

БУДІВЕЛЬНИЙ ФАКУЛЬТЕТ

Кафедра «Будівельні матеріали, конструкції та споруди»

МЕТОДИЧНІ ВКАЗІВКИ

до лабораторної роботи

***«ФІЗИКО-ХІМІЧНІ МЕТОДИ
ДОСЛІДЖЕННЯ БУДІВЕЛЬНИХ МАТЕРІАЛІВ»***

Харків - 2012

Методичні вказівки розглянуто та рекомендовано до друку на засіданні кафедри БМКС 15 вересня 2011 р., протокол №1.

Рекомендуються для студентів спеціальності 7.06010101
– Промислове та цивільне будівництво, 7.070108 –
Залізничні споруди та колійне господарство всіх форм
навчання.

Укладачі:

проф. А.А. Пługін,
доценти Д.А. Пługін,
О.С. Борзяк

Рецензент

доц. О.В. Костиркін

МЕТОДИЧНІ ВКАЗІВКИ

до лабораторної роботи

*«ФІЗИКО-ХІМІЧНІ МЕТОДИ
ДОСЛІДЖЕННЯ БУДІВЕЛЬНИХ МАТЕРІАЛІВ»*

Відповідальний за випуск Борзяк О.С.

Редактор Решетилова В.В.

Підписано до друку 25.11.11 р.

Формат паперу 60x84 1/16. Папір писальний.

Умовн.-друк.арк. 1,25. Тираж 50. Замовлення №

Видавець та виготовлювач Українська державна академія залізничного транспорту,
61050, Харків-50, майдан Фейєрбаха, 7.
Свідоцтво суб'єкта видавничої справи ДК № 2874 від 12.06.2007 р.

**УКРАЇНСЬКА ДЕРЖАВНА АКАДЕМІЯ ЗАЛІЗНИЧНОГО
ТРАНСПОРТУ**

Кафедра „Будівельні матеріали, конструкції та споруди”

МЕТОДИЧНІ ВКАЗІВКИ

до лабораторної роботи
„ФІЗИКО-ХІМІЧНІ МЕТОДИ
ДОСЛІДЖЕННЯ БУДІВЕЛЬНИХ МАТЕРІАЛІВ”

Харків – 2012

Методичні вказівки розглянуто та рекомендовано до друку на засіданні кафедри БМКС 15 вересня 2011 р., протокол №1.

Рекомендуються для студентів спеціальності 7.06010101 – Промислове та цивільне будівництво, 7.070108 – Залізничні споруди та колійне господарство всіх форм навчання.

Укладачі:

проф. А.А. Пługін,
доц. Д.А. Пługін,
к.т.н. О.С. Борзяк

Рецензент

доц. О.В. Костиркін

ЗМІСТ

Вступ	5
.	
1 Вибір методів дослідження	8
.	
2 Методи дослідження структурних особливостей (будови) матеріалів	8
2.1 Метод оптичної (світлової) мікроскопії	9
2.1.1 Оптичний мікроскоп, принцип дії	10
2.1.2 Підготовка проб і методик дослідження	11
2.1.3 Приклади використання методу	12
2.2 Метод мікротвердості	13
.	
2.2.1 Мікротвердоміри, принцип дії	13
2.2.2 Підготовка проб і методика визначення мікротвердості	15
.	
2.3 Метод люмінесцентної дефектоскопії	15
.	
2.3.1 Апаратура, принцип дії	16
2.3.2 Підготовка проб та методика оцінки дефектності	16
2.3.3 Приклади використання	17
.	
2.4 Електронно-мікроскопічний метод аналізу	18
2.4.1 Електронні мікроскопи, принцип дії	18

2.4.2 Підготовка проб та методика досліджень	19
2.4.3 Приклади використання	20
.	
3 Методи дослідження мінерально-фазового складу	23
.	
3.1 Рентгенівські методи	23
.	
3.1.1 Рентгенівська апаратура. Принцип дії	24
..	
3.1.2 Підготовка проб і методика зйомки	25
.	
3.1.3 Приклади використання	26
.	
3.2 Диференційно-термічний аналіз	27
3.2.1 Прилади для термічного аналізу. Принцип дії	28
3.2.2 Підготовка проб і методика зйомки	29
..	
3.2.3 Приклади використання диференційно-термічного аналізу	29
.	
3.3 Спектральний аналіз (інфрачервона спектроскопія) . .	31
..	
3.3.1 Апаратура для інфрачервоної спектроскопії. Принцип дії	32
..	
3.3.2 Підготовка проб і методика дослідження	33
3.3.3 Приклади використання спектрального аналізу	34
..	
4 Електрофізичні методи досліджень	36
4.1 Прилади для електрофізичних досліджень. Принцип дії	36

4.2 Приклади	38
використання	
Список літератури	40
.	

ВСТУП

Вивчити будівельні матеріали – це значить мати уявлення про їх властивості і способи керування цими властивостями.

Властивості – особливість розглянутого об'єкту (матеріалу) по відношенню до інших об'єктів, що виявляється при його взаємодії з ними.

Властивості виражаються числовими (кількісними) показниками, шляхом їхнього контролю (випробування, дослідження) за встановленою методикою.

Властивості матеріалів визначаються: складом (речовинним), агрегатним станом (твердий, рідкий, газоподібний, плазмове, особливо щільний), структурою (будовою), технологією виробництва.

Речовина, як відомо, – одна з форм існування матерії, вид матерії, і складається з часток, що мають масу в стані спокою (атом, молекула та ін.).

Сукупність в одному обмеженому обсязі багатьох елементів, що знаходяться у взаємозв'язку один з одним, називається *системою*. Таким чином, при дослідженнях будівельні матеріали розглядаються як система, тобто сукупність в обмеженому обсязі різних за властивостями речовин, що знаходяться в різному агрегатному стані.

Системи бувають однорідні (гомогенні) – справжні розчини або однофазні системи, і неоднорідні (гетерогенні) – багатофазні системи (переважна більшість будівельних матеріалів).

Поверхня розділу – поверхня, якою у неоднорідній системі відділені речовини одна від одної.

Хімічно і термодинамічно однорідна (гомогенна) частина неоднорідної (гетерогенної) системи, що обмежена поверхнею розділу, називається фазою.

У лабораторних дослідженнях і у виробничій практиці для визначення речовинного (або мінерального) складу й агрегатного стану кожної фази різних будівельних матеріалів, а так само їхньої структури (будівлі) і властивостей широко використовуються різні методи фізико-хімічного аналізу.

Для неорганічних матеріалів визначають мінерально-фазовий склад, а для органічних визначають склад і

співвідношення органічних сполук, з яких складається будівельний матеріал.

Мінералом називається відносно однорідне тіло з більш-менш постійним хімічним складом і певними фізичними властивостями, що утворилися в результаті фізико-хімічних процесів у земній корі або при технологічних операціях.

Фізико-хімічні методи дозволяють якісно та чисельно визначати і фіксувати різні фізичні величини, зміна яких обумовлена хімічними реакціями. Такі методи як рентгеноструктурні, диференційно-термічні, оптико-мікроскопічний та інші дозволяють визначати і фіксувати різні фізичні величини, що характеризують властивості строго визначених речовин або матеріалів. Наприклад, спектри поглинання або рентгенограми індивідуальні для кожної речовини. За кристалооптичними характеристикам можна визначити мінерали, що складають дані будівельні матеріали. Форма і розміри пір, особливості їх розташування дозволяють визначати окремі структурні характеристики матеріалу, що обумовлюють певні фізико-механічні властивості.

Результати фізико-хімічного аналізу використовуються для керування технологічними процесами, для одержання будівельних матеріалів із заданими властивостями.

Так, визначення фізичних властивостей, наприклад, електричних, будівельних матеріалів за допомогою фізико-хімічних методів в комплексі з визначенням інших характеристик дозволяє виявити залежність фізичних властивостей від структури та складу матеріалів.

Метод оптичної мікроскопії дозволяє знайти в матеріалі, що повинний бути однорідної будови, наявність дрібних тріщинок або пухирців затисненого повітря у вигляді пір.

При одержанні, наприклад, вогнетривких матеріалів необхідно мати глинисту сировину певного, строго постійного складу, що оперативно контролюється методом рентгеноструктурного аналізу.

Такий метод, як інфрачервона спектроскопія дозволяє судити про найменші зміни складу продукту на різних етапах технологічного процесу. Він, зокрема, дозволяє здійснювати постійний оперативний контроль у хімічній промисловості.

Фізико-хімічні методи дослідження так само дозволяють фіксувати найменші зміни мінерального або агрегатного стану окремих фаз і структури матеріалу в процесі виробництва для своєчасного коректування технологічного процесу або проведення відповідних заходів щодо запобігання руйнуванню матеріалу при експлуатації.

У даних методичних вказівках розглядається застосування фізико-хімічних методів дослідження для вивчення органічних та неорганічних мінеральних будівельних матеріалів.

1 ВИБІР МЕТОДІВ ДОСЛІДЖЕННЯ

Вибір методів фізико-хімічного аналізу (досліджень) здійснюється в залежності від питань, які необхідно вирішити дослідникові, і можливостей кожного методу.

За допомогою методів фізико-хімічного аналізу визначається: з яких з'єднань або мінералів складається досліджуваний матеріал і в якому агрегатному стані вони знаходяться, яка будова матеріалу (однорідна або неоднорідна), яка його структура, кількісні співвідношення компонентів і т.п.

Структурні особливості будівельних матеріалів досліджуються, головним чином, методами оптичної й електронної мікроскопії, мікротвердості, люмінесцентної дефектоскопії.

Мінерально-фазовий склад і агрегатний стан фаз визначаються в основному такими методами фізико-хімічного аналізу, як рентгеноструктурний, термографічний, спектральний, а також методами оптичної й електронної мікроскопії.

В деяких випадках необхідно враховувати електричні властивості матеріалу, для цього використовують електрофізичні методи досліджень.

2 МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ СТРУКТУРНИХ ОСОБЛИВОСТЕЙ (БУДОВИ) МАТЕРІАЛІВ

Під *структурою* взагалі розуміють певне співвідношення складових частин цілого: будова, складання чогось.

Структура (будова) матеріалу – це просторове розташування складових у їх різному агрегатному стані і кількісному співвідношенні, зафіксованих різними рівноважними і напруженими зв'язками.

Структура будівельних матеріалів, якими ми їх бачимо, як правило, являє собою багатокомпонентну, багатофазну і полідисперсну систему, що одержала ще назву конгломератної структури.

Структура речовини, що складає матеріал, розглядається у певних умовах середовища, у певний момент часу і на певному

структурному рівні (атомно-молекулярний, надмолекулярний, субмікроскопічний, мікроскопічний, макроскопічний).

В залежності від роздільної здатності приладу ми можемо досліджувати структуру матеріалу на різних структурних рівнях.

Роздільна здатність приладу залежить від того, яку довжину хвилі він сприймає. Наприклад: око людини сприймає частки розміром $>10^{-4}$ см, лупа 10^{-4} - 10^{-5} см, оптичний мікроскоп 10^{-4} - 10^{-6} см.

Для вивчення структури на макроскопічному і мікроскопічному рівні користуються методами люмінесцентної дефектоскопії, мікротвердометрії й оптичної мікроскопії.

Для вивчення особливостей структури на мікроскопічному, субмікроскопічному і надмолекулярному рівнях користуються методами електронної мікроскопії.

2.1 Метод оптичної (світлової) мікроскопії

Мікроскопічний аналіз застосовують для прямого або непрямого дослідження структури речовини і відповідних процесів. Найбільш часто його використовують для вивчення форми і розмірів кристалів; процесів росту кристалів і їх руйнування; ідентифікації мінералів шляхом виміру їхніх оптичних констант; встановлення деяких кристалохімічних особливостей будови кристалів (габітусу, спайності, тріщинуватості, зональності, наявності включень, пористості і т.д.); фазових перетворень у речовинах; процесів дифузії і т.д. При наявності можливості підготовки якісних мікропрепаратів мікроскопічний аналіз дозволяє проконтролювати окремі стадії будь-якого процесу.

Завдяки оперативності, надійності і достатній точності одержуваних даних цей метод прямого дослідження структури і фазового складу сировини і готових матеріалів широко використовується для контролю якості будівельних матеріалів на різних етапах виробництва й експлуатації.

Цей метод знаходить усе більше поширення не тільки в науково-дослідних установах, але й у заводських лабораторіях, оскільки дає можливість швидко (за 5-10 хв) виявити причини порушення технологічного процесу.

2.1.1 Оптичний мікроскоп, принцип дії

Усі дослідження неорганічних матеріалів проводять за допомогою звичайних і поляризаційних мікроскопів, останній заснований на використанні поляризованих променів.

Мікроскоп (рисунок 1) складається з таких основних частин: штатива 1, тубуса з оптичною системою лінз і призм 2, окуляра 3, об'єктива 4, предметного столика 5 і освітлювальної системи 6.

Світлові промені від джерела світла попадають на фокусує дзеркало і після відбивання проходять збірну лінзу, поляризатор 7, діафрагму і досліджуваний об'єкт. Далі промінь проходить через об'єктив і після окуляра фіксується оком спостерігача.

Для одержання різного збільшення в мікроскопі є система змінних об'єктивів і різні окуляри, один із яких має окулярну лінійку, що дозволяє проводити необхідні лінійні виміри, або окулярну сітку для підрахунку кількісного складу різних елементів структури.

На предметному столику може монтуватися препаратодій для плавного переміщення досліджуваного об'єкта.

З боку окуляра при необхідності кріпиться рисувальний апарат або фотоапарат.

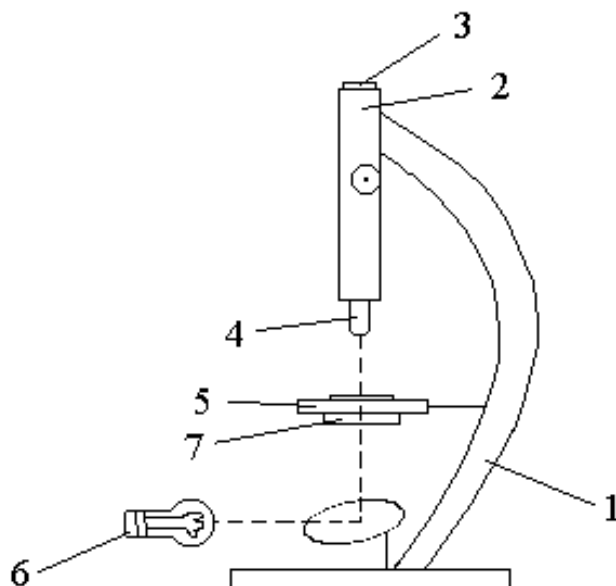


Рисунок 1 – Схема поляризаційного мікроскопа

2.1.2 Підготовка проб і методика дослідження

В залежності від застосовуваної методики дослідження об'єктів у відбитому або наскрізному світлі використовуються різні препарати.

Для досліджень у наскрізному світлі застосовують або тонкі прозорі шліфи з досліджуваного матеріалу, або імерсійні препарати.

Одержання прозорих шліфів складається з декількох стадій обробки (шліфування) зразка на обертовому чавунному диску за допомогою різних шліфпорошків (абразивів) до одержання пластинки товщиною 20-30 мкм.

Дослідження у відбитому світлі виконуються на непрозорих полірованих шліфах, що називаються аншліфами.

Аншліф являє собою шматочок матеріалу ($d \sim 2-30$ мм), одна площина якого ретельно відполірована, поверхня повинна бути зовсім плоскою, без подряпин і без нахилу до країв.

Крім цього, при мінерально-фазових і петрографічних дослідженнях кам'яних матеріалів широко використовується імерсійний аналіз.

Імерсійний аналіз полягає у вивченні під мікроскопом тонко подрібненого матеріалу, поміщеного в рідину з певним показником переломлення світла (імерсійна рідина). Як імерсійні рідини використовуються ароматичні вуглеводні. Проба досліджуваної речовини, подрібнена в агатовій ступці, узята на кінчику скальпеля (у кількості 5-10 мг), поміщається на предметне скло і накривається тонким покривним склом. Крапля імерсійної рідини наноситься на предметне скло з краю покривного скла і розтікається по капілярному зазору, змочуючи часточки проби. Надлишок рідини видаляється фільтрувальним папером.

Сутність методу полягає в підборі такої рідини, показник переломлення якої дорівнює показникові переломлення окремої мінеральної фази досліджуваної проби.

Таким чином, за відомим показником переломлення імерсійної рідини визначають показник переломлення кожної мінеральної фази. А разом з іншими оптичними константами, так само обумовленими за допомогою поляризаційного мікроскопа, за спеціальними таблицями установлюють мінеральний склад досліджуваної проби.

Імерсійний аналіз має високу чутливість і точність, тому що дозволяє визначати одиничні зерна мінеральних фаз розміром до 1 мкм, що звичайно неможливо здійснити іншими методами. Однак цей аналіз є трудомістким і вимагає спеціальної підготовки дослідника.

2.1.3 Приклади використання методу

Аншлифи служать для вивчення макроструктури, пористості або діагностики мінералів за блиском, за допомогою спеціальних металографічних або бінокулярних мікроскопів. Крім цього, аншлифи використовуються для визначення мікротвердості і вивчення дефектності матеріалів.

У прозорих шліфах вивчаються мікроструктурні характеристики матеріалів, визначається диференціальна пористість, а за кристалооптичними характеристиками (показник переломлення, фарбування, двопереломлення та ін.) за таблицями здійснюється діагностика мінеральних фаз. Так само в шліфах і аншлифах проводяться кількісні визначення розмірів і співвідношень різних структурних елементів.

На рисунку 2 наведена мікрофотографія неоднорідної структури матеріалу, що характеризується нерівномірним розподілом зерен заповнювача різної форми і розміру, наявністю округлих пір і тріщин.

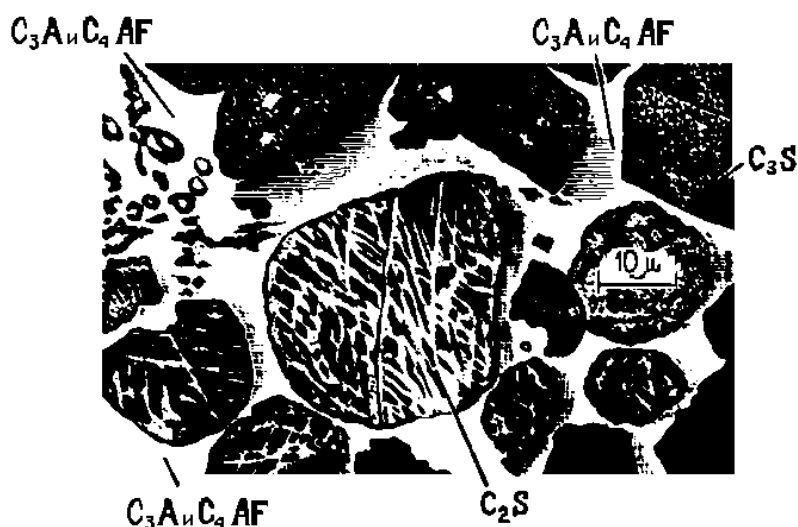


Рисунок 2 – Мікроструктура цементно-піщаного бетону

2.2 Метод мікротвердості

Мікротвердість – це здатність мікроскопічної ділянки матеріалу опиратися проникненню більш твердого тіла. Іншими словами – це складна інтегральна характеристика матеріалу, що залежить від фізико-механічних властивостей випробуваної поверхні (міцність, пружність, крихкість, пластичність та ін.) і кристалохімічних особливостей (хімічний склад, кристалічна структура, характер хімічних зв'язків) мінеральних агрегатів.

Розроблено безліч усіляких способів визначення твердості речовин, у мінералогії найбільш розповсюджений метод дряпання – визначення твердості мінералів в одиницях десятибальної шкали Мооса. Цей спосіб полягає в дряпанні досліджуваних речовин мінералами з відомою твердістю (за Моосом), його перевага у швидкості визначення. Однак цей спосіб не є досконалим, тому що його можна застосовувати тільки для визначення твердості великих зразків, крім того, отримана величина скоріше суб'єктивна.

Сутність методу мікротвердості полягає в тім, що наконечник індентора (спеціального пристосування), що закінчується алмазною пірамідкою, під дією певного вантажу плавно опускається на поверхню випробуваного зразка і залишає вм'ятину (відбиток від алмазної пірамідки), розмір якої вимірюють. Мікротвердість обчислюється за величиною відбитка, залишеного алмазною пірамідкою, сталевую голкою або кулькою, при певному навантаженні.

2.2.1 Мікротвердоміри, принцип дії

Усі мікротвердоміри засновані на принципі, статичного вдавнення чотиригранної алмазної піраміди з квадратною основою і кутом при вершині, рівним 136° .

Найбільш розповсюджений мікротвердомір ПМТ-3 являє собою мікроскоп із пристроєм для вдавнення індентора (рисунок 3).

Мікротвердомір складається з масивного штатива 1 із закріпленими на ньому тубусом мікроскопа 2 і пристроєм для навантаження 3. Промені світла від освітлювача 4 проходять крізь систему лінз і переломлюючу призму 5 і через об'єктив 6

попадають на досліджувану поверхню зразка. Відбиті промені повертаються в об'єктив, проходять окуляр і дослідник спостерігає ділянку поверхні зразка при визначеному збільшенні.

За допомогою мікроскопа здійснюється вибір ділянки зразка для вдавнення, а потім вимір відбитка від алмазної пірамідки окуляр-мікрометром 7.

Предметний столик може повертатися на 180° , що служить для перемінного підведення об'єкта дослідження під об'єктив, а потім під вістря алмазної піраміди, крім того, столик може переміщатися у взаємно перпендикулярних напрямках горизонтальної площини, для переміщення вимірюваного об'єкта.

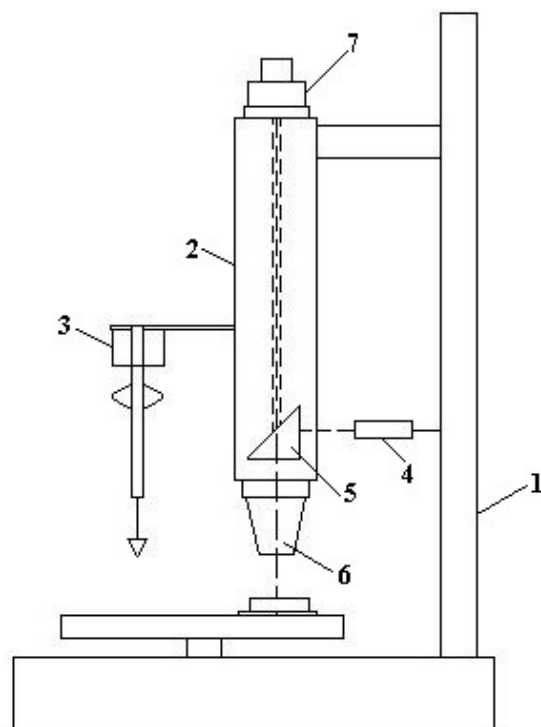


Рисунок 3 – Схема мікротвердоміра

Пристрій для навантаження являє собою вертикально переміщуваний шток індентора, на якому розташовуються шайби-гіри від 0,2 до 200 г. У неробочому положенні шток закріплений. При випробуванні, під дією вантажу, шток індентора переміщається вниз і алмазна піраміда, закріплена на кінці, вдавлюється у випробувану ділянку поверхні.

2.2.2 Підготовка проб і методика визначення мікротвердості

Для дослідження на мікротвердомірі використовуються аншліфи, підготовлені за методикою, описаною в розд. 2.1.2.

Аншліф кріпиться до плоскопаралельної предметної пластинки під ручним пресом за допомогою пластиліну і потім установлюється на предметному столику мікротвердоміра. Перехрестя окуляра мікротвердоміра суміщається з центральною частиною поля зору і проводиться наведення на різкість випробуваної поверхні аншліфа.

Предметний столик з випробуваним зразком повертається на 180° . У цьому випадку, при правильному юстируванні приладу, алмазна піраміда залишить відбиток, що збігається з центром випробуваної ділянки аншліфа.

Удавлення індентора здійснюється при постійному, заздалегідь підбраному навантаженні, плавному, строго витриманому в часі навантаженні, зразок якийсь час витримують під навантаженням, потім навантаження знімають.

Навантаження проводиться вручну або за допомогою спеціального електроавтоматичного пристрою.

Після випробування предметний столик зі зразком повертається у вихідне положення і виконується вимір діагоналей відбитка за допомогою окуляра-мікрометра.

Далі мікротвердість визначається за таблицями на підставі середньої величини довжини діагоналей 20 відбитків з урахуванням величини навантаження або ж статистично обчислюється на ЕОМ за спеціальними алгоритмами. Мікротвердість вимірюється у кілограмах на міліметр квадратний ($кг/мм^2$).

Мікротвердість є одним з основних показників, що характеризують фізичні властивості мінералів, які складають різні матеріали. Вимір мікротвердості відіграє важливу роль у сучасному матеріалознавстві, особливо в металознавстві.

2.3 Метод люмінесцентної дефектоскопії

Більшість будівельних матеріалів являють собою капілярно-пористі тіла, нерідко із системою пір спрямованого характеру.

Однак великі пори і тріщини, як правило, неприпустимі. Тому виявлення характеру пористості, виду і кількості тріщин становить значний інтерес при контролі якості матеріалів і виробів на їхній основі.

Надійне виявлення дефектів структури і встановлення причин їхнього виникнення сприяють оптимізації технологічного процесу і дозволяють одержувати матеріали високої якості.

Розроблений на кафедрі "Будівельні матеріали, конструкції та споруди" Української державної академії залізничного транспорту метод люмінесцентної капілярної дефектоскопії характеризується високою наочністю, експресністю і простотою. Цей метод перспективний при вивченні якості матеріалів на різних етапах технологічного процесу й експлуатаційних впливів.

Метод люмінесцентної дефектоскопії заснований на здатності люмінофорів, що заповнюють дефекти, світитися під дією ультрафіолетового світла.

2.3.1 Апаратура, принцип дії

Основним приладом, на якому засноване застосування методу люмінесцентної дефектоскопії, є ультрафіолетовий освітлювач, що складається з джерела ультрафіолетового світла у вигляді лампи, трансформатора, пускового дроселя з кнопкою і світлофільтра типу УФС. Світлофільтри служать для виділення променів певної довжини хвилі, здатних збудити світіння люмінофора.

Як люмінесцентний склад використовується органічний люмінофор жовто-зеленого світіння №2 ВНІМ, розчинений у вазеліновій олії. Для надання складові більшої в'язкості застосовується прокалений окис магнію.

2.3.2 Підготовка проб та методика оцінки дефектності

Дефектоскопія проводиться на зразках з рівною поверхнею або на аншлифах (розд. 2.1.2). У залежності від щільності матеріалу використовуються люмінесцентні склади різної в'язкості.

При контролі щільних матеріалів (щільна кераміка, вогнетриви, кам'яне лиття, природні кам'яні матеріали, скло і т.д.) доцільно застосовувати малов'язкі люмінесцентні склади.

При дослідженні більш пористих матеріалів (пориста кераміка, щільні бетони), у структурі яких є великі (~1 мм) порожнини, що характеризуються незначною величиною капілярних сил, варто застосовувати більш в'язкі склади у зв'язку з тим, що люмінесцентний склад легко вимивається з цих порожнин.

При дефектоскопії великопористих і ніздрюватих матеріалів (цементні бетони, пінокерамзитобетони та ін.) для розмежування дефектів структури матеріалу і капілярів, які властиві їх природі (наприклад, пориста структура гідросилікатів у цементних композиціях), капіляри повинні бути виключені з розгляду. Для цього досліджувані зразки перед нанесенням люмінесцентного складу насичуються водою. Згодом з великих пір і порожнин вода легко випарується, що дасть можливість заповнити їх люмінесцентним складом.

Люмінесцентна дефектоскопія проводиться в такому порядку:

- 1) для пористих матеріалів – насичення випробуваного зразка водою протягом 1 год і видалення надлишків води;
- 2) нанесення байковим тампоном люмінесцентної пасти і витримка протягом 30-50 с;
- 3) видалення надлишків пасти з обробкою поверхні пінопластом під струменем води;
- 4) видалення надлишків води фільтрувальним папером;
- 5) вивчення поверхні матеріалу під ультрафіолетовим світлом;
- 6) при необхідності фотографування досліджуваного об'єкта.

Усі порожнини, заповнені люмінесцентним складом, на темному фоні світяться під ультрафіолетовим світлом яскравим жовто-зеленим світлом. Ділянки структури зі скупченнями дуже дрібних пір світяться менш яскраво.

2.3.3 Приклади використання

За допомогою цього методу можна виявляти дефекти різної конфігурації, судити про щільність і однорідність структури у певних зонах матеріалу, зокрема, оцінювати адгезію цементного

каменю до заповнювача й арматури в бетоні та залізобетоні або щільність зварних швів у металоконструкціях.

На рисунку 4 показаний контакт цементного каменю та заповнювача в зоні корозійного руйнування бетону: 1 – цементний камінь, 2 – контактна зона, 3 – заповнювач.

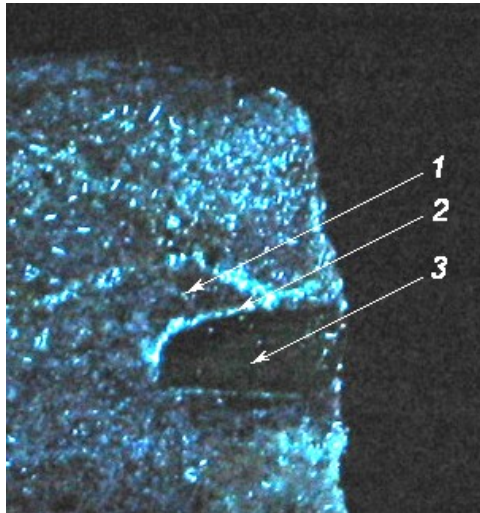


Рисунок 4 – Фотографія поверхні бетонного зразка, що покритий люмінесцентним складом

Таким чином, контроль якості будівельних матеріалів методом люмінесцентної дефектоскопії забезпечує оперативне та надійне виявлення особливостей їх структури.

2.4 Електронно-мікроскопічний метод аналізу

Сучасні електронні мікроскопи мають корисне збільшення до 300000 разів, що дозволяє бачити частки розміром $3 \div 5 \cdot 10^{-10} \text{ м}$ (0,3÷0,5 нм). Таке глибоке проникнення у світ малих часток стало можливим у результаті використання в мікроскопії електронних променів, хвилі яких у багато разів коротше хвиль видимого світла.

2.4.1 Електронні мікроскопи, принцип дії

Оптична схема електронного мікроскопа ідентична схемі звичайного світлового. В електронному мікроскопі відповідні елементи світлового замінені електричними елементами:

освітлювач – джерелом електронів (вольфрамовим катодом), скляні лінзи – електромагнітними котушками (лінзами). Кількість електромагнітних котушок три: конденсорна, об'єктивна та проєкційна. Конденсорна лінза, що знаходиться безпосередньо під електронною пушкою, збирає електрони у вузький пучок та спрямовує їх на об'єкт, що розглядається.

Об'єктивна лінза здійснює первинне збільшення зображення об'єкта, який розташований на предметному столику між конденсорною та об'єктивною лінзами. Проєкційна лінза повторно збільшує зображення. В залежності від сили струму, що проходить через котушку, можна отримувати збільшення від 2000 до 300 000 разів. Кінцеве зображення проєктується на флуоресціюючий екран або фотопластинку.

У робочому просторі мікроскопа підтримується вакуум порядку $1,33 \cdot 10^{-2} \div 6,65 \cdot 10^{-2} \text{ Нм}^{-2}$.

Рух електронів від катода до анода здійснюється внаслідок високої (50 000 В) напруги, прикладеної до цих електродів.

Електронні мікроскопи бувають просвітчасті, відбивні, емісійні, дзеркальні, растрові, тіньові, автоелектронні. Вони відрізняються один від одного джерелами вільних електронів, характером взаємодії електронного пучка з речовиною, методами реєстрації дифрагованих електронів.

2.4.2 Підготовка проб та методика досліджень

Існують різні методи дослідження: прямі і непрямі. До прямих методів відносяться світлопільний і темнопільний способи роботи на просвіт, а до непрямих – дослідження способом реплік.

Прямі методи застосовні при дослідженні об'єктів, які можна одержати у вигляді дрібних часток або тонких шарів порядку 10^{-5} мм (субмікрористали, колоїди, глини, дими та ін.).

При роботі за світлопільним методом електрони, що потрапили при проходженні об'єкта на щільні, кристалічні ділянки, утворюють на екрані темні фрагменти. А промені, що безперешкодно дійшли до екрана, обумовлюють виникнення на ньому світлого фону.

У випадку темнопільного методу через апертурну діафрагму проходять лише електрони, розсіяні зразком, на екрані спостерігається темне поле, що облямовує світлі ділянки, які відповідають за формою щільним часткам об'єкта, "що розсіюють".

Особливості роботи електронного мікроскопа ставлять певні вимоги до об'єктів. Об'єкти повинні бути прозорими для електронів, не повинні іонізуватися під впливом електронного променя і не повинні руйнуватися у вакуумі і під дією електронів.

Непрямі методи дослідження дуже поширені в електронній мікроскопії; при цьому досліджується не сам об'єкт, а копія (зліпок) з його рельєфу - відбиток, репліка.

Репліку готують з матеріалу, що не має при даному збільшенні власної структури, прозорий для електронів і не руйнується під їх впливом у вакуумі. Застосовують одноступінчасті і двоступінчасті репліки.

Одноступінчасті репліки готують методом випарювання - конденсації або напилювання у вакуумі неорганічних речовин на свіжий відкол зразка. Після чого репліку відшаровують і вивчають отриманий відбиток. Найбільш поширені лакові, кварцові і вугільні репліки.

При двоступінчастому способі готування реплік на поверхні зразка спочатку формують досить товсту первинну плівку, найчастіше органічну. А потім на первинну плівку напилюванням наносять вторинний шар, як при готуванні одноступінчатої репліки. Двоступінчасті відбитки більш точно і з великим контрастом відтворюють глибокий рельєф поверхні, ніж одноступінчасті.

2.4.3 Приклади використання

Частіше за все електронні мікроскопи використовують для вивчення морфологічних ознак дрібних складових у комплексних складах, але на кафедрі "Будівельні матеріали, конструкції та споруди" УкрДАЗТ була розроблена методика вивчення структури матеріалів на надмолекулярному рівні. Завдяки додатковому збільшенню ми маємо можливість отримати зображення більшої роздільної здатності (рисунки 5, 6) для більш детального дослідження структури.

Електронно-мікроскопічна картина полімінеральних та полікристалічних в'язучих матеріалів та виробів з них складна та важко розшифровується. Велике значення мають метод препарування, спосіб зйомки та збільшення мікроскопів. Однак кожний мінерал має свої морфологічні ознаки, за якими його можна ідентифікувати.

Гіпсовий камінь на електронно-мікроскопічних знімках має вигляд призм, витягнутих пластинок та зростків. Кварц – має раковистий, дзеркально-гладкий рельєф.

На електронно-мікроскопічних знімках (ЕМЗ) (рисунки 5, 7) добре видна структура продуктів гідратації цементного каменю на субмікроскопічному рівні.

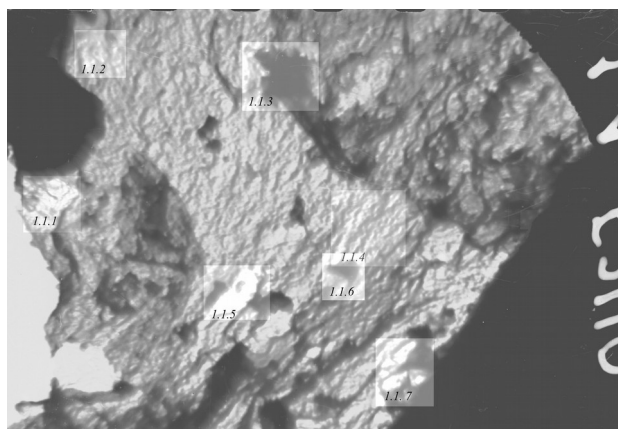


Рисунок 5 – ЕМЗ фрагмента цементного каменю з переважним вмістом гідросилікатного гелю $\times 19300$

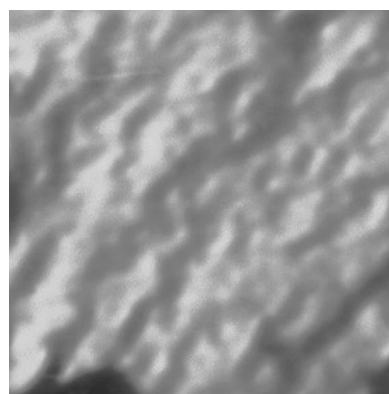
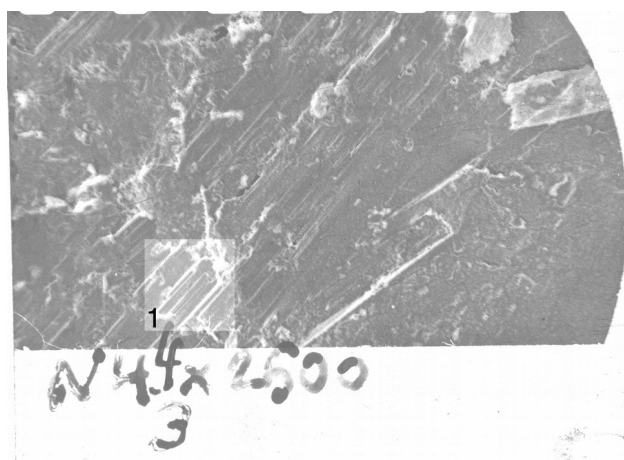


Рисунок 6 – Фрагмент гідросилікатного гелю шарової структури $\times 75000$



1 – зона портландиту

Рисунок 7 – Фотографія поверхні цементного каменю (збільшення $\times 2500$)

Гідросилікатні новоутворення (рисунок 5) майже аморфні, частіше за все на знімках мають вигляд пластинок неправильної форми або приховано-кристалічної маси, портландит кристалізується у вигляді витягнутих в одному напрямку кристалів з досконалою спайністю (рисунок 7).

За допомогою електронно-мікроскопічних досліджень з'являється можливість оцінити ступінь корозійного руйнування. На рисунку 8 подана мікрофотографія поверхні кальциту, який є продуктом карбонатної корозії цементного каменю.

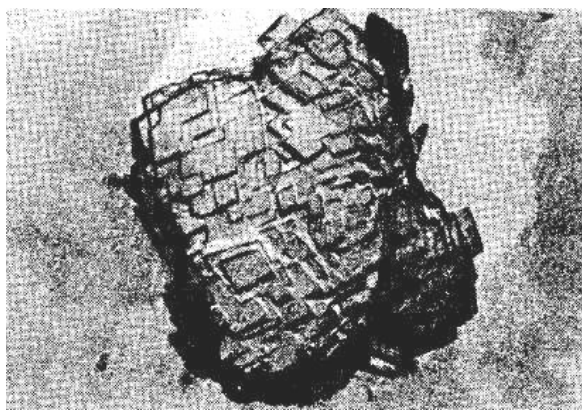


Рисунок 8 – Електронна мікрофотографія репліки з поверхні кальциту CaCO_3 ($\times 8000$)

За допомогою електронно-мікроскопічних методів можна досліджувати структуру не тільки кристалічних, але й органічних утворень – рисунки 9, 10.

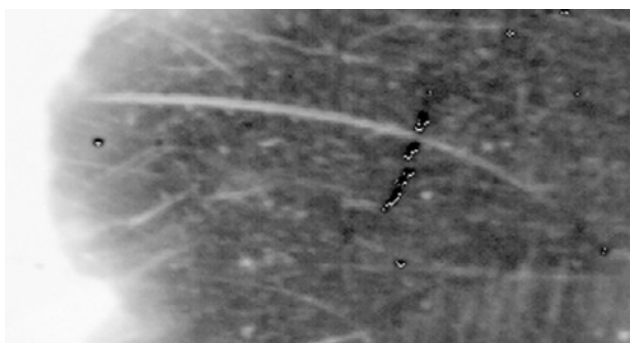


Рисунок 9 – Зразок волокон целюлози на поверхні лігніну ($\times 24830$)



Рисунок 10 – Частка лігніну в приповерхневому шарі деревини ($\times 87500$)

3 МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ МІНЕРАЛЬНО-ФАЗОВОГО СКЛАДУ

Мінерально-фазовий склад і агрегатний стан кожної фази в сировині і будівельних матеріалах на різних етапах технології виробництва й експлуатації визначається в основному методами рентгенівського, диференційно-термічного і ІЧ-спектроскопічного аналізу, а також методами оптичної й електронної мікроскопії.

Ці методи засновані на визначенні спеціальних фізичних характеристик і параметрів для подальшої ідентифікації мінеральних фаз шляхом порівняння їх з табличними даними.

3.1 Рентгенівські методи

Рентгенівські методи широко використовуються для дослідження структури (будови) різних матеріалів на атомно-молекулярному рівні, контролю за якістю сировини і готової продукції, за технологічним процесом і стійкістю матеріалів при експлуатаційних впливах.

У залежності від задач, що стоять перед дослідником, за допомогою рентгенівських методів можна: одержувати якісно-кількісну оцінку хімічного складу матеріалів (рентгеноспектральний аналіз), вивчати мінеральний склад матеріалів (рентгеноструктурний аналіз); визначати щільність і дефектність різних деталей і виробів (рентгенівська дефектоскопія).

Найбільш розповсюдженим є рентгеноструктурний аналіз, сутність якого полягає у визначенні на отриманих рентгенограмах приладових записів міжплощинних відстаней у кристалічних ґратах досліджуваних сполук для подальшої ідентифікації їх за таблицями.

Цей метод використовується для досліджень мінерального складу полікристалічних тіл, процесів розпаду й утворення нових мінералів. З його допомогою можна визначати і кількісні співвідношення мінералів, що складають досліджуваний зразок, за спеціальними графіками.

3.1.1 Рентгенівська апаратура. Принцип дії

При рентгеноструктурному аналізі велике значення має іонізаційний метод реєстрації інтенсивності рентгенівського випромінювання. Реєстрація променів, відбитих від уламків кристаликів, що складають досліджуваний зразок, здійснюється за допомогою лічильників Гейгера-Мюлера в рентгенівських апаратах УРС-50-ИМ або сцинтиляторів – у ДРОН-3. Застосування цього методу дозволяє значно скоротити час аналізу при його високій чутливості стосовно окремих мінералів. При оптимальних режимах зйомки вдається виявити до 1-2% тих або інших мінеральних видів.

Рентгенівський апарат УРС-50-ИМ складається з таких основних частин (рисунок 11): стабілізатора напруги й анодного струму *1*; генераторного пристрою *2*; джерела рентгенівських променів у вигляді рентгенівської трубки *3*; високовольтного випрямляча *4*; монохроматора, що фокусує рентгенівські промені *5*; гоніометра *6*; лічильника квантів *7*; підсилювача *8*; перерахункового й інтегруючого пристроїв *9*; самописного потенціометра *10*; системи керування і блокування *11*.

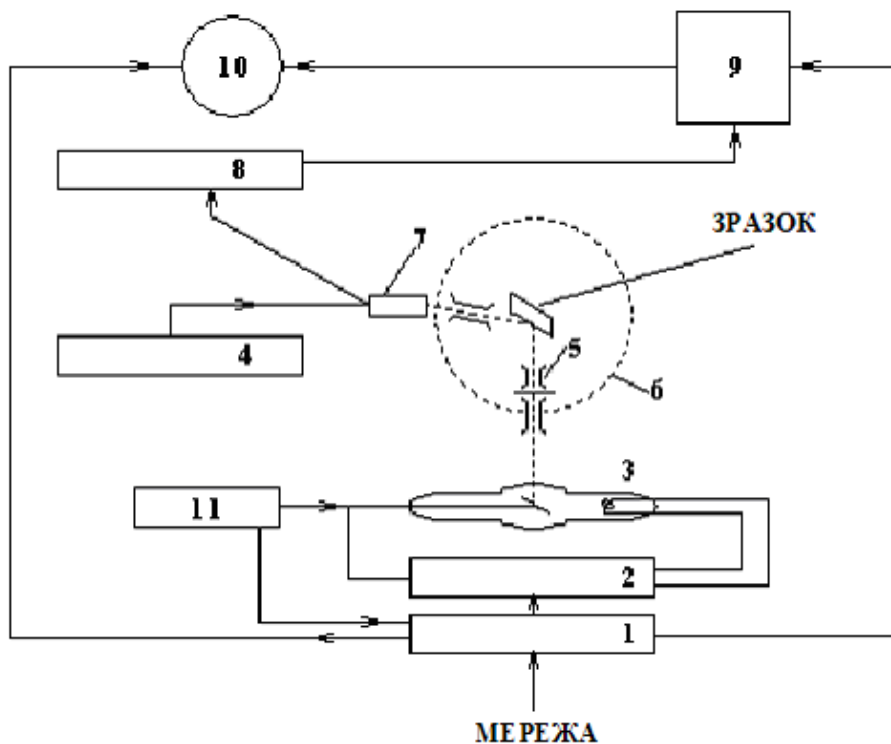


Рисунок 11 – Принципова схема рентгенівської установки

Рентгенівські промені виникають під впливом катодних променів – потоку електронів при бомбардуванні останніми поверхні деяких металів в електронних рентгенівських трубках. Джерелом електронів служить катод у вигляді вольфрамової спіралі, а джерелом рентгенівських променів - антикатод. Властивості рентгенівських променів регулюються швидкістю електронів і залежать від речовини анода.

Сфокусовані промені з рентгенівської трубки попадають на зразок, відбиваються і направляються в лічильник квантів. Імпульси струму, що виникають у лічильнику, послідовно проходять посилюючий пристрій, перерахункову і інтегруючі системи і попадають на самописний потенціометр, у якому здійснюється їхній запис на діаграмній стрічці. Кути відбивання, що служать для розрахунку рентгенограм, відраховуються на гоніометрі і надалі позначаються на стрічці самописця.

3.1.2 Підготовка проб і методика зйомки

Підготовка проб включає виділення характерних уламків з досліджуваних ділянок матеріалу, попереднє подрібнювання їх у металевій ступці до розміру часток менш 2 мм у поперечнику, наступне подрібнювання в порцеляновій або агатовій ступці до повного проходження через сито №006 (10000 отворів у 1 см²), 2÷5 кратна обробка порошку ацетоном або абсолютним спиртом з метою дегідратації проби, сушіння в сушильній шафі при $t = 40^{\circ}\text{C}$. Підготовлена таким чином проба запресовується в кювету й отриманий препарат закріплюється в препаратоутримувач гоніометричного пристрою.

Для одержання усередненої рентгенограми забезпечується обертання препарату і проводиться зйомка при визначеному заданому режимі роботи апарата.

Надалі здійснюється розрахунок рентгенограм і за табличними даними виконується ідентифікація мінеральних утворень, що складають досліджувану пробу, насамперед по лініях з максимальною інтенсивністю.

Ідентифікація мінеральної фази допускається при наявності не менш ніж трьох типових ліній.

3.1.3 Приклади використання

У таблиці наведені характеристики деяких мінералів, які є складовими цементного клінкеру. А на рисунку 12 наведена рентгенограма зразка цементного каменю.

Аналізуючи отриману рентгенограму (рисунок 12), можна простежити на ній наявність характерних ліній аліту 3,03; 2,78; 2,185 Å; беліту 2,785; 2,19 Å; портландиту 4,92; 3,11; 2,63; 1,92 Å та інших продуктів гідратації цементу поданих у таблиці визначеної інтенсивності (величина в дужках).

Аліт та беліт – мінерали, що входять до складу портландцементу, їх наявність у зразках говорить про те, що гідратація цементу ще не закінчена та міцність цементного каменю ще може рости. Портландит є одним з продуктів гідратації мінералів цементу.

Таблиця – Рентгеноструктурні характеристики деяких мінералів

Назва мінералу	Хімічний склад	Лінії за рентгенограмою
<i>Аліт</i>	$3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$	3,03/8/; 2,78/10/; 2,185/10/
<i>Беліт</i>	$2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$	2,785/9/; 2,19/6/
<i>Трикальцієвий алюмінат</i>	$3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$	2,78/8/; 2,69/10/; 2,20/7/; 1,90/9/; 1,56/9/
<i>Алюмоферит кальцію</i>	$4\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$	2,77/9/; 2,67/8/; 2,63/10/; 2,04/6/; 1,92/9/
<i>Етрингіт</i>	$3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\times\times 3\text{CaSO}_4\cdot 32\text{H}_2\text{O}$	9,73/10/; 5,61/9/; 4,69/8/; 3,88/9/; 2,77/8/; 2,56/9/; 2,20/8/
<i>ГМСАК</i>	$3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\times\times \text{CaSO}_4\cdot 12\text{H}_2\text{O}$	8,92/10/; 4,46/9/; 2,87/10/; 2,45/9/; 2,41/8/; 1,66/8/
<i>Портландит</i>	$\text{Ca}(\text{OH})_2$	4,92/9/; 3,11/3/; 2,63/10/; 1,92/7/
<i>Кварц</i>	SiO_2	3,34/10/; 1,81/9/; 1,53/9/; 1,38/8/; 1,37/9/; 1,197/8/; 1,182/8/; 1,08/8/
<i>Кальцит</i>	CaCO_3	3,03/10/; 2,08/7/; 1,91/8/; 1,86/9/; 1,60/6/; 1,044/10/

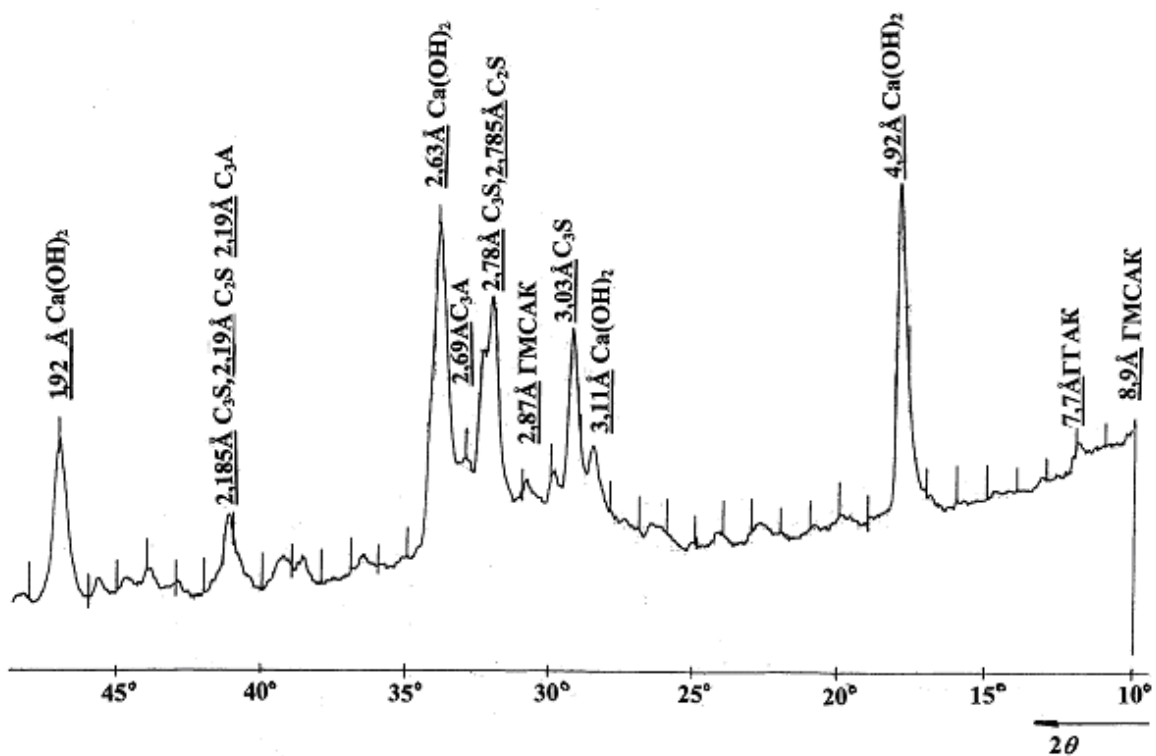


Рисунок 12 – Рентгенограма цементного каменю

Таким чином, рентгеноструктурні дослідження зразка показали, що він складається переважно з мінералів цементного клінкеру - аліту, беліту та продуктів їх гідратації – портландиту, гідромоносульфоалюмінату кальцію. Але багато мінералів мають близькі рентгеноструктурні характеристики, більшість ліній на рентгенограмі сумарні для двох і більше мінералів, тому для більш достовірної ідентифікації цих складових системи необхідно застосовувати одночасно декілька методів досліджень.

3.2 Диференційно-термічний аналіз

Плавлення, кристалізація, зневоднювання, розпад складних з'єднань, полімерні перетворення й інші фізичні і хімічні процеси супроводжуються виділенням або поглинанням тепла. Ці перетворення фіксуються за допомогою термічного аналізу.

У процесі термічного аналізу найбільш часто визначають зміни: теплової енергії – диференційно-термічний аналіз (ДТА); ваги – термогравіметрія (ТГ); розмірів зразків - дилатометрія; обсягу газових виділень – газова волюмометрія. Усі ці види

термічного аналізу застосовуються як самостійно, так і комплексно.

Найбільш розповсюджений диференційно-термічний аналіз паралельно з термогравіметриєю.

Сутність методу ДТА полягає у встановленні різних фазових перетворень у досліджуваних об'єктах на підставі теплових ефектів, що супроводжують ці перетворення.

Термічний аналіз дозволяє розкривати тонкі розходження в природі складних речовин, що нерідко не піддаються вивченню іншими методами. Наприклад, використання ДТА дозволяє вивчати фізико-хімічну природу рядів прихованокристалічних і колоїдних утворень, що не ідентифікуються рентгеноструктурним і оптико-мікроскопічним методами.

3.2.1 Прилади для термічного аналізу. Принцип дії

Основними вузлами установок для диференційно-термічного аналізу (рисунок 13) є: нагрівальна піч 1; блок термопар 2; дзеркальні гальванометри 3; освітлювачі 4; прилади, що реєструють, (самописи) 5; регулювальні прилади (латри, потенціометри) 6.

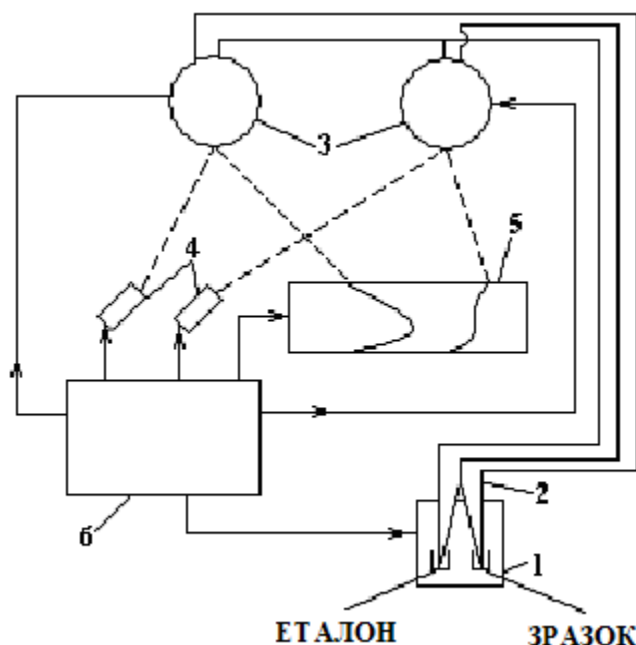


Рисунок 13 – Принципова схема термографічної установки

У процесі експерименту нагрівальна піч забезпечує нагрівання еталона і зразка з постійною швидкістю. У зразку, унаслідок реакцій, що протікають, відбувається підвищення або зниження температури (екзо- або ендотермічні ефекти). Температурні зміни в зразку й еталоні обумовлюють виникнення в спаях термопар електрорушійної сили, що забезпечує поворот дзеркала гальванометрів на певний кут, завдяки чому відбувається переміщення відбитих світлових променів, що фіксуються на фотопапері. На такому ж принципі працював і вперше сконструйований академіком Н.С. Курнаковим фотореєструючий пірометр. Так працюють і сучасні термографічні установки: наприклад, низькотемпературний термореєстратор НТР з автоматичним приладом регулювання температур ПТР-1000 і газовим волюмометром ДАГВ-70 дозволяє робити одночасний запис диференційних температурних змін у досліджуваній пробі, а також фіксувати обсяг і кінетику виділення газової фази в процесі нагрівання.

3.2.2 Підготовка проб і методика зйомки

Досліджувана проба, приготовлена у вигляді визначеної навіски від 0,1 до 0,5 г, поміщається в спеціальну кювету із плавленого кварцу або вогнетриву. Як еталон використовується прожарений глинозем Al_2O_3 . У досліджуваній пробі й еталоні розташовуються спаї температурної і диференційної термопар.

Промені, відбиті від дзеркал гальванометрів, направляються у вихідну точку на фотопапері. Далі вмикається піч і проводиться запис на фотопапері переміщень світлових променів. По закінченні запису кривої ДТА закривається світлозахисна шторка барабанчика, що реєструє, прилад вимикається, виймається барабанчик з фотопапером у захисному кожусі. Фотопапір проявляється у фотокімнаті і після висихання вивчається.

3.2.3 Приклади використання диференційно-термічного аналізу

Розшифровка ДТ-кривих (термограм) здійснюється за таблицею.

Таблиця 2 – Термічні характеристики деяких мінералів

Назва мінералу	Ефекти за термограмою	
	Температура, °С	Тип реакції
1 <i>Е, ГМСАК, ГТАК</i>	150÷180 (-)*	перекристалізація
2 <i>Портландит</i>	505 (-)	дегідратація
3 <i>Гідросилікатні фази</i>	755 (-)	дегідратація
4 <i>Кальцит</i>	860÷1100 (-)	дисоціація на СаО та СО ₂
5 <i>Кварц</i>	573 (-)	поліморфне перетворення

* Ендотермічний ефект

Термографічна крива (рисунок 14) дослідженої проби цементного каменю характеризується наявністю трьох основних ендотермічних ефектів з максимумами при 150÷180, 505 та 755 °С.

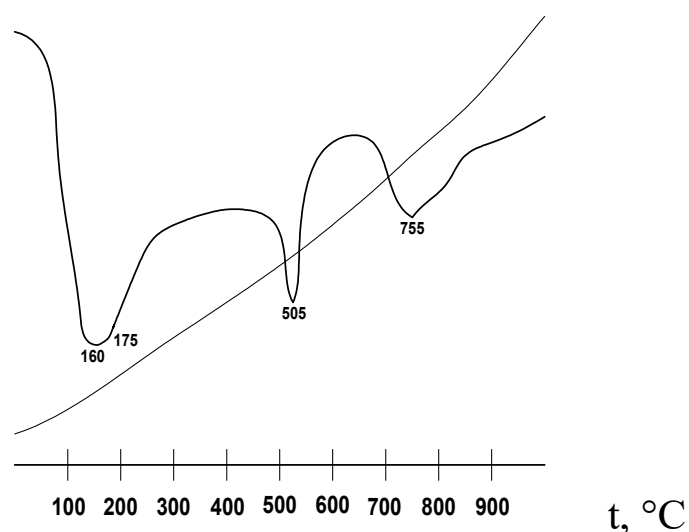


Рисунок 14 – Термограма цементного каменю

По відношенню до першого максимуму варто враховувати, що літературні дані різних авторів про температуру максимальних ендотермічних ефектів для еtringіту *Е*, гідромоноссульфоалюмінатів кальцію *ГМСАК* та гексагонального гідроалюмінату кальцію *ГТАК* неоднозначні. Так, для *Е*

надаються різні температури в загальному інтервалі від 100 до 150°C, а для ГМСАК та ГГАК – від 150 до 220°C.

Другий максимум, що проявляється при температурах 505÷525°C, обумовлений дегідратацією гідроксиду кальцію $Ca(OH)_2$ (портландит).

Третій максимум, що проявляється при температурах 720÷755°C, варто віднести до високоосновних гідросилікатів кальцію.

На термограмі виявляється ендотермічний ефект з максимумом при 140÷160°C, обумовлений формуванням у зразку високосульфатної форми гідросульфоалюмінату кальцію – еtringіту (147°C).

На відміну від рентгенівського аналізу, що фіксує тільки кристалічні утворення (портландит), термографічний аналіз відмічає всі гідратні фази. На термограмах добре виражені ендоефекти при 700÷850°C, що додатково підтверджують утворення гідросилікатних фаз. Цей ендоефект обумовлений повною дегідратацією швидше за все ксонотліту C_6S_6H , хоча не варто виключати можливої наявності гіроліту $C_2S_3H_2$.

3.3 Спектральний аналіз (інфрачервона спектроскопія)

Під поняттям «спектральний аналіз» слід розуміти фізичний метод аналізу хімічного складу речовини, заснований на дослідженні спектрів випромінювання і поглинання атомів або молекул. Ці спектри визначаються властивостями електронних оболонок атомів і молекул, коливаннями атомних ядер у молекулах і обертанням молекул, а так само впливом маси і структури атомних ядер на положення енергетичних рівнів. Характер спектрів змінюється при взаємодії атомів або молекул з навколишнім середовищем.

При спектральному аналізі використовується широкий інтервал довжин хвиль – від рентгенівських до макрорадіохвиль. Однак ми обмежимося лише розглядом методів спектрального аналізу в області інфрачервоного випромінювання.

Для цілей молекулярного спектрального аналізу за інфрачервоними спектрами поглинання використовують частіше область

спектра з довжиною світлових хвиль λ від 2 до 25 *мкм*, що згідно з $\gamma = \frac{10000}{\lambda}$ відповідає хвильовим числам $\gamma = 5000 \div 400 \text{ см}^{-1}$ (зворотні сантиметри).

Молекулярний спектральний аналіз є оптичним методом, що дозволяє за спектрами визначати склад і кількість молекул у досліджуваній речовині. Він заснований на вивченні динаміки руху молекул, зокрема, їхніх коливань під впливом зовнішнього випромінювання. На збудження коливальних рухів певних молекул витрачається (поглинається) енергія променів певної довжини хвилі. Таким чином, метод заснований на одержанні спектрів поглинання. Характер поглинання інфрачервоних променів залежить від атомно-молекулярного складу досліджуваних речовин, а ступінь поглинання – від кількості поглинаючих атомних угруповань. У результаті, поряд з якісними характеристиками досліджуваних речовин, можна робити кількісну оцінку атомно-молекулярного складу досліджуваної проби.

3.3.1 Апаратура для інфрачервоної спектроскопії. Принцип дії

Метод інфрачервоної спектроскопії одержав найбільше поширення при дослідженні будівельних матеріалів, що вироблені на основі як органічної, так і неорганічної сировини. Для цієї мети використовуються інфрачервоні спектрофотометри вітчизняного і закордонного виробництва ІЧС-14, ІЧС-29, УР-20 (Carl Zeiss) та ін.

Основними складовими частинами приладів є: джерело випромінювання, монохроматор і фотометричний пристрій із приладом, що реєструє (рисунок 15).

Як джерело випромінювання найчастіше використовується глобар 1 з карбіду кремнію, що розігрівається до 1200°C.

Випромінювання у вигляді двох рівнобіжних пучків проходить через кювету з досліджуваною речовиною 2 і кювету порівняння 3, надходить на секторне дзеркало 4, а після монохроматора 5 розкладається в спектр, що окремими частинами попадає на призму з галогеніду металу 6. Далі отримані промені з визначеним хвильовим числом надходять у

приймач випромінювання 7, де перетворюються у відповідну електричну напругу. Після підсилювача 8 електричні імпульси фіксуються самописом 9.

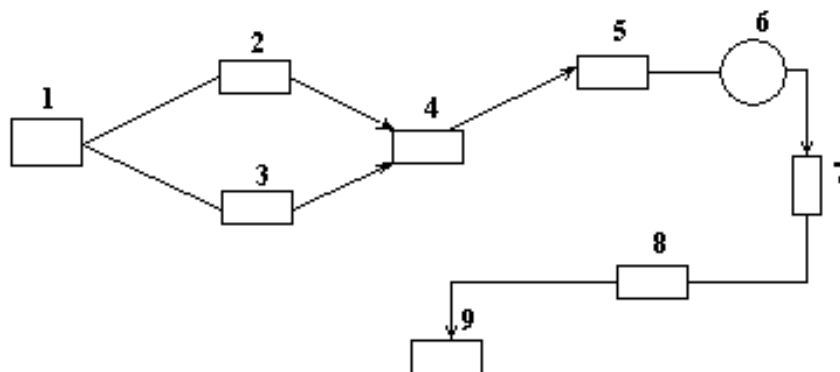


Рисунок 15 – Принципова схема інфрачервоного спектрофотометра

Програма роботи приладу задається заздалегідь і автоматично підтримується в процесі зйомки.

Оцінка величини поглинання випромінювання здійснюється порівнянням інтенсивності випромінювання до і після зразка. Інтенсивність випромінювання визначається спеціальними приладами – високочутливими вакуумними термоелементами. Спектр записується на діаграмній стрічці, причому шкала його може бути дана в хвильових числах і в довжинах хвиль, що відзначаються друкувальним пристроєм на папері, покритому спеціальним складом.

3.3.2 Підготовка проб і методика дослідження

На інфрачервоному спектрофотометрі можуть вивчатися матеріали, що знаходяться в будь-якому агрегатному стані. Гази і рідини поміщаються в спеціальні кювети. Тверді тіла вивчаються у вигляді прозорих таблеток, що пресуються із суміші порошків *KBr* з досліджуваною речовиною. Порошки отримують подрібнюванням в агатовій ступці до проходження через сито №016 (1480 отворів на 1 см²).

Бромистий калій попередньо висушують у вакуумі або при температурі 110÷145°C протягом 24÷48 год. Досліджувана речовина дегідратується відповідно до опису 3.1.2.

Далі суміш з 99÷99,8% KBr і 1÷0,2% досліджуваної речовини ретельно розтирають і перемішують в агатовій ступці протягом 5÷6 хв. Наважку суміші в кількості 300÷400 мг поміщають у прес-форму і пресують під тиском 9000 кг/см^2 у таблетки товщиною до 1 мм, прозорі для інфрачервоних променів.

3.3.3 Приклади використання спектрального аналізу

Більшість хімічних сполук має виборче поглинання при певних частотах в інфрачервоній області спектра. На отриманих спектрах виділяються максимуми областей (смуг) поглинання, що порівнюються з табличними даними або еталонними спектрами. Експериментально показано, що наявність у речовині певних груп атомів обумовлює появу на ІЧ-спектрах характерних смуг поглинання. Так, наприклад, на рисунку 16 наведено інфрачервоний спектр проби, що складає цементний камінь. Поглинання виражене у відсотках, а хвильове число у зворотних сантиметрах (см^{-1}).

У структурі твердих тіл вода може знаходитись у вигляді молекул H_2O (кристалізаційна та в деяких випадках адсорбована) та у вигляді груп OH основних або кислотних. Наявність молекул води характеризується появою смуг поглинання у двох областях: 3700÷3000 та 1700÷1600 см^{-1} . Друга область характерна для молекул H_2O , у той час як перша в рівній мірі характерна для OH -груп.

Наявність гідроксильної групи у сполуках обумовлює появу смуг поглинання в області 2500÷3600 см^{-1} , які характеризують валентні коливання OH -груп, а при 1250÷1400 см^{-1} – деформаційні коливання OH -груп. Крім того, в області від 800 до 1000 см^{-1} проявляється інша смуга поглинання, обумовлена деформаційними коливаннями OH -груп, її положення залежить від довжини та міцності зв'язку метал – гідроксил.

Смуги в області від 900 до 1100 (валентні коливання) та від 430 до 460 см^{-1} (деформаційні коливання) так само, як і смуга 668 см^{-1} , відносяться до смуг поглинання $Si-O$ -груп.

В області характеристичного поглинання силікатів різних типів по мірі зростання ступеня „конденсації” тетраедрів SiO_4

[SiO_4 (ізолювані) $\rightarrow Si_2O_7 \rightarrow (SiO_3) \infty$ (ланцюги) $\rightarrow (Si_2O_5) \infty$ (шари) \rightarrow тривимірні структури] зміщуються в бік високих частот. Так, для „ізолюваних” тетраедрів ортосилікатів областю характеристичного поглинання є $950 \div 900 \text{ см}^{-1}$, а для „конденсованих” тетраедрів кремнезему – близько 1100 см^{-1} .

Різні модифікації кремнезему (кварц, тридиміт, кристобаліт) характеризуються різними спектрами поглинання (особливо в області низьких частот). Тим не менш всі вони виявляють інтенсивне поглинання в області 1100 см^{-1} .

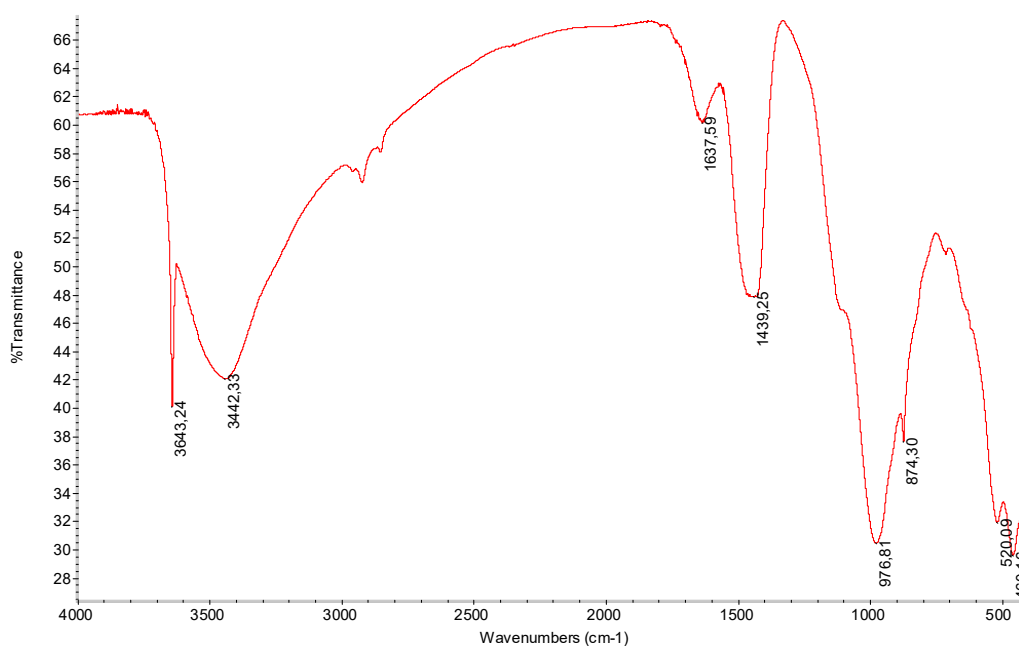


Рисунок 16 – Інфрачервоний спектр цементного каменю

Зростання координаційного числа завжди призводить до зміщення характеристичної області поглинання у бік низьких частот.

ІЧ-спектри алюмосилікатів дуже чутливі до заміщення іонів з різними зарядами. Заміщення іонів у вузлах з визначеною координацією буде сильно впливати на смуги поглинання (зміна інтенсивності поглинання та зміна частоти), які зв’язані з іонами, що знаходяться у вузлах з тією ж координацією. Введення тривалентних іонів у вузли з тетраедричною координацією, наприклад, Al^{3+} замість Si^{4+} , у всіх випадках викликає зміщення смуг поглинання головного валентного коливання $Si-O$ (область від 900 до 1100 см^{-1}) у бік менших частот за рахунок збільшення в

середньому відстані $(Si, Al)-O$ та повного характеру зв'язку. Частота валентного коливання зв'язку $Si-O$ зменшується лінійно зі збільшенням частки іонів алюмінію в положенні з тетраедричною координацією. Силова постійна деформаційного коливання зв'язку $Si-O-Si$ помітно не змінюється при заміщенні Si^{4+} на Al^{3+} .

Інтенсивність смуги $H-O-Al$ також дуже чутлива до введення двовалентних іонів в октаедричне положення – зменшується зі збільшенням ступеня заміщення.

Одне з суттєвих обмежень у використанні ІЧ-спектроскопії при вивченні твердих тіл полягає в тому, що зв'язок катіон–кисень не дає ніякої характеристичної смуги, якщо катіон лужний (Na, K) або лужноземельний (Ca, Sr, Ba). Це обмеження особливо важливо враховувати при вивченні спектрів в'язучих речовин.

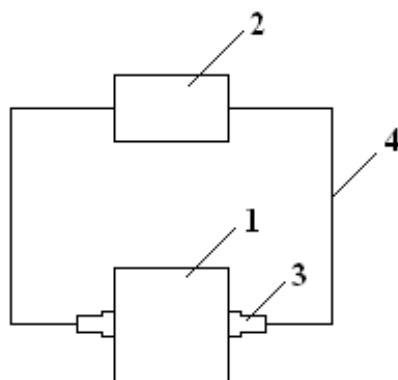
4 ЕЛЕКТРОФІЗИЧНІ МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕНЬ

Особливе значення мають електричні властивості будівельних матеріалів, які використовуються в залізничному будівництві. В Україні майже 50% залізниць електрифіковані і тому більшість споруд на залізничному транспорті знаходиться в зоні впливу виникаючих струмів витоку. При цьому через конструкцію можливе протікання електричних струмів різного роду та значення. Для того щоб вміти оцінювати значення цих струмів, передбачити результати їх впливу на конструкцію, забезпечити надійність її роботи як елемента електротехнічної схеми, в першу чергу необхідно знати електричні властивості матеріалів. Для того щоб контролювати електроізоляційні властивості елементів колії та електропровідність матеріалів конструкцій, необхідно постійно проводити вимірювання електроопору матеріалів, а також величини струмів витоку навколо конструкції.

4.1 Прилади для електрофізичних досліджень. Принцип дії

У залежності від параметрів, які необхідно визначити, в ході досліджень використовують широке коло методів визначення електричних властивостей матеріалів.

Найбільш поширеними є методи вимірювання електроопору матеріалів. Вимірювання проводиться за схемою рисунка 17.



1 – зразок матеріалу, що досліджується; 2 – міст опору;
3 – електроди; 4 – дріт

Рисунок 17 – Схема вимірювання електричного опору

Якщо проводиться вимірювання опору зразків деталей конструкції або зразків пористих матеріалів, то як електроди використовуються мідно-сульфатні електроди, що не поляризуються (рисунок 18).

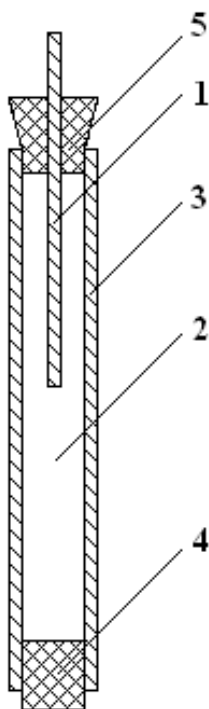


Рисунок 18 – Мідно-сульфатний електрод

Мідно-сульфатний електрод, що не поляризується, складається з мідного стержня 1, який занурений у водний насичений розчин мідного купоросу CuSO_4 2; розчин заливається в спеціальну посудину 3, дно якої виконано з пористого матеріалу 4.

Замість мідно-сульфатних електродів можливо використовувати металеві електроди, що виготовлені з металевої фольги. Щільне прилягання цих електродів до поверхні зразка здійснюється за допомогою струбцини та прокладного шару з пористої гуми.

Вимірювання виконують при постійному струмі. Але якщо матеріал або зразок являє собою пористий матеріал, насичений водою, з високорозвинутою питомою поверхнею, то є вірогідність виникнення явища поляризації. У такому випадку необхідно проводити вимірювання при змінному струмі (для бетонів – частота 1000 Гц).

4.2 Приклади використання

Частіше за все при будівництві споруд використовують матеріали з відомими електричними властивостями, однак є такі матеріали, у яких ці властивості під впливом різних чинників можуть змінюватись в широких межах.

На залізницях України широко використовуються дерев'яні матеріали. Умови експлуатації передбачають поперемінне насичення водою та висушування елементів конструкції, важливо враховувати вплив цих умов на електричні властивості матеріалу. Контролювати ці властивості можливо за допомогою електрофізичних методів.

При будівництві або експлуатації споруд часто використовують різні домішки для поліпшення експлуатаційних або виробничих властивостей. На залізниці не допускається використання домішок, що знижують електричний опір елементів колії. Для оцінки впливу цих домішок на електричні властивості матеріалу використовують електрофізичні методи дослідження.

При використанні домішок, що скорочують час тужавіння бетону, електричний опір матеріалу значно знижується за рахунок збільшення концентрації електроліту рідкої фази. Але

якщо ці домішки повністю входять в структуру твердої фази, то змін електричних властивостей бетону не відбувається. Тобто, контролюючи електричні властивості, можна опосередковано контролювати і процеси кристалоутворення в бетоні.

Контрольні запитання

- 1 Що таке властивість матеріалу? Чим вона визначається?
- 2 Що таке речовина?
- 3 Дати визначення системи.
- 4 Дати визначення гомогенної системи.
- 5 Що називають фазою системи?
- 6 Дати визначення гетерогенної системи.
- 7 Дати визначення структури.
- 8 Двокомпонентна структура і її структурні елементи.
- 9 Особливість рентгеноструктурного аналізу матеріалів.
- 10 На чому заснований принцип ультрафіолетової дефектоскопії?
- 11 Особливість диференційно-термічного аналізу.
- 12 Особливість інфрачервоної спектроскопії.
- 13 Чим обмежується здатність оптичної і електронної мікроскопії?

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1 Астреева О.М. Петрография вяжущих материалов. – М.: Госстройиздат, 1959.

2 Горшков В.С., Тимашев В.В. Методы физико-химического анализа вяжущих веществ. – М.: Высш. шк., 1963.

3 Горшков В.С., Тимашев В.В., Савельев В.Г. Методы физико-химического анализа вяжущих веществ. – М.: Высшая школа, 1981.

4 Декорирование поверхности твердых тел / Г.И. Дистлер, В.П. Власов, Ю.М. Герасимов и др. – М.: Наука, 1976. – 111 с.

5 Зевин Л.С., Хейкер Д.М. Рентгеновские методы исследования строительных материалов. – М.: Стройиздат, 1965.

6 Карякин Л.И. Петрография огнеупоров. – Харьков: Metallurgizdat, 1962.

7 Люминесцентная дефектоскопия неорганических строительных материалов / Л.Я. Малкес, О.П. Мчедлов-Петросян, А.Г. Ольгинский, Л.И. Сукиасов, А.А. Старосельский // Дефектоскопия. – 1973. – № 1. – С.121.