеклом, в течение 2 час.

После этого раствор отделяют декантацией, а осадок вторично подвергают обработке 100 мл 5%-ного содового раствора. Осадок полностью переносят на фильтр, промывают горячей водой, затем четыре раза 1%-ным раствором HCl и 2—3 раза кипящей водой.

Фильтр с осадком помещают в платиновый тигель, осторожно озоляют, прокаливают до постоянного веса, затем отгоняют SiO_2 с HF и H_2SO_4 и по разности весов до и после отгона определяют вес осадка, выражающего количество несвязанного кварца.

Описанный метод дает возможность отделить растворимую кремнекислоту, присутствующую в породе и образовавшуюся в результате разложения силикатов.

Контрольные вопросы

1. При помощи какого метода можно определить содержание SiO_2 ?
2. Кем был разработан метод определение гидроокисей элементов группы полуторных окислов при высоком содержании марганца и выделение марганца перед осаждением кальция и магния?
3. Какой метод используется при высоком содержании фосфора в исследуемом материале?
4. Какие реактивы применяются при определении фосфора?
5. Кем был разработан ускоренный метод определения щелочных металлов разложением фтористоводородной кислотой?
6. По какой формуле вычисляют содержание сульфидной серы?
7. Какие реактивы применяют при определении MgO ?
8. Для чего служит трилон Б?
9. По какой формуле можно вычислить сумму щелочей с сульфатов на окиси, применяя средний коэффициент перевода?
10. Какие операции необходимо выполнить для проведения ускоренного метода определения окисей калия и натрия?

Список литературы

Основная литература:

1. Рыбьев, И.А. Строительное материаловедение / И.А. Рыбьев.- М.: Высшая школа, 2005.- 701 с
2. Вернигорова, В. Н. Современные методы исследования свойств строительных материалов: учеб. пособие / В. Н. Вернигорова, Н. И. Макридин, Ю. В. Соколова. – М.: Ассоциация строит. вузов, 2006. – 240 с.
3. 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.
4. Синдо, Д. Аналитическая просвечивающая электронная микроскопия / Д. Синдо, Т. Оикава. – М.: Техносфера, 2006. – 256 с.
5. Попов, К.Н. Строительные материалы и изделия. / К.Н. Попов, М.Б. Каддо. - М.: «Высшая школа», 2011, - 367с.
6. Горшков, В. С. Вяжущие, керамика, стеклокристаллические материалы: структура и свойства: справ. пособие / В. С. Горшков, В. Г. Савельев, А. В. Абакумов. – М.: Стройиздат, 2006. – 584 с.
7. Тацки, Л. Н. Современные физико-химические методы исследования строительных материалов: учеб. пособие / Л. Н. Тацки, Э. А. Кучерова. – М.: НГАСУ, 2005. – 80 с.
8. Макарова, И. А. Оценка пористой структуры строительных материалов: метод. указания / сост. И. А. Макарова. – Братск: БрГТУ, 2005. – 28 с.

Дополнительная литература:

1. Канаев, В. К. Новая технология строительной керамики / В. К. Канаев. – М.: Стройиздат, 1990. – 264 с
2. Грушко, И.М. Испытание дорожно- строительных материалов. / И.М. Грушко, Золотарев В.А., Глущенко. - М.: Транспорт, 1985.- 200 с.
3. Зубехин, А. П. Физико-химические методы исследования тугоплавких 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.
4. 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.
5. Микульский В.Г. Строительные материалы. / В.Г. Микульский, Г.И. Горчаков, В.В. Козлов. - М.: АСВ, 2000. – 354 с.
6. ГОСТ 10178-85. Портландцемент и шлакопортландцемент. Технические условия.- М.: Изд-во стандартов, 1985. - 6 с.

7. ГОСТ 310.3-76. Цементы. Методы определения нормальной густоты, сроков схватывания и равномерности изменения объема.- М.: Изд-во стандартов, 1976. - 8 с.
8. ГОСТ 310.4-81. Цементы. Методы определения предела прочности при изгибе и сжатии.- М.: Изд-во стандартов, 1981. - 12 с.
9. ГОСТ 22245-90. Битумы нефтяные дорожные вязкие. Технические условия.- М.: Изд-во стандартов, 1990. - 9 с.
- 10.ГОСТ 11506-73. Битумы нефтяные. Метод определения температуры размягчения по кольцу и шару.- М.: Изд-во стандартов, 1973. - 4 с.
- 11.ГОСТ 8736-93. Песок для строительных работ. Технические условия.- М.: Изд-во стандартов, 1993. - 12 с.
- 12.ГОСТ 8735-88. Песок для строительных работ. Методы испытаний. - М.: Изд-во стандартов, 1978. - 22 с.