



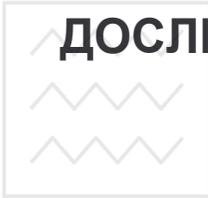
Національний університет
водного господарства та
природокористування

Міністерство освіти і науки України

Національний університет водного господарства та
природокористування

Л.Й. Дворкін, І.Г. Скрипник

**ФІЗИКО-ХІМІЧНІ І ФІЗИЧНІ МЕТОДИ
ДОСЛІДЖЕНЬ БУДІВЕЛЬНИХ
МАТЕРІАЛІВ**



Національний університет
водного господарства
та природокористування

Навчальний посібник

*Затверджено вченою радою Національного універси-
тету водного господарства та природокористування*

Рівне 2006

УДК 691:544.016 (075.8)
ББК 24.46:38.3я73
Д 24

Затверджено вченою радою НУВГП. Протокол № 7 від 30 червня 2006 р.

Рецензенти: **Дерев'янка В.М.**, доктор технічних наук, професор Придніпровської державної академії будівництва та архітектури;

Вировий В.М., доктор технічних наук, професор Одеської державної академії будівництва і архітектури;

Джунь Й.В., доктор фізико-математичних наук, професор Міжнародного університету „РЕГГ” ім. С. Дем'янчука

Дворкін Л.Й., Скрипник І.Г.

Д 24 Фізико-хімічні і фізичні методи досліджень будівельних матеріалів.: Навчальний посібник. – Рівне: НУВГП, 2006. – 220 с.

ISBN 966-327-053-5

У навчальному посібнику викладено основні методи фізико-хімічних і фізичних досліджень сировини та будівельних матеріалів.

Навчальний посібник призначений для використання у навчальному процесі студентами спеціальності 6.092100 „Технологія будівельних конструкцій, виробів і матеріалів”, а також може бути використаний студентами інших будівельних спеціальностей, аспірантами, науковими співробітниками та спеціалістами з даної галузі виробництва.

Табл. 9, іл. 122, список літературних джерел 127.

У підготовці навчального посібника до видання брали участь студенти спеціальності 6.092100 „Технологія будівельних конструкцій, виробів і матеріалів” факультету будівництва і архітектури Національного університету водного господарства та природокористування Вовк О.В., Харчишин С.В., Якимчук І.В., Шимко І.І., Дудчак О.М., Перова О.О., Канкров І.М., Войціщук О.В., за що автори висловлюють свою вдячність.

УДК 691:544.0.16 (075.8)

ББК 24.46:38.3я73

ISBN 966-327-053-5

© Дворкін Л.Й., Скрипник І.Г., 2006

© Національний університет водного господарства та природокористування, 2006



ПЕРЕДМОВА

Розробка технології виготовлення ефективних будівельних конструкцій, виробів і матеріалів передбачає встановлення взаємозв'язку між їх складом, структурою та властивостями, оптимізацію складу вихідної сировини і фізико-хімічних процесів її обробки. Залежно від поставленої мети використовують ті або інші інструментальні фізико-хімічні і фізичні методи досліджень матеріалів на атомно-молекулярному, субмікроскопічному, мікроскопічному та макроскопічному рівнях.

Використання фізико-хімічних і фізичних методів досліджень спрямоване на вивчення основних закономірностей, технологічних процесів, склад сировинних сумішей і готових продуктів, що дозволяють прогнозувати експлуатаційні властивості кінцевого продукту і виготовляти у промисловості будівельні матеріали з наперед заданими фізико-механічними і фізико-хімічними властивостями на основі використання ресурсозберігаючих технологій.

Володіння методами фізико-хімічних і фізичних досліджень дозволяє визначати якісний і кількісний склад матеріалів, їх будову, структуру та властивості в широких межах температур, в різних агрегатних станах, при незначних і великих концентраціях компонентів та ін. Дослідження властивостей матеріалів на сучасному науковому рівні ґрунтуються не на даних одного будь-якого методу досліджень, навіть самого сучасного, а на даних комплексу незалежних методів. Тільки такий підхід до вивчення досліджуваного об'єкту виключає однобічність досліджень і гарантує достатню надійність одержаних результатів.

Навчальний посібник призначений для студентів спеціальності 6.092100 „Технологія будівельних конструкцій, виробів і матеріалів” денної і заочної форм навчання. Представлений матеріал є основою для виконання лабораторних робіт, спрямований на вміння вибирати та поєднувати різні методи фізико-хімічних і фізичних досліджень у проведенні науково-дослідної роботи студентами в процесі фахової підготовки спеціаліста будівельника-технолога та на застосування їх для проведення досліджень і контролю якості будівельних матеріалів на практиці.



1. ОСНОВНІ ПОНЯТТЯ ТА ВИЗНАЧЕННЯ

До **будівельних матеріалів** (від лат. materia – речовина) належать матеріали, які мають властивості, необхідні для їхнього застосування в конструкціях і виробках будівельного призначення. Вони можуть бути природними, тобто утвореними в земній корі або на її поверхні, а також штучними, одержаними внаслідок промислової переробки природної сировини. За хімічним складом будівельні матеріали поділяють на неорганічні або мінеральні та органічні або полімерні. Склад, будова, структура і властивості будівельних матеріалів визначаються відповідними **методами досліджень**. Метод (від гр. methodos) – спосіб пізнання явищ природи.

1.1. Фізико-хімічний аналіз

У 1913р. М.С.Курнаков, узагальнивши кількісні методи хімічних досліджень, використаних Ломоносовим, Лавуазьє, Дальтоном, Менделєєвим, Гіббсом, Вант-Гоффом, Розебомом, Ле Шательє, Схрейнемакерсом та багатьма іншими вченими, запропонував метод дослідження речовин, „общий прием которого состоит в количественном изучении свойств равновесных систем, образованных двумя и более компонентами, в зависимости от их состава” називати **фізико-хімічним аналізом** (Курнаков М.С. Введение в физико-химический анализ. -Л.: НХТИ ВСНХ, 1925. -88с.).

Фізико-хімічний аналіз став теоретичною і практичною основою для рішення багатьох питань технології будівельних матеріалів, для вибору раціональних схем і режимів виробництва, оскільки необхідно в кожному випадку знати залежність між складом, станом і властивостями фізико-хімічної системи, яка зазнає перетворень.

Відокремлена від зовнішнього середовища сукупність речовин або тіл, здатних взаємодіяти, називається **матеріальною системою**. **Термодинамічною** називається система, між окремими частинами якої можливий обмін енергією. Якщо між частинами системи можливий обмін не тільки енергією, але і речовиною, то така система називається **фізико-хімічною**. Системи можуть бути **гомогенними**, тобто однорідними, які складаються із однієї фази, і **гетерогенними** – які складаються із двох або більшого числа фаз, утворюючих неоднорідну суміш. Для гетерогенної системи характерна наявність поверхонь розділу між фазами, які відрізняються властивостями. Відмінність у влас-

тивостях окремих фаз гетерогенної системи дозволяє, в принципі, проводити їх механічне розділення. Гомогенна система може знаходитись у будь-якому агрегатному стані. Прикладом гомогенної системи є ненасичений розчин солі у будь-якому розчиннику, злиток з металу, газ або суміш газів у балоні. Гомогенна система, склад якої може змінюватись в деяких межах або необмежено, називається **розчином**. Розчини бувають рідкі, тверді і газоподібні. Гетерогенні системи являють собою або різні агрегатні стани однієї і тієї ж речовини (лід – вода, вода – пара та ін.) або різні кристалічні модифікації (сіре і біле олово та ін.), чи різні продукти взаємного розчинення (насичений розчин солі – тверда сіль), або дві не змішувані рідини (вода – масло), чи продукти взаємодії різних речовин (розплав – компоненти або хімічні сполуки в твердому стані). **Фаза** – це гомогенна частина гетерогенної системи, що знаходиться в одному і тому ж агрегатному (і модифікаційному) стані, з однаковими фізичними та хімічними властивостями і яка має границю (поверхню) розділу. Так, наприклад, якщо посудина заповнена водою, в якій плаває лід, то вона містить три фази: тверда фаза – лід, рідка фаза – вода і газоподібна фаза – повітря. Не потрібно ототожнювати агрегатний стан із фазою. В той час як **агрегатних станів** всього чотири – твердий, рідкий, газоподібний і плазма, то фаз – необмежене число. Навіть в однієї і тієї ж хімічної речовини в твердому агрегатному стані може бути кілька фаз внаслідок явища поліморфізму (ромбічна і моноклінна сірка, сіре і біле олово та ін.), в рідкому стані можлива рівновага кількох фаз, наприклад, вода і масло, керосин і вода та ін., в газоподібному стані при невеликих тисках може бути тільки одна фаза, оскільки при таких умовах всі гази змішуються у будь-яких пропорціях, утворюючи однорідну систему.

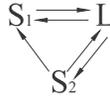
Поліморфізмом називають здатність речовин змінювати свою кристалічну структуру (кристалізуватись у різних модифікаціях) при зміні зовнішніх умов. Різні модифікації прийнято позначати грецькими буквами α , β , γ ..., причому перші букви, як правило, відносяться до модифікацій, стійких при більш високих температурах. Існує два види поліморфних перетворень. Якщо кожна із модифікацій речовини має свою область стабільності, то такі модифікації **енантиотропні**. Перетворення однієї модифікації в іншу здійснюється при постійному тиску і певній температурі переходу, при якій модифікації знаходяться у стані рівноваги і однаково стійкі. Сам процес оборотний і його можна зобразити схемою:





де S_1 і S_2 – кристалічні модифікації (фази) речовини; L – рідка фаза.

Перетворення однієї модифікації в іншу, при якому зворотній перехід неможливий, називається **монотропним** – перетворенням в одному напрямку. Взаємне відношення двох твердих модифікацій і рідкої фази при цьому зображається схемою:



з якої видно, що нестійка модифікація S_2 завжди прагне перейти в стійку S_1 , а зворотне перетворення неможливе. Монотропні модифікації не можуть знаходитись у рівновазі між собою.

Нехай система з початкового стану переходить у який-небудь інший, а пізніше повертається у початковий. Це повернення системи можна здійснити двома способами (рис. 1.1, а і б). При першому способі система в зворотному напрямку проходить ті ж проміжні стани, а у другому способі (рис. 1.1, б) деякі проміжні етапи система не проходить. Хоча при обох способах система повертається у початковий стан, але перший випадок є ілюстрацією **оборотного** процесу, а другий – **необоротного**.

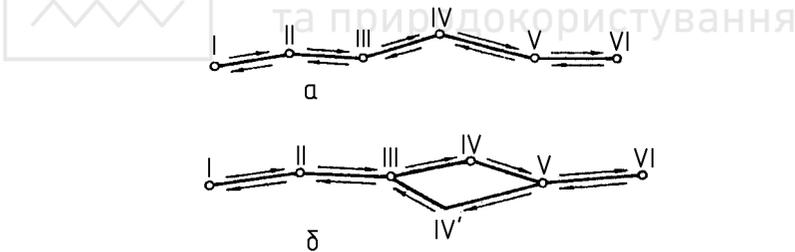


Рис. 1.1. Оборотний а і необоротний б процеси

Оборотний процес відрізняється від необоротного тим, що він припускає можливість повернення системи до початкового стану саме так, щоб у навколишньому середовищі не відбулося ніяких змін. Необоротний процес цього не забезпечує. Оборотні процеси можливі тільки в ідеальних випадках. Умовою оборотності процесу є те, що всі часткові процеси, з яких він складається, повинні бути рівноважними, якщо ж хоч би один з цих часткових процесів не рівноважний, то і весь загальний процес не можна назвати зворотнім.

Систему, яка може обмінюватись із іншою системою (з оточуючим середовищем) енергією і речовиною, називають **відкритою** (не-

замкнутою), а якщо тільки енергією – **закритою** (замкнутою). Якщо система не обмінюється з іншою системою ні енергією, ні речовиною, її називають **ізованою**. **Однорідною** називається система, яка має однакові властивості у будь-яких, довільно вибраних її частинах. Однорідна система – гомогенна в стані рівноваги.

Система характеризується притаманними їй термодинамічними властивостями або параметрами стану: масою m , об'ємом V , тиском p , температурою T , густиною ρ , концентрацією c та ін. Властивості системи розділяються на дві категорії. Перша – це властивості **екстенсивні**, тобто сумуючі: спільний об'єм, маса або кількість речовини (молей), інтенсивність спектральної лінії та ін. двох систем дорівнює сумі об'ємів, мас, молей, інтенсивностей цих систем, взятих окремо. Друга категорія – це властивості, які вирівнюються при утворенні складної системи, їх називають **інтенсивними**: тиск, температура, концентрація, частота лінії спектру та ін. Величини таких властивостей не адитивні. Для екстенсивних властивостей величина пропорційна масі, а для інтенсивних – не залежить від маси. Інтенсивні властивості в силу своєї специфіки часто використовують в якості **незалежних термодинамічних параметрів**. Якісний аналіз речовин ґрунтується на інтенсивних властивостях речовини, а кількісний на екстенсивних. Віднесення екстенсивної властивості до одиниці об'єму або маси перетворює цю властивість в інтенсивну (молярний об'єм, густина, хімічний потенціал та ін.).

Стан системи може бути стаціонарним і рівноважним. **Стаціонарним** станом називається такий стан системи, який не змінюється із часом.

Термодинамічно рівноважним, або просто рівноважним, називається такий стан, який не змінюється із часом, причому ця незалежність не зумовлена протіканням будь-якого зовнішнього по відношенню до системи процесу (рівноважний стан є частковим випадком стаціонарного стану тієї або іншої системи). При стаціонарному стані температура і тиск зберігають постійне значення. При рівноважному стані ці величини не тільки постійні, але однакові у всіх точках системи. Для визначення стану розчинів необхідно, окрім температури і тиску, вказати ще концентрації розчинених речовин. Всі ці величини, що характеризують стан системи, називаються параметрами стану.

Складовими частинами називають індивідуальні речовини, що складають дану систему і здатні до самостійного існування. Наприклад, при розчиненні $NaCl$ у воді сіль дисоціює на іони, але система

має тільки дві складові частини $NaCl$ і H_2O , оскільки окремі іони не можуть бути виділені. У системі, утвореної водою і сіллю обидві складові частини слід визнати компонентами. **Компонентами** називають хімічні індивідуальні речовини, найменше число яких достатнє для утворення всіх фаз рівноважної системи.

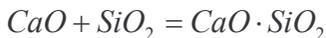
Систему, складові частини якої не вступають між собою у хімічні реакції називають **фізичною системою**. У фізичних системах мають місце процеси, які супроводжуються енергетичними ефектами, але без зміни хімічної природи речовини. В таких системах число компонентів дорівнює числу складових частин. Причому під складовими частинами системи розуміють ті утворюючі її речовини, які здатні до існування в ізольованому вигляді. При наявності взаємодії між складовими частинами систему відносять до хімічних систем. У **хімічній системі** всі речовини або частина із них хімічно взаємодіють між собою, причому мають місце енергетичні ефекти і зміна хімічної природи компонентів системи. Число компонентів хімічної системи (незалежних речовин) дорівнює числу її складових, зменшеному на число незалежних хімічних реакцій, які протікають у даній системі.

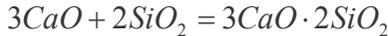
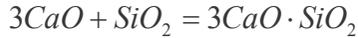
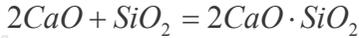
Приклад фізичної системи – рівноважна система, яку утворює лід, рідка вода і пара (рис. 1.2). Така система складається із одного компонента – води, яка може існувати в трьох фазах: твердій (область ВОС), рідкій (АОС) і газоподібній (АОВ). При цьому число фаз, які можуть існувати в рівновазі залежить від температури і тиску.

Приклад хімічної системи – система, що складається з карбонату кальцію, яка при відповідній температурі дисоціює на оксид кальцію і двооксид вуглецю: $CaCO_3 \rightleftharpoons CaO + CO_2$.

Загальне число складових системи 3, число хімічних реакцій 1. Відповідно, число незалежних складових системи (число компонентів) $K = 3 - 1 = 2$. В принципі, не має значення, які складові частини прийняти за компоненти. Можна, наприклад, за компоненти прийняти $CaCO_3$ і CaO . Тоді CO_2 можна рахувати продуктом термічної дисоціації $CaCO_3$. Якщо ж за компоненти прийняти CaO і CO_2 то $CaCO_3$ можна розглядати як продукт їх взаємодії.

В системі, яка утворена оксидом кальцію і двооксидом кремнію, можливі всі 4 хімічні реакції:



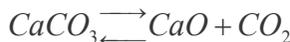


Загальне число складових системи 6 (CaO , SiO_2 , $3CaO \cdot SiO_2$, $2CaO \cdot SiO_2$, $3CaO \cdot 2SiO_2$, $CaO \cdot SiO_2$), число реакцій 4. Число компонентів $K = 6 - 4 = 2$ (CaO і SiO_2).

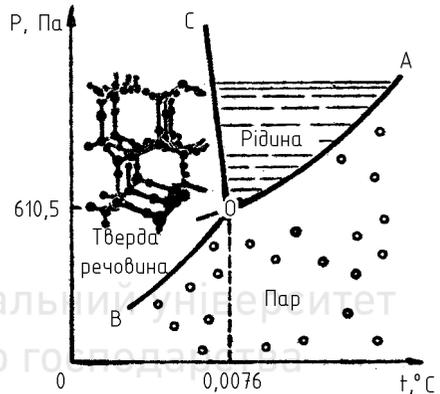
В залежності від кількості компонентів системи підрозділяють на однокомпонентні, двокомпонентні (подвійні), трикомпонентні (потрійні) і багатокомпонентні системи.

Гомогенна (однорідна) система є однофазною, а гетерогенна (неоднорідна) – дво- або багатofазною. Якщо розглянути гетерогенну систему, в якій немає хімічної взаємодії, а є лише фазові переходи, то при постійній температурі і тиску існує так звана **фазова рівновага**.

Ця рівновага характеризується деяким числом фаз, компонентів і числом степенів вільності. Гетерогенна (міжфазова) рівновага – рівновага між двома фазами або більшою кількістю фаз. Основний закон гетерогенних рівноваг виражає залежність між числом параметрів стану фізико-хімічної системи, числом степенів вільності (варіантністю) і числом фаз, утворюючих систему. **Гетерогенні реакції** – хімічні реакції, що протікають в гетерогенному середовищі по поверхні дотикання перебуваючих у різних фазах взаємодіючих компонентів. Наприклад, термічна дисоціація карбонату кальцію при одержанні вапна в процесі прокалювання вапняку:



Числом степенів вільності системи називають найменше число параметрів, що характеризують стан системи. **Варіантність системи** – число термодинамічних степенів вільності рівноважної фізико-хімічної системи, тобто число параметрів стану системи, які можна



ОВ – крива сублімації, ОС – крива плавлення, ОА – крива тиску пари

довільно змінювати (варіювати) в певних межах без зміни числа фаз в системі. Варіантність визначається числом незалежних змінних (тиск, температура, концентрація компонентів), повністю характеризуючих стан системи. Систему називають **безваріантною** (інваріантною, нон-варіантною), якщо варіантність її дорівнює нулю, тобто дана фазова рівновага існує лише при певних значеннях всіх параметрів системи. Наприклад, система із льоду, рідкої води і пари (три фази) при температурі $+0,0076^{\circ}\text{C}$ і тиску $610,5 \text{ Па}$ безваріантна (рис. 1.2, точка 0). Не можна змінювати ні температуру, ні тиск в системі, не змінивши числа її фаз. Система називається **одноваріантною** (моноваріантною, унітарною) при варіантності рівній одиниці. В такій системі одному із параметрів можна у відомому певному інтервалі задавати довільні значення. При цьому не має щезати жодна фаза. Наприклад, одноваріантною є рівноважна система рідка вода – пара (рис. 1.2, крива ОА). Систему, варіантність якої дорівнює двом, називають **двоваріантною** (диваріантною, бінарною). В такій системі можна у відомих певних межах довільно змінювати два параметра – температуру і тиск – без зміни числа фаз. Систему варіантність якої дорівнює трьом, називають **трехваріантною**, а систему з числом степенів вільності більше трьох – **багатоваріантною**. Число степенів вільності – термін більш жививаний, ніж варіантність.

Правило фаз Дж.Гіббса (закон рівноваги фаз) встановлює співвідношення між числом компонентів, числом фаз і числом степенів вільності ізольованої рівноважної фізико-хімічної системи. Сума числа степенів вільності C і числа фаз Φ дорівнює числу компонентів K , збільшеному на 2:

$$\Phi + C = K + 2$$

В загальному випадку математичний вираз закону має вигляд:

$$\Phi + C = K + n$$

де n – число параметрів визначаючих стан системи.

Найчастіше всього хімічні системи залежать тільки від температури і тиску, тому $n=2$.

Для систем, що плавляться при високих температурах, один із параметрів стану системи – тиск зберігає постійне значення, оскільки газоподібна фаза практично відсутня. Вплив тиску на такі системи дуже незначний, і ним можна знехтувати. Правило фаз в такому випадку має вигляд:

$$\Phi + C = K + 1$$



Коли обидва параметра стану (тиск і температура) залишаються постійними, тоді правило фаз матиме вигляд:

$$\Phi + C = K$$

У випадку використання в якості параметрів стану, окрім тиску і температури, додаткових незалежних змінних, потрібно до правої частини рівняння правила фаз додати по одиниці на кожний новий введений параметр.

Як приклад використання правила фаз розглянемо однокомпонентну ($K=1$) рівноважну систему води, складену з однієї, двох і трьох фаз (рис. 1.1). В першому випадку система двохваріантна ($C = 1 + 2 - 1 = 2$), у другому – одноваріантна ($C = 1 + 2 - 2 = 1$) і в третьому – безваріантна ($C = 1 + 2 - 3 = 0$). Дійсно, при наявності в системі рідкої фази можна у відомих певних межах змінювати температуру і тиск без утворення нової фази. У другому випадку (система складається з двох фаз, наприклад, рідкої води і насиченої пари (рис. 1.1, крива ОА) довільно змінювати можна лише один з параметрів стану системи (температуру або тиск), оскільки вони пов'язані між собою функціонально залежністю. Якщо до системи прикласти тиск, переважаючий зрівноважувальний, то пара конденсується, а якщо менший за рівноважний, то вода перетворюється у пару. В першому і другому випадку одна із фаз щезає. Рівноважна система, яка складається з трьох фаз (лід, рідка вода і пара) може існувати лише при певних значеннях температури і тиску.

В основу **фізико-хімічного аналізу** покладено правило Дж.Гіббса і сформульовані **принципи неперервності і відповідності**, розроблені і вперше введені М.С.Курнаковим. За визначенням М.С.Курнакова фізико-хімічний аналіз є геометричний метод дослідження хімічних перетворень. Згідно першому із цих принципів, при неперервній зміні складу системи або іншого параметру стану властивості окремих фаз системи змінюються неперервно. Принцип відповідності стверджує, що кожній фазі і кожній сукупності фаз відповідає певний геометричний образ на діаграмі (точка; лінія; обмежена кількома лініями ділянка площини; поверхня; обмежений кількома поверхнями об'єм; для багатоконпонентних систем – відповідні елементи багатомірних просторів). Якщо в системі при безперервній зміні складу утворюється недисоційована хімічна сполука постійного складу, то на діаграмі склад-властивість спостерігається сингулярна точка, яка відповідає утворенню недисоційованої хімічної сполуки. При різномірних рівновагах

отримуємо числові дані для характеристики складу і умов утворення окремих фаз, не вдаючись до їх виділення.

Фізико-хімічний аналіз – це метод дослідження фізико-хімічних систем, оснований на вивченні залежностей рівноважної системи (температура початку кристалізації, розчинність, електропровідність та ін.) від параметрів стану (склад, температура, тиск). Такі залежності виражають у вигляді діаграм параметр стану–властивість або параметр стану–інший параметр стану. Найбільше значення мають діаграми склад–властивість і діаграми склад–температура (діаграми стану, розчинності, плавлення). Аналіз таких діаграм дозволяє зробити висновки про характер взаємодії компонентів системи, склад і стабільність утворених в системі хімічних сполук, розчинів (твердих або рідких), пари та областях їх існування.

1.2. Хімічні, фізичні і фізико-хімічні методи аналізу

Аналізом вважають будь-який хімічний процес, який дозволяє визначати якісний і кількісний склад речовини або суміші речовин, тобто встановлення з яких елементів і молекул складена дана речовина і який вміст кожного елемента в цій речовині. **Хімічний елемент** – це сукупність атомів з однаковим порядковим номером (з певним додатнім зарядом ядра), а **молекула** – це найменша частина хімічної сполуки, якій притаманні всі її хімічні властивості. Молекули хімічної сполуки тобто **складної речовини** багатоелементні ($NaCl$, H_2O , H_2SO_4 , NH_3 , CO_2), молекули **простих речовин** – одноелементні (H_2 , O_2 , N_2 , S_8 , P_4 , Cl_2).

В основу аналітичної хімії покладено методи визначення якісного та кількісного складу і будови **досліджуваних об'єктів**, якими можуть бути індивідуальна сполука, суміш речовин або матеріал. Кожен метод характеризується **межею виявлення** – мінімальна кількість речовини, яку можна виявити або ідентифікувати з певною допустимою похибкою. При дослідженнях об'єкта розрізняють **елементний аналіз** – виявлення окремих елементів, **функціональний** – різних функціональних груп, **молекулярний** – окремих хімічних речовин. Під функціональними або характеристичними розуміють групи, які містять у собі кілька хімічних елементів із притаманними певними хімічними та, значною мірою, фізичними властивостями. До них можна



віднести складні іони і органічні групи: SO_4^{2-} , NO_3^- , $-CH_3$,
 $-COOH$, $-CH_2OH$ та ін.

Розрізняють **хімічні** та **інструментальні** (фізичні і фізико-хімічні) методи аналізу.

Хімічні методи аналізу ґрунтуються на використанні хімічних реакцій і вимірюють або масу одержаного продукту – гравіметричні методи, або об'єм реагентів – волюмометричні методи. Хімічні методи відрізняються високою точністю і простотою обладнання, але невисокою межею виявлення, а гравіметрія – ще і тривалістю проведення дослідів, їх використовують для визначення речовин від десятих частин до декілька десятків відсотків. Вони поступово витісняються фізичними і фізико-хімічними методами аналізу.

Фізичні методи аналізу ґрунтуються на вимірюванні фізичних (головним чином ядерних, атомних, молекулярних) характеристик, які обумовлюють хімічну індивідуальність визначаних компонентів. Такими характеристиками можуть бути спектри випромінювання і поглинання електромагнітного випромінювання. Найбільшого поширення одержали методи спектрального аналізу. При використанні фізичних методів хімічна реакція не проводиться. Методи відрізняються низькою межею виявлення, об'єктивністю результатів, можливістю автоматизації, складним прецизійним вимірювальним обладнанням.

В основу **фізико-хімічних методів** аналізу покладено проведення хімічної реакції з речовинами і їх визначення або за фізичними властивостями продукту реакції, або за допомогою фізичної індикації точки еквівалентності реакції. За виключенням кулонометрії, у всіх методах необхідне калібрування за стандартними зразками порівняння або іншими способами. Методи широко використовуються для аналітичного контролю виробництва. Вони часто відрізняються низькою межею виявлення і швидкістю проведення дослідів, дають можливість у виробничих умовах проводити автоматичний контроль процесів і їх автоматичне регулювання. Окрім зазначеного фізичні і фізико-хімічні методи аналізу використовуються не тільки для аналізів і дослідницьких робіт, але і для автоматизації технологічних процесів у сфері виробництва. Їм притаманна висока чутливість (надійне визначення $10^{-8} \dots 10^{-9}\%$ домішок), швидкість визначення, використання дуже малої кількості речовини, можливість проводити аналіз, в основному, без попереднього розділення речовин, які підлягають визначенню.



При грамотному використанні інструментальні і хімічні методи доповнюють один одного, а кращі аналітичні лабораторії широко використовують одні і другі методи. В певних випадках різні задачі аналізу можуть бути вирішені із застосуванням одного і того ж методу, наприклад, інфрачервоної спектроскопії.

1.3. Фізико-хімічні і фізичні методи досліджень

Фізико-хімічні методи аналізу можна вважати складовою частиною фізико-хімічного аналізу. Вони призначені для рішення утилітарно аналітичних задач. Для прямих фізико-хімічних методів, коли склад визначається як функція властивості, використовують ті ділянки повної діаграми склад–властивість, на яких склад однозначно визначає властивість. У практику аналітичної хімії ввійшли фізико-хімічні методи аналізу, в яких та або інша властивість використовується як індикатор для встановлення точки еквівалентності титрування.

Фізико-хімічним аналізом вивчають не індивідуальні речовини, а фази, з яких утворена гетерогенна система. В якості фаз можуть бути і хімічно чисті речовини (фази постійного складу), і розчини (фази змінного складу). **Фізико-хімічний аналіз** полягає у наступному. Вимірюють яку-небудь фізичну властивість розчину або розплаву (розчинність, температуру плавлення, тиск пари, густину, показник заломлення світла, поверхневий натяг, електропровідність, відносну діелектричну проникність та ін.). Послідовно змінюючи склад, одержують таблицю числових значень вимірювальної властивості. Потім будують діаграму склад–властивість, аналізують залежність між геометричними особливостями такої діаграми і природою розчину або розплаву. Діаграми склад–властивість дозволяють вирішувати задачі про встановлення числа, хімічної природи і границях існування фаз, які утворились при взаємодії компонентів розчинів або розплавів без їх виділення із системи. Між діаграмами розчинності і плавлення немає принципової різниці, оскільки розчинність і плавлення є одним і тим же процесом – переходом речовини із твердого стану в рідкий. Коли тиск мало впливає на стан системи або тиском пари її компонентів можна знехтувати, його вплив тоді не розглядається, і для обох випадків діаграми розчинності або плавлення називають **діаграмами стану конденсованих систем**.

Діаграми стану повністю характеризують фазову рівновагу в фізико-хімічних системах і знаходять широке використання при розрахун-



ках технологічних процесів і керування ними, особливо в хімічній промисловості і металургії, а також у сучасному матеріалознавстві.

М.С.Курнаков об'єднав під загальною назвою "фізико-хімічний аналіз" метод дослідження речовин за будь-якою вимірювальною властивістю системи, не тільки за температурами фазових перетворень, але і за електропровідністю, внутрішнім тертям, об'ємними властивостями, твердістю та ін. Так виникли окремі **методи фізико-хімічного аналізу** – кондуктометрія, віскозиметрія, дилатометрія та ін. Величини і одиниці їх вимірювань, які використовують у фізиці і хімії, називають **фізико-хімічними**, наприклад, число Авогадро, кількість речовини, концентрація, густина, електрорушійна сила та ін. **Фізична величина** – це характеристика одного з властивостей фізичного об'єкту (фізичної системи, явища або процесу), загальна у якісному відношенні багатьом фізичним об'єктам, але в кількісному відношенні індивідуальна для кожного об'єкту. **Явище** – це безпосереднє сприймання властивості досліджуваного об'єкту. Явища, під час яких змінюється форма, агрегатний стан, але нова речовина не утворюється, називаються фізичними. Явища, під час яких одні речовини перетворюються на інші, що відрізняються від вихідних за складом і властивостями називаються хімічними. **Фізичні процеси** – це фазові перетворення, які пов'язані зі зміною структури або агрегатного стану речовини без зміни його хімічного складу. **Хімічні процеси** – це реакції перетворення, які протікають в речовині і пов'язані зі зміною хімічного складу. Внаслідок нагрівання речовини при певних температурах протікають фізичні та хімічні процеси, які супроводжуються виділенням або поглинанням теплоти. **Ендотермічні ефекти** зумовлені хімічною зміною речовини при нагріванні (реакції дегідратації, декарбонізації тощо) або хімічним розпадом речовин на більш прості тверді продукти (сполуки), що відбуваються без виділення газоподібної фази; або процеси поліморфних перетворень енантіотропного характеру, або плавлення речовини. **Екзотермічні ефекти** зумовлені: хімічними реакціями, що супроводжуються поглинанням речовиною газоподібної фази, наприклад, реакції окислення; процесами перетворень монотропного характеру, коли нестійка при даній температурі модифікація переходить у стійку; переходом з нестійкого аморфного стану в кристалічний (кристалізація гелів, розплав тощо).

Властивість – спосіб проявлення певних сторін (якостей) об'єкта досліджень по відношенню до інших об'єктів, з якими він вступає у взаємодію. Розрізняють фізичні, хімічні і фізико-хімічні властивості



тіл, речовин, матеріалів. Фізичним тілам, системам притаманні **фізичні властивості**, а хімічним речовинам, системам – хімічні. Здатність речовини приймати участь в тих або інших хімічних реакціях характеризує її **хімічні властивості**. Кожній речовині притаманний набір специфічних властивостей – об'єктивних характеристик, які визначають індивідуальність конкретної речовини і тим самим дозволяють відрізнити її від інших речовин. До числа характерних **фізичних і фізико-хімічних властивостей** відносять: розчинність, густину, температуру плавлення і кипіння, теплоту утворення, теплоємність, теплопровідність, коефіцієнт теплового розширення, в'язкість, поверхневий натяг, тиск витікання, електропровідність, діелектричну проникність, термоелектрорушійну силу, оптичні властивості, твердість, параметри кристалічної структури та ін. До цього потрібно включити методи дослідження макро- і мікроструктури: рентгенфазовий, рентгеноструктурний і рентгеноспектральний аналізи, оптичну і молекулярну спектроскопію, оптичну і електронну мікроскопію, термографію та ін. До основних характеристик речовини належать її хімічні властивості.

Якщо яка-небудь властивість тіла не залежить від того, в якому напрямку її вимірюють, то таке тіло називається **ізотропним** по відношенню до цієї властивості. Коли ж дана властивість залежить від напрямку, в якому вона вимірюється, то тіло називається **анізотропним** по відношенню до цієї властивості. Полікристалічні і аморфні тіла ізотропні. Проте зовнішній вплив (тепловий, механічний) здатний зробити анізотропними як полікристалічні, так і некристалічні тіла. Наприклад, плоске скло, в якому створено механічну або термічну напругу, стає анізотропним по відношенню як до механічних, так і до оптичних властивостей. Анізотропія механічних і електричних властивостей виникає у полікристалічному металі під дією витягування, прокату, кування, нерівномірного нагрівання і охолодження.

Історично склалось так, що видатний російський хімік М.С.Курнаков започаткував фізико-хімічний аналіз, як новий розділ загальної хімії. Спеціалісти, які працюють в зазначеній області, фізичні властивості стосовно фізико-хімічних систем називають **фізико-хімічними**, а фізичні методи визначення складу і дослідження будови речовини, матеріалів (спільний інтерес фізиків і хіміків) називають **фізико-хімічними методами досліджень**. Інструментальні методи досліджень фізичних властивостей і структури речовини, матеріалів та їх зміну в процесі переробки сировини доцільно називати **фізичними методами досліджень**. При проведенні **фізико-хімічних досліджень**



Національний університет

використовують взаємозв'язок між складом фізико-хімічної системи та її фізичними і хімічними властивостями для вивчення фазових і хімічних перетворень (фізичних і хімічних процесів).

Таким чином фізико-хімічні методи аналізу є складовою частиною фізико-хімічного аналізу, який, в свою чергу, відноситься до фізико-хімічних і фізичних методів досліджень матеріалів, які можна назвати інструментальними методами досліджень складу, будови, структури і властивостей матеріалів та їх взаємозв'язку.



Національний університет
водного господарства
та природокористування



2. МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ ДИСПЕРСНИХ МАТЕРІАЛІВ

2.1. Седиментаційний метод визначення дисперсного складу матеріалів

Частинки речовини, дисперговані в рідкому або газоподібному середовищі, постійно знаходяться під впливом двох протилежно спрямованих сил – сили тяжіння, під дією якої частинки осідають, і сил дифузії, під дією яких частинки намагаються переміститись із зони більших в зону менших концентрацій, тобто до рівномірного розподілу в об'ємі. В залежності від переваги тих або інших сил в системі спостерігається осідання частинок диспергової фази (під впливом сил тяжіння) або (у випадку переваження сил дифузії) вирівнювання концентрації по всьому об'єму системи. Процес осідання частинок речовини під дією сили тяжіння називається седиментацією (від лат. Sidementum – осаджування).

Дисперсність системи характеризується розміром частинок диспергової фази. Оскільки розміри частинок неоднакові, то для повного уявлення про дисперсність необхідно мати криву розподілу диспергової фази за розмірами частинок, яку будують за даними дисперсійного аналізу седиментаційного методу, суть якого полягає у дослідженні зміни маси осаду, який накопичується на шальці терез при осіданні частинок диспергової фази під дією сили тяжіння.

На рис. 2.1 показано сили, які діють на кожну із частинок суспензії за припущення, що вони мають сферичну форму.

Постійна швидкість осідання частинки досягається за умови рівноваги діючих сил:

$$F_T = F_A + F_C \quad (2.1)$$

де F_T – сила тяжіння; F_A – сила Архімеда; F_C – сила Стокса.

Ці сили визначаються за формулами:

$$F_T = m_c g = \rho_c V_c g = \rho_c 4/3 \pi r^3 g \quad (2.2)$$

$$F_A = m_p g = \rho_p V_c g = \rho_p 4/3 \pi r^3 g \quad (2.3)$$

$$F_C = 6 \pi \eta r u \quad (2.4)$$

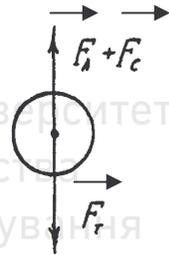


Рис. 2.1.
Частинка суспензії в полі земного тяжіння



де ρ_q і ρ_p – густини частинки і рідини відповідно;

$V_q = 4/3\pi r^3$ – об'єм частинки радіуса r ; η – в'язкість рідини; u – швидкість руху частинки.

Підставимо вирази для сил F_T , F_A , F_C – (2.2), (2.3) і (2.4) у співвідношення (2.1) і отримаємо:

$$6\pi\eta r u = 4/3\pi r^3(\rho_q - \rho_p)g \quad (2.5)$$

Звідки визначимо швидкість з якою осідає частинка u та її радіус r .

$$u = \frac{2}{9}r^2(\rho_q - \rho_p)g / \eta \quad (2.6)$$

$$r = \sqrt{\frac{9\eta u}{2(\rho_q - \rho_p)g}} \quad (2.7)$$

Швидкість осідання частинок та їх кількість (маса) можуть бути визначені експериментально за допомогою седиметра Фігуровського (рис. 2.2):

$$u = h/t \quad (2.8)$$

де h – відстань, яку проходить частинка за час t .

Седиментаційний метод досліджень суспензій з метою вивчення їх полідисперсності використовується, коли розміри частинок знаходяться в інтервалі від 1 до 200 мкм, а з розмірами за 0,2 мм досліджуються звичайним ситовим аналізом.

На рис. 2.2 приведено гідростатичні пружні мікротерези – седиметра Фігуровського, де до пружного скляного або кварцового стержня і прикріплена на скляній нитці 2 із крючком шалька 3, на якій накопичується осад суспензії.

Прогин плеча вимірюється за допомогою мікроскопу. В міру осідання частинок дисперсної фази прогин збільшується спочатку швидко, внаслідок переважного випадання більш важких частинок, а потім повільніше, майже до повного закінчення процесу.

На рис. 2.3 показано залежність маси осаду від часу осідання для різних систем. У випадку монодисперсної системи (рис. 2.3а) маса

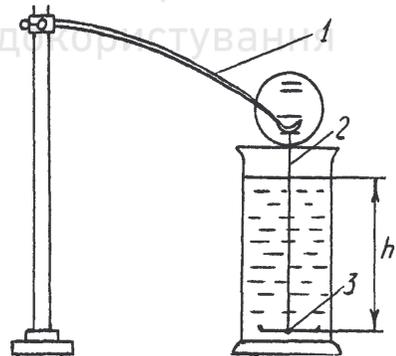


Рис. 2.2. Седиметр Фігуровського



осаду прямо пропорційна часу осідання. В точці А осідання всіх частинок закінчилось, далі маса осаду не змінюється. Час t_1 , який відповідає точці А, є час проходження частинками шляху від поверхні суспензії до шальки терез седиметра (рис. 2.2). За величинами h і t_1 розраховують u , використовуючи рівняння (2.8), а потім знаходять r_1 за формулою (2.7).

Нехай дисперсна система складається із двох монодисперсних систем. Процес осідання кожної фракції зображено прямими ОА і ОВ (рис. 2.3б). Сумарна залежність осідання отримується графічним додаванням ординат прямих ОА і ОВ. Результуюча крива має злами в точках А' і В'. Абсциса точки А' відповідає часу осідання більших за розміром частинок t_1 , а t_2 - осіданню більш дрібніших частинок. Відрізок ОС, який одержується перетином продовження прямої А'В' з віссю ординат, відповідає масі більшої за розміром фракції m_1 , а відрізок m_2 - дрібнішій фракції.

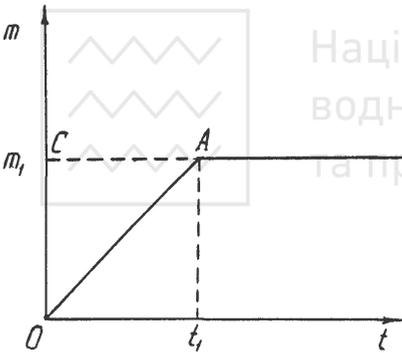


Рис. 2.3а

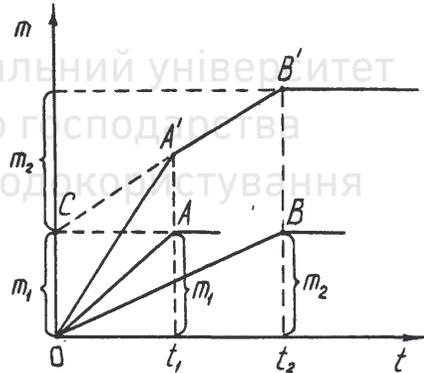


Рис. 2.3б

Графік седиментації полідисперсної системи (рис. 2.3в) є плавна крива з нескінченною кількістю зломів, для кількісного аналізу полідисперсної системи вісь абсцис графіку седиментації розбивають на ділянки, що відповідають часу осідання різних фракцій, чим більше число фракцій буде вибрано для досліджень, тим точніша крива розподілу полідисперсної системи. Із точок кривої А', В', С', Д' і Е' відповідним моментам повного осаджування фракцій, проводять дотичні до кривої і продовжують їх до перетину із віссю ординат (рис. 2.3в). Отримані відрізки ординат вказують на маси вибраних фракцій. Наприклад, фракція, радіус частинки якої може бути розрахований по часу її повного осідання t_1 , має масу m_1 , і т.п. Визначивши маси окре-

мих фракцій, а також масу осаду на шальці після повного осідання суспензії розраховують процентний вміст окремих фракцій за формулою:

$$Q_i = (m_i/m_{max}) \cdot 100\% \quad (2.9)$$

де Q_i – вміст фракції, %;
 m_i – маса фракції, мг;
 m_{max} – загальна маса осаду на шальці після повного осідання частинок суспензії, мг.

Значення Q_i зручно розраховувати, якщо замість значень мас m_i , і m_{max} у формулу (2.9) підставити пропорційні їм довжини відрізків ординати в міліметрах.

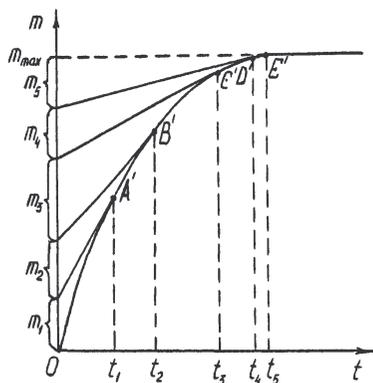


Рис. 2.3в. Залежність маси осаду суспензії від часу для: а - монодисперсної, б - бідисперсної, в - полідисперсної систем

2.1.1. Опис експериментальної установки

На рис. 2.4 приведена сучасна установка для проведення седиментаційного аналізу суспензій, яка складається із торзійних терезів типу *TW* (1), які встановлені на кронштейні (2), шальки для накопичення осаду (3), закріпленої до підвісу (4), скляного циліндра (5) заповненого суспензією (6) та мішалкою (7).

Слід зауважити, що рідину для дослідження дисперсного складу матеріалів потрібно вибирати інертною по відношенню до них. Наприклад, для портландцементу може бути використано керосин тощо, хоча у більшості випадків, коли відсутній процес гідrataції матеріалу, використовують дистильовану воду.

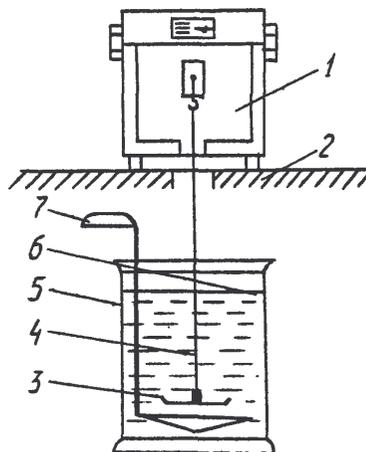


Рис. 2.4. Установка для седиментаційного аналізу



2.1.2. Порядок обробки результатів вимірювань

Спочатку побудувати залежність маси осаду $m_{зр}$ від часу проведення досліджень t для полідисперсної системи аналогічно (рис. 2.3в). При побудові кривої седиментації рекомендується вибрати масштаб: вісь ординат - в 1 см 10 мг; вісь абсцис - в 1 см 5...10 хв. За допомогою рівнянь (2.7) і (2.8) а також значень густини досліджуваного матеріалу, густини і в'язкості дисперсійної рідини ρ і η , при температурі досліджень (взяти із довідникової літератури) визначити радіуси частинок для кожної фракції, а за формулою (2.9) розрахувати вміст окремих фракцій Q_i . Число точок, з яких проводяться дотичні до кривої осаджування, а також інтервал між ними вибираються оптимально згідно одержаних результатів дослідіду.

Потім побудувати інтегральну криву розподілу частинок за радіусами (рис. 2.5), відклавши на осі ординат значення Q_i всіх фракцій із розміром частинок $r_1, r_2 \dots r_{max}$, а по осі абсцис – значення відповідних радіусів $r_1, r_2 \dots r_{max}$.

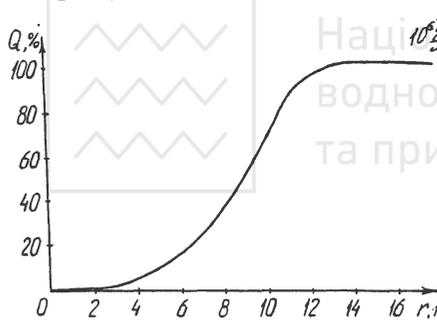


Рис. 2.5. Інтегральна крива розподілу частинок за радіусами

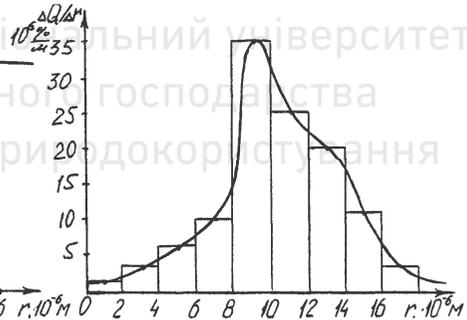


Рис. 2.6. Диференціальна крива розподілу частинок за радіусами

Використавши значення інтегральної кривої, побудувати диференціальну криву розподілу частинок за розмірами, для чого вираховують величини приросту відсоткового вмісту частинок ΔQ через інтервали радіусів (через $2 \cdot 10^{-6}$ м). Потім вираховують значення $\Delta Q/\Delta r$ і відкладають його в залежності від радіуса частинок r (рис. 2.6) у вигляді прямокутників, тобто гістограми. Плавною кривою сполучають середини вершин прямокутників, отримуючи криву розподілу частинок за розміром. Максимум на кривій розподілу відповідає діаметру частинок, процентний вміст яких в даній системі є найбільшим.



2.1.3. Питання самоконтролю

1. Що таке дисперсність та седиментація і в чому полягає седиментаційний метод досліджень?
2. Що таке диспергована фаза і дисперсійне середовище? Дати визначення суспензії та емульсії.
3. Вивести робочу формулу для визначення радіусу частинки диспергової фази суспензії.
4. Дати визначення дифузії, сили тяжіння, сили Стокса, сили Архімеда, густини та в'язкості речовин. Одиниці їх вимірювання.
5. Пояснити межі застосування седиментаційного методу досліджень. Зобразити седиметр Фігуровського та пояснити його.
6. Що таке моно-, ді- та полідисперсна суспензія? Накреслити криві розподілу частинок суспензії за радіусами для полідисперсної системи та дати пояснення (інтегральну та диференціальну).
7. Яке практичне значення мають результати дисперсійного аналізу в галузі будівельних матеріалів.

2.2. Визначення питомої поверхні дисперсних матеріалів

Властивості будівельних речовин і виробів із них визначаються не тільки хімічним та мінералогічним складом, а також їх дисперсністю. Тонкість помелу, зерновий склад і форма частинок значно впливає на активність, швидкість тужавлення, стійкість і міцність готових виробів, їх середню густину, пористість, теплопровідність.

Дослідження показали, що при питомій поверхні (3000...3500) $\text{см}^2/\text{г}$ цемент хімічно зв'язує за дві доби нормального твердіння 10...13% води. Із зростанням питомої поверхні до 3700...4000 $\text{см}^2/\text{г}$ він зв'язує в той самий строк 14... 16% води, а при питомій поверхні 4500...5000 $\text{см}^2/\text{г}$ - 17...18% води. Кількість хімічно зв'язаної води із часом характеризує повноту кінетики реакцій, які обумовлюють тужавлення цементу, тому збільшення кількості води, яка витрачається на гідратацію, приводить до зростання міцності виробів. Так збільшення питомої поверхні цементу із 3000...3500 до 4000...5000 $\text{см}^2/\text{г}$ міцність бетону в добовому віці при нормальному тужавленні збільшується в 2 рази.

Другий приклад, що також ілюструє вплив степеню дисперсності компонентів реагуючої суміші на міцність виробів, можна навести із технології вапняно-піщаних автоклавних виробів. Із природного

кварцового піску, вапна і води одержують в автоклаві силікатну цеглу і блоки, які мають міцність при стиску до 10...15 МПа. Коли ж використати розмелений або іншим способом подрібнений пісок, то міцність виробів зростає до 50...80 МПа.

Розглянуті приклади і ефект що досягнули пояснюється тим, що на поверхні розділу двох фаз існує надлишкова, або як її називають поверхнева енергія, здатна виконати роботу. Робота поглинання молекул поверхнею здійснюється за рахунок надлишкової енергії, що дозволяє нам в термодинамічному розумінні розглядати поверхневу енергію як вільну енергію системи, що прагне до мінімуму. Зрозуміло, що значення цієї енергії тим більше, чим більша поверхня. Хімічні зміни речовин обумовлені різницею внутрішньої енергії речовин, що вступають в реакцію, і речовин - продуктів реакції. Внутрішня енергія залежить не лише від виду і кількості даної речовини, а також від її дисперсності. Таким чином, фізико-хімічні властивості поверхневого шару дисперсних частинок значно відрізняються від властивостей тієї ж речовини в "масі". Із збільшенням питомої поверхні речовини зростає і його хімічна активність.

Питома поверхня S_0 диспергованої речовини визначається як сума поверхонь всіх зерен, що вміщуються в 1 г цієї речовини або 1 см³ без врахування поверхонь контактів зерен між собою. Співвідношення між розмірностями питомої поверхні 1 см²/г = 10⁻¹ м²/кг. При прогресивному подрібненні тіла, взятого в певному об'ємі, питома поверхня S_0 його збільшується обернено пропорційно лінійним розмірам r цього тіла (табл. 2.1).

Таблиця 2.1

Збільшення питомої поверхні S_0 при прогресивному подрібненні тіла кубічної форми

Довжина сторони куба r , см	Число кубиків N	Сумарна поверхня S , см ²	Питома поверхня віднесена до одиниці об'єму S_0 , см ⁻¹
1,0	1,0	6,0	6,0
10 ⁻¹	10 ³	6 · 10 ¹	6 · 10 ¹
10 ⁻²	10 ⁶	6 · 10 ²	6 · 10 ²
10 ⁻³	10 ⁹	6 · 10 ³	6 · 10 ³
10 ⁻⁴	10 ¹²	6 · 10 ⁴	6 · 10 ⁴
10 ⁻⁵	10 ¹⁵	6 · 10 ⁵	6 · 10 ⁵



2.2.1. Суть методу та опис приладу ПСХ-2. Робоча формула

На рис. 2.7 приведено схему приладу для визначення питомої поверхні дисперсних матеріалів типу ПСХ-2, суть методу вимірювань з його використанням полягає в наступному. Порошки можна розглядати як дисперсні системи, дисперсійним середовищем в яких є повітря. Дисперсність порошоків контролюють за площею питомої поверхні S_0 і зерновим складом, як це було розглянуто спочатку при розгляді седиментаційного методу. Відносно визначення питомої поверхні дисперсних матеріалів поширено метод, який застосований на вимірюванні опору, що чинить шар досліджуваного матеріалу повітрю, який через цей шар проходить. Просмоктування повітря тим важче, чим дрібніший порошок.

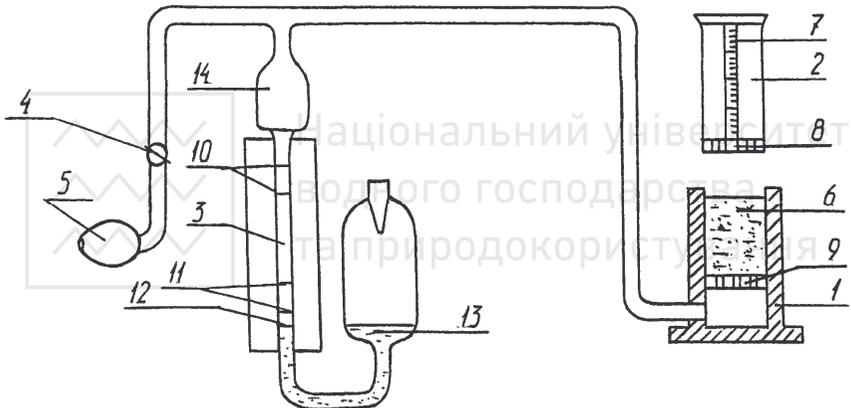


Рис. 2.7. Схема поверхнеміра

Конструкція приладу для визначення питомої поверхні S_0 дисперсних речовин приведена на рис. 2.7 і складається із кювети - 1, плунжера - 2, манометра - 3, крана - 4 і гумової груші - 5, сполучених між собою.

Кювета виготовлена у вигляді гільзи і призначена для заповнення досліджуванним зразком - 6. На дно кювети і зверху зразка потрібно помістити по одній прокладці, попередньо визначеної товщини, для запобігання втрати матеріалу через отвори у гільзі та на плунжері. Матеріал прокладок підбирається таким, щоб через його поверхню не проходили частинки диспергованого матеріалу і в той же час він не чинив опір повітрю. Ущільнення матеріалу здійснюється за допомогою плунжера, всередині якого є отвір - 7, що сполучає нижню перфо-



ровану частину - 8 із атмосферою. Внутрішній діаметр кювети і зовнішній діаметр плунжера можуть відрізнятись один від одного не більше, ніж на 0,1 мм. Досліджуваний зразок розміщують в кюветі, як зазначалось на прокладку, над перфорованим диском - 9. Манометр виготовлений із каліброваної скляної трубки діаметром 5 мм і висотою 300 мм, сполучений із нижнім резервуаром для манометричної рідини (дистильованої води) - 13. На шкалі манометра нанесено по дві пари рисок - верхня - 10 для вимірювання часу опускання меніска рідини при вимірюванні питомої поверхні тонкодисперсного матеріалу, а нижня - 11 відповідно при грубому помелу речовини, позначка на шкалі "О" - 12 відповідає нормальному заповненню рідини в манометрі.

За допомогою гумової груші створюється розрідження в системі (кран - 4 знаходиться в положенні "відкрито"), під'єднаної до кювети із зразком, при цьому відбувається заповнення верхнього резервуару - 14 манометричною рідиною, після чого кран перекривається. З часом, внаслідок проходження повітря через зразок, відбувається поступове спорожнення верхнього балона: рідина в манометрі опускається до вихідного положення. За допомогою секундоміра вимірюється час проходження меніска між певною парою рисок (1 - 2) або (3 - 4) τ значення якого використовується при розрахунку питомої поверхні S_0 .

Величину питомої поверхні S_0 дисперсної речовини розраховують за формулою:

$$S_0 = KM\sqrt{\tau} / m \quad (2.10)$$

де K - стала приладу, яка для дрібнозернистих зразків $K_{1-2} = 23,1$ (верхня пара рисок), а для крупнозернистих зразків $K_{3-4} = 9,0$ (нижня пара рисок) - паспортні дані відкаліброваного поверхнеміра ПСХ-2; τ - час проходження меніска рідини між парою вибраних рисок на манометрі, с; m - наважка досліджуваного матеріалу, г; M - величина, яка залежить від висоти шару дисперсної речовини L (см), поміщеної в гільзу приладу (кювету) і динамічної в'язкості повітря η (пз) при температурі проведення дослідів.

Наважка досліджуваного зразка визначається із співвідношення:

$$m = 3,33\rho \quad (2.11)$$

де ρ - густина досліджуваного матеріалу ($\text{г}/\text{см}^3$).

Значення істинної густини речовини досліджуваного зразка ρ визначається пікнометричним методом і розраховується за формулою:



$$\rho = \frac{m_3 - m_1}{m_2 - m_1 - m_4 + m_3} \cdot \rho_p \quad (2.12)$$

де m_1 - маса сухого пікнометра, г; m_2 - маса пікнометра із інертного до матеріалу зразка рідиною, г; m_3 - маса сухого пікнометра із зразком, г; m_4 - маса пікнометра із зразком і рідиною, г.

Встановлено співвідношення для визначення величини M :

$$M = 0,14\sqrt{120} \cdot \frac{1}{L} (4,9L - 3,33)^{3/2} \cdot \sqrt{\frac{1}{\eta}} \quad (2.13)$$

2.2.2. Прилад Блейна

Останнім часом і зокрема для визначення питомої поверхні цементу використовують прилад Блейна, зовнішній вигляд якого приведено на рис.2.8.



Рис.2.8. Прилад Блейна

Метод визначення питомої поверхні дисперсних матеріалів, як і в попередньо розглянутому, також заснований на вимірюванні опору, що чинить шар досліджуваного матеріалу повітрю, який через цей шар проходить. Просмоктування повітря тим важче, чим дрібніший порошок.

Заповнений досліджуваним матеріалом вимірювальний елемент стискається поршнем з певною силою і вставляється при відкритому скляному крані в двохтрубний манометр. За допомогою гумової груші створюється розрідження під шаром матеріалу і манометрична рідина піднімається в колбу манометра, не допускаючи попадання в скляний кран. Кран закривається і визначається секундоміром час проходження меніска рідини поділками. Для кращого відліку за манометром U-подібного коліна знаходиться дзеркало. Будова, режим роботи, технічні дані та ін. приведено в опису приладу, який до нього додається.



Величину питомої поверхні S_0^I в $\text{см}^2/\text{г}$, дисперсної речовини розраховують за формулою:

$$S_0 = \frac{K}{\rho} \cdot \frac{\sqrt{\Pi^3}}{1 - \Pi} \cdot \frac{\sqrt{t}}{\sqrt{0,1\eta}} \quad (2.14)$$

де K – стала приладу; Π – загальна пористість матеріалу; ρ – істинна густина речовини, $\text{г}/\text{см}^3$; t – відлічений час, с; η – в'язкість повітря при температурі досліджень, $\text{Па}\cdot\text{с}$.

2.2.3. Питання самоконтролю

1. Чим визначаються властивості будівельних речовин і виробів з них?
2. На які технологічні параметри і характеристики готових виробів впливає тонкість помелу, зерновий склад і форма частинок матеріалу?
3. Що таке дисперсність та питома поверхня S_0 матеріалу? Який взаємозв'язок між розміром частинок r і питомою поверхнею матеріалу S_0 ?
4. Як пояснити, що при збільшенні питомої поверхні S_0 речовини зростає його хімічна активність?
5. Пояснити будову приладу ПСХ-2 та принцип його роботи.
6. За робочою формулою вказати, які величини визначаються із досліджень, а які потрібно взяти із довідникової літератури та вказати на їх розмірність.
7. Дати визначення і записати формули для істинної густини речовини і середньої густини матеріалу та пористості. В яких одиницях вони вимірюються?

Література

1. Коузов П.А. Основы анализа дисперсного состава промышленных пылей и измельченных материалов. – Л.: Химия, 1987.-264с.
2. Фигуровский Й.А. Седиментометрический анализ. - М.: Изд-во АН и СССР -1948.-332с.
3. Хмельницкий Р.А. Физическая и коллоидная химия. - М.: Высш. шк., 1988.-400с.
4. Евстратова К.И., Купина Н.А., Малахова Е.Е. Физическая и коллоидная химия. - М.: Высш. шк., 1990.



Національний університет

5. Бугреева Е.Б., Евстратова К.И., Купина Н.А. и др. Практикум по физической и коллоидной химии. - М.: Высш. шк., 1990.-255с.

6. Грег С., Синг К. Адсорбция, удельная поверхность, пористость, - М.: Мир, 1984.-306с.

7. Аксельруд Г.А., Альтшулер М.А. Введение в капиллярно-химическую технологию. - М.: Химия, 1983.-264 с.

8. Кельцев И.В. Основы адсорбционной техники. - М.: Химия, 1984.-592с.

9. Хигерович М.И., Меркин А.П. Физико-химические и физические методы исследования строительных материалов. - М.: Высш. шк., 1968.-191с.



Національний університет
водного господарства
та природокористування



3. МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ СТРУКТУРИ ПОРОВОГО ПРОСТОРУ БУДІВЕЛЬНИХ МАТЕРІАЛІВ

3.1. Будова пористого матеріалу

До фізичних властивостей будівельних матеріалів відносяться густина і пористість. Розрізняють густину речовини (істинну) і густину матеріалу (середню). Істинна густина речовини ρ - це фізична величина, яка чисельно дорівнює масі речовини в одиниці об'єму і визначається за формулою:

$$\rho = m/V \quad (3.1)$$

Середня густина матеріалу ρ_0 - це величина, яка дорівнює відношенню маси матеріалу до об'єму, який він займає в натуральному вигляді, тобто із врахуванням пор і порожнин, та визначається за формулою:

$$\rho_0 = m/V_0 \quad (3.2)$$

В системі одиниць СІ ρ і ρ_0 вимірюється в кг/м^3 , а в СГС в г/см^3 ($1 \text{ г/см}^3 = 10^3 \text{ кг/м}^3$).

Якщо речовина займає тільки частину об'єму матеріалу, а інша частина є пори і пустоти, то середня густина матеріалу ρ_0 буде менша за істинну густину речовини ρ , а коли речовина займає весь об'єм матеріалу, тоді $\rho = \rho_0$. Густина пористих матеріалів завжди менша за їх істинну густину. Наприклад, густина легкого бетону $500 \dots 1800 \text{ кг/м}^3$, а його істинна густина 2600 кг/м^3 . Середня густина будівельних матеріалів знаходиться в дуже широких межах: від 20 (поропласт "МІПОРА") до 7860 кг/м^3 для сталі.

Степінь заповнення об'єму матеріалу твердою речовиною називають коефіцієнтом густини $K_{\text{сст}}$ або відносною густиною d . Визначається вона як відношення густини матеріалу ρ_0 до густини речовини ρ .

$$d = K_{\text{сст}} = \rho_0/\rho \quad (3.3)$$

Будова пористого матеріалу характеризується загальною, відкритою і закритою пористістю, розподілом пор за їх радіусами, середнім радіусом пор і питомою їх поверхнею.

Пористістю P називають відношення об'єму пор в матеріалі $V_{\text{пор}}$ до об'єму матеріалу V_0 , і її значення визначається за рівнянням:



$$P = \frac{V_{пор}}{V_0} = \frac{V_0 - V}{V_0} = \frac{\frac{m}{\rho_0} - \frac{m}{\rho}}{\frac{m}{\rho_0}} = 1 - \frac{\rho_0}{\rho} = 1 - d \quad (3.4)$$

В сумі $P + d = 1$ (або 100%), тобто висушений матеріал можна уявити як такий, що складається із твердого каркасу, який забезпечує міцність виробу і повітряних пор.

Під відкритою пористістю P_0 розуміють весь об'єм всіх пор матеріалу, сполучених між собою та із поверхнею виробу. Вона дорівнює відношенню всього об'єму пор, які насичені водою до об'єму матеріалу V_0 :

$$P_0 = \frac{m_2 - m_1}{V_0} \cdot \frac{1}{\rho_{H_2O}} \quad (3.5)$$

де m_1 , і m_2 - маса зразка відповідно в сухому і насиченому водою стані.

Відкриті пори матеріалу сполучені із оточуючим середовищем можуть сполучатись між собою, тому вони заповнюються водою при звичайних умовах насичення, наприклад, при зануренні зразка матеріалу у ванну із водою. Відкриті пори збільшують проникність і водопоглинання матеріалу та погіршують його морозостійкість. Закрита пористість P_3 дорівнює:

$$P_3 = P - P_0 \quad (3.6)$$

Пористий матеріал має відкриті і закриті пори. Збільшення закритої пористості за рахунок відкритої підвищує його довговічність. Проте в звукопоглинаючих матеріалах і виробках свідомо створюється відкрита пористість і перфорація, які необхідні для покращення поглинання звукової енергії.

Пористість є важливою характеристикою, оскільки з нею пов'язані такі технічні властивості матеріалу, як міцність, водопоглинання, морозостійкість, теплопровідність тощо. Легкі пористі матеріали мають, звичайно, невелику міцність, а щільні ($P = 0...0,8\%$) – водонепроникні.

Розподіл пор за розмірами характеризується інтегральною кривою розподілу пор за їх радіусами в одиниці об'єму матеріалу (рис. 3.1) і диференціальною кривою розподілу об'єму пор за їх радіусами (рис. 3.2.).



Площа під диференціальною кривою розподілу об'єму пор за їх радіусами дорівнює інтегральній пористості, тобто сумарному об'єму всіх пор в одиниці об'єму матеріалу.

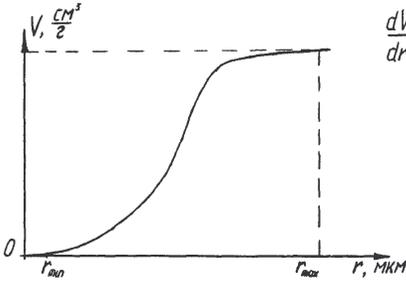


Рис. 3.1

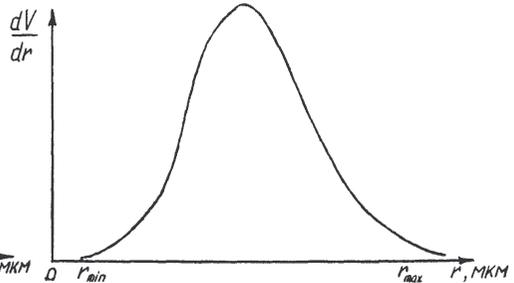


Рис. 3.2

Інтегральна (рис. 3.1) та диференційна (рис. 3.2) криві розподілу пор за радіусами.

За розмірами пори поділяють на три групи: мікрокапіляри при $r \leq 0,1$ мкм, мікрокапіляри $0,1 < r < 10$ мкм і некапілярні пори, тобто пори із умовними радіусами $r \geq 10$ мкм, які заповнюються водою тільки при зануренні матеріалу в рідину. Мікропори розділяють на ультрамікропори при $r \leq 50 \text{ \AA}$ і перехідні мікропори, коли $50 \text{ \AA} < r < 0,1$ мкм. $1 \text{ мкм} = 10^{-6} \text{ м}$, $1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ м}$.

За формою та взаємному розміщенню пори і капіляри класифікують на кілька груп: а) за формою поперечного перерізу: рівні трубчасті, "пляшкоподібні", клиновидні, щілеві та їх комбінації; б) за просторовим орієнтуванням: прямі, зі звиллинами, петлеподібні; в) за неперервністю: відкриті (каналоутворюючі), глухі (відкриті з однієї сторони), закриті.

Питома поверхня порового простору S_0 , $\text{см}^2/\text{г}$ пропорційна масі m адсорбованого водяного пару (або газу), необхідного для повного покриття мономолекулярним шаром всієї внутрішньої поверхні пор (в г на 1 г сухого матеріалу):

$$S_0 = (a_1 N_A / M) \cdot m \quad (3.7)$$

де a_1 - поверхня, яка покрита однією адсорбованою молекулою; для молекул води $a_1 = 10,6 \cdot 10^{-16} \text{ см}^2$; $N_A = 6,06 \cdot 10^{23}$ - число Авогадро; M - молекулярна маса адсорбованого газу (для водяного пару $M = 18$).

Відомо, що навіть незначна за об'ємом кількість пустот в матеріалах приводить до значної зміни їх властивостей. Всі властивості



3.1.1. Пікнометричний метод визначення істинної густини речовини

Метод визначення істинної густини твердих тіл (речовини) ρ за допомогою пікнометра є одним із найбільш точних. Пікнометр - це скляна посудина певного об'єму (частіше всього на 25, 50 або 100 мл).

Форма пікнометра може бути різною. Найбільш поширені пікнометри у вигляді колбочки з витягнутою шийкою, на якій нанесено кільцеву мітку (рис. 3.3). Мітка показує скільки рідини інертної до матеріалу досліджуваного зразка потрібно налити, щоб вона займала зазначений на пікнометрі об'єм. Густина досліджуваної речовини, попередньо подрібненої та просушеної, визначається за допомогою чотирьох послідовних зважувань. Для визначення істинної густини речовини скористаємось відомим співвідношенням (3.1) та знайдемо величини, які входять у формулу.

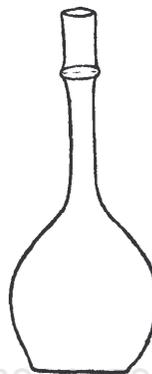


Рис. 3.3.
Пікнометр

За першим зважуванням визначають масу порожнього і сухого пікнометра m_1 , за другим - масу пікнометра із досліджуваним зразком m_3 , за третім - масу пікнометра із зразком і рідиною заповненої до риски пікнометра m_4 , за четвертим - масу пікнометра із рідиною, меніск якої має бути дотичний до риски m_2 . Маса зразка m_3 має бути такою, щоб досліджувана речовина займала лише частково зазначений об'єм пікнометра V_0 , наприклад, в межах $(1/4 \dots 1/2)V_0$. Тоді масу зразка можна розрахувати як: $m = m_3 - m_1$ (3.8), а об'єм зразка V дорівнює різниці між об'ємом рідини, що заповнює порожній пікнометр V_p і об'ємом рідини в пікнометрі із зразком - V_p' : $V = V_p - V_p'$ (3.9). Із визначення густини можна записати, що:

$$V_p = (m_2 - m_1) / \rho_p \quad (3.10)$$

$$V_p' = (m_4 - m_3) / \rho_p \quad (3.11)$$

де ρ_p - густина рідини при температурі досліджень. Підставивши вирази (3.10) і (3.11) у формулу (3.9), матимемо:

$$V = (m_2 - m_1) / \rho_p - (m_4 - m_3) / \rho_p = (m_2 - m_1 - m_4 + m_3) / \rho_p \quad (3.12)$$



Одержані вирази для маси зразка (3.8) і для об'єму, який він займає (3.12), підставляємо у вихідну формулу (3.1) тоді співвідношення:

$$\rho = \frac{m_3 - m_1}{m_2 - m_1 - m_4 + m_3} \cdot \rho_p \quad (3.13)$$

є робочою формулою для розглянутого методу.

3.1.2. Визначення середньої густини твердих тіл за допомогою гідростатичного зважування

В основі методу визначення середньої густини матеріалу в твердому стані гідростатичним зважуванням використано закон Архімеда, згідно з яким на тіло, занурене в рідину або газ, діє вертикально вгору виштовхувальна сила, чисельно рівна вазі рідини або газу, витіснених цим тілом і прикладена до центру маси рідини або газу, об'єму зануреного тіла (рис .3.4).

Згідно з означенням закону Архімеда і умови рівноваги гідростатичних терез, матимемо:

$$F_T - F_A = P \quad (3.14)$$

або

$$Mg - \rho_p Vg = mg \quad (3.15),$$

де M - маса зразка;
 m - маса різноважок; ρ_p - густина рідини при температурі дослідів; V - об'єм зразка; g - прискорення вільного падіння.

Густину досліджуваного матеріалу визначають за допомогою трьох послідовних зважувань. Скористаємось відомим співвідношенням для визначення середньої густини матеріалу (3.2).

За першим зважуванням визначають масу зразка в повітрі m , за другим масу зразка, покритого шаром гідроізолюючого матеріалу (наприклад, парафіну)- m_1 , так само в повітрі, за третім - масу різноважок, що зрівноважують парафінований зразок у воді m_2 .

Для розрахунку середньої густини матеріалу ρ_0 потрібно знати, окрім маси зразка m , яку визначили зважуванням, ще і його об'єм V_0 :

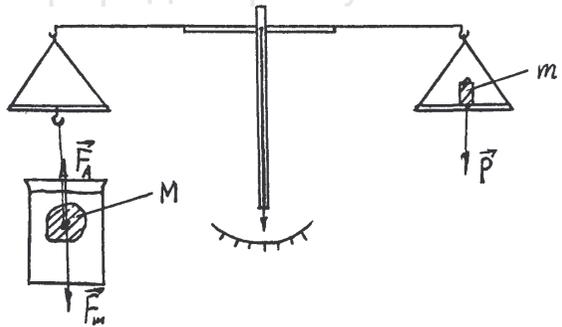


Рис. 3.4. Гідростатичні терези



$$V_0 = V_0' - V_{\Pi} \quad (3.16)$$

де V_0' - об'єм зразка разом із покриттям парафіну; V_{Π} - об'єм парафіну на поверхні зразка.

Із визначення густини можна записати, що:

$$V_0' = V_B = m_B / \rho_B = (m_1 - m_2) / \rho_B \quad (3.17)$$

де V_B - об'єм витісненої зразком води; m_B - маса води об'єму V_B ; ρ_B - густина води при температурі досліджу.

Об'єм парафіну на поверхні зразка V_{Π} можна визначити таким чином:

$$V_{\Pi} = m_{\Pi} / \rho_{\Pi} = (m_1 - m) / \rho_{\Pi} \quad (3.18)$$

де m_{Π} і ρ_{Π} - маса і густина парафіну на поверхні зразка.

Для розрахунку об'єму зразка V_0 співвідношення (3.17) і (3.18) підставимо у формулу (3.16) і отримаємо, що:

$$V_0 = \frac{m_1 - m_2}{\rho_B} - \frac{m_1 - m}{\rho_{\Pi}} \quad (3.19)$$

Нарешті, підставивши вираз для об'єму досліджуваного матеріалу (3.19) у співвідношення (3.2) одержимо робочу формулу для визначення середньої густини зразка:

$$\rho_0 = \frac{m}{\frac{m_1 - m_2}{\rho_B} - \frac{m_1 - m}{\rho_{\Pi}}} \quad (3.20)$$

3.1.3. Визначення загальної, відкритої та закритої пористості твердих тіл

Загальна пористість матеріалу Π визначається розрахунком за відомим значенням істинної густини речовини ρ і середньої густини матеріалу ρ_0 , використавши співвідношення (3.4), а саме:

$$\Pi = (1 - \rho_0 / \rho) 100\% \quad (3.21)$$

Відкрита пористість матеріалу визначається із того, що відомо об'єм відкритих капілярних пор у зразку (Π_0 у відсотках дорівнює об'ємному водопоглинанню)

$$\Pi_0 = W_0 \quad (3.22)$$

В свою чергу W_0 може бути визначено дослідним шляхом за співвідношенням:

$$W_0 = (W_m \rho_0) / \rho_B \quad (3.23)$$

де W_m - водопоглинання за масою; ρ_0 - середня густина матеріалу; ρ_B - густина води при температурі досліджу.



Водопоглинання зразка за масою W_m визначається експериментально і розраховується за формулою:

$$W_m = (m_b - m_c) / m_c \cdot 100 \% \quad (3.24)$$

де m_c і m_b - маса сухого і водонасиченого зразка відповідно. Підставимо вираз (3.24) у співвідношення (3.23), одержимо:

$$W_0 = (m_b - m_c) \rho_0 / (m_c \rho_b) \cdot 100 \% = V_b / V_0 \cdot 100 \% \quad (3.25)$$

де V_b - об'єм води в капілярах і порожнинах (в порах) зразка; V_0 - натуральний об'єм зразка.

Для визначення маси сухого зразка m_c його поміщують в сушильну шафу при температурі $105 \pm 5^\circ\text{C}$ і витримують до того часу, поки зважування не покаже постійність його маси, коли при двох послідовних зважуваннях маса зразка відрізнятиметься до 0,1%.

При визначенні маси водонасиченого зразка m_b потрібно підтримувати температуру води у ванночці в межах $20 \pm 2^\circ\text{C}$, а рівень має бути вищий від поверхні матеріалу на 50 мм. Рекомендується зважувати зразок через кожні 24 години на гідростатичних або аналітичних терезах. У другому випадку зразок, вийнятий із води, попередньо протирають вологою віджатою ганчіркою, а масу зразка і масу води, що витекла із пор на шальку терез визначають разом, тобто масу води, яка витекла із пор досліджуваного зразка потрібно включати в масу насиченого зразка. Дослід продовжують до того часу, доки результати двох послідовних зважувань не будуть відрізнятися до 0,1%.

Закриту пористість матеріалу Π_3 розраховують за одержаними результатами визначеної загальної пористості Π і відкритої пористості Π_0 а саме:

$$\Pi_3 = \Pi - \Pi_0 \quad (3.26)$$

3.1.4. Питання самоконтролю

1. Дати визначення і записати формули для істинної густини речовини ρ і середньої густини матеріалу ρ_0 . Вказати на розмірність у системі одиниць СІ та СГС, а також на їх співвідношення.

2. Що таке відносна густина d або коефіцієнт густини K_{cm} і яке має значення ця величина для характеристики будівельних матеріалів?

3. Дати визначення і записати співвідношення для загальної пористості Π , відкритої Π_0 і закритої Π_3 матеріалів.

4. Як характеризується розподіл пор за розмірами (інтегральна та диференціальна криві розподілу об'єму пор за їх радіусами)?

5. Класифікація пористих тіл за розмірами і формою капілярів.



6. Дати визначення і записати співвідношення для розрахунку питомої поверхні порового простору.

7. Пояснити суть використаних методів досліджень і записати робочі формули та вміти їх вивести.

8. Дати визначення закону Архімеда і записати співвідношення, на якому базується метод гідростатичного зважування.

9. Дати визначення і записати співвідношення для водопоглинання зразків за масою W_m і за об'ємом W_0 .

Література

1. ГОСТ 12730.0-78 - ГОСТ 12730.4-78. Методы определения плотности, влажности, водопоглощения, пористости и водонепроницаемости. М-1979 - 19с.

2. Горчаков Г.И., Баженов Ю.М. Строительные материалы. -М.: Стройиздат, 1986.-688 с.

3. Шейкин А.Е., Чеховский Ю.В., Бруссер М.И. Структура и свойства цементных бетонов. -М.: Стройиздат, 1979.-344 с.

4. Горлов Ю.П. Лабораторный практикум по технологии теплоизоляционных материалов. -М.: Высш. шк., 1982.-239 с.

5. Шейкин А.Е. Строительные материалы. -М.: Стройиздат, 1978.-432 с.

3.2. Метод визначення показників пористості матеріалів за кінетикою їх водопоглинання

Поровим простором матеріалу вважають всі його несучільності. В капілярних порах $5 \cdot 10^{-9} < r < 10^{-5}$ м поверхня рідини приймає форму, зумовлену силами поверхневого натягу, і мало спотворюється за рахунок сил тяжіння. Капілярні пори поділяють на мікрокапіляри та макрокапіляри. Основним критерієм при такому поділі є відношення пор до явища капілярної конденсації. Мікрокапіляри із радіусами $r < 10^{-7}$ м можуть заповнюватись вологою за рахунок сорбції парів із оточуючого середовища і утворювати плівки на стінках. Макрокапіляри із радіусами $r > 10^{-7}$ м можуть заповнюватись рідиною тільки при безпосередньому контакті із нею. Крім того, особливістю макрокапілярів є те, що вони не тільки сорбують вологу із повітря, а навпаки - віддають в атмосферу вологу, яка в них знаходилась. Тому гігроскопічність матеріалу та їх рівноважна вологість залежить в першу чергу від співвідношення в них мікрокапілярів і макрокапілярів. Важли-

вою закономірністю явища капілярної конденсації є те, що воно якісно не пов'язане із змочуваністю стінок капіляра, тобто гідрофобні капіляри можуть сорбувати вологу із повітря, а гідрофільні макрокапіляри - віддавати вологу в насичену водяними парами атмосферу. Некапілярні пори із радіусами $r > 10^{-5}$ м являють собою міжзернові порожнини, тріщини тощо.

Властивості матеріалів визначаються їх складом і будовою, а також величиною і характером пористості.

Так класифікація структури бетону включає три основних типи: мікроструктуру - структуру цементного каменю; мезоструктуру - структуру цементно-піщаного розчину; макроструктуру - двохкомпонентну систему розчин і крупний заповнювач.

Для визначення параметрів порової структури цементного каменю, розчину, бетону, кераміки та гірських порід використовують метод дослідження кінетики поглинання води, який дозволяє визначити показники середнього розміру та однорідності розмірів капілярних пор $\bar{\lambda}$ і d . Криві поглинання капілярно-пористими матеріалами мають плавний експоненціальний характер і описуються функцією типу:

$$W_{\tau} = W_{\max} [1 - e^{-(\bar{\lambda}\tau)^{\alpha}}] \quad (3.27)$$

де W_{τ} - водопоглинання зразка в момент часу τ (в год.), а W_{\max} - його максимальне значення у відсотках за масою, а саме:

$$W_{\tau} = W_m = \frac{m_e - m_0}{m_0} \cdot 100\% \quad (3.28)$$

Для монокапілярного матеріалу величина $\alpha = 1$, а для різних по однорідності систем знаходиться в межах $0 < \alpha < 1$ і може бути розрахована за формулою:

$$\alpha = \frac{\ln[\ln(1 - W_{\tau 2}/W_{\max})/\ln(1 - W_{\tau 1}/W_{\max})]}{\ln(\tau_2/\tau_1)} \quad (3.29)$$

Величину $\bar{\lambda}$ функції (3.27) розраховують за формулою:

$$\ln \bar{\lambda} = \ln[\ln(W_{\max}/(W_{\max} - W_{\tau}))]/\alpha - \ln \tau \quad (3.30)$$

На рис. 3.5 приведено характерні види кривих водопоглинання $W_{\tau} = f(\tau)$ пористих будівельних матеріалів: 1 - цементного каменю з В/Ц = 0,3; 2 - цементно-піщаного розчину складу 1:3 із В/Ц = 0,5; 3 - бетону з В/Ц = 0,4; 4 - пористого вапняку; 5 - щільного пісковика.



На рис. 3.6 приведено графічні залежності величин $W_\tau / W_{max} = f(\tau)$ для різних значень $\bar{\lambda}$ і α , розраховані за формулою (3.27).

Криві водопоглинання $W_\tau = f(\tau)$ для різних за походженням полікапілярних матеріалів мають плавний характер експоненціального типу (рис. 3.5), які апроксимуються трьохпараметричною експоненціальною функцією (3.27), графіки якої в координатах W_τ / W_{max} і τ мають вузлові точки часу τ при яких значення функції відповідає 0,632 від максимального значення (рис. 3.6).

При сталому параметрі $\bar{\lambda}$ зменшення параметра α приводить до зростання швидкості збільшення функції W_τ в початковий період в порівнянні із функцією, для якої $\alpha = 1$.

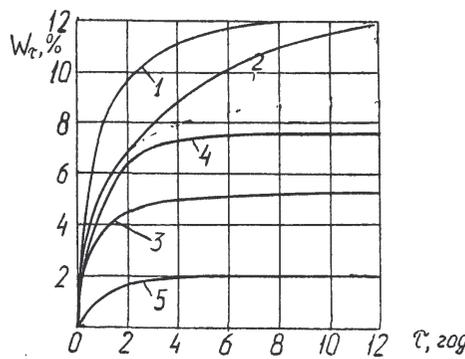


Рис. 3.5. Графіки залежності $W_\tau = f(\tau)$



Рис. 3.6. Графіки залежності $W_\tau / W_{max} = f(\tau)$

3.2.1. Порядок обробки результатів вимірювань

Дослідження кінетики поглинання зразком рідини, зокрема води, доцільно проводити безперервним або дискретним гідростатичним зважуванням. Апроксимація кривих $W_\tau = f(\tau)$ проводиться за форму-



лою (3.27): З графіків $W_\tau / W_{max} = f(\tau)$ видно, що для вузлових точок характерні наступні залежності:

$$\bar{\lambda} \tau_{\text{вузл}} = 1 \tag{3.31}$$

$$W_{\text{вузл}} = W_{\text{max}} (1 - e^{-1}) = 0,632 W_{\text{max}} \tag{3.32}$$

Використовуючи результати експериментальних досліджень залежності $W_\tau = f(\tau)$ можна визначити W_{max} як асимптоту кривої кінетики поглинання зразком води.

Величину $\bar{\lambda}$ обчислюють в наступній послідовності. На графік залежності $W_\tau = f(\tau)$ наносять точку $W_{\text{вузл}} = 0,632 \cdot W_{\text{max}}$ і визначають координату $\tau_{\text{вузл}}$ та вираховують величину

$$\bar{\lambda} = 1/\tau_{\text{вузл}} \tag{3.33}$$

Параметр α знайдемо із рівняння (3.27):

$$\alpha = \ln \ln (W_{\text{max}} / (W_{\text{max}} - W_\tau)) / (\ln \bar{\lambda} + \ln \tau) \tag{3.34}$$



Рис. 3.7. Номограма для визначення параметрів структури матеріалів для значення $W_\tau = 0,5 \cdot W_{max}$



Із виразу (3.34) видно, що при фіксованому значенню величини W_τ (в логарифмічних координатах $\bar{\lambda}$ і τ) величина α є лінійною відносно τ . На рис. 3.7 приведено номограму для визначення параметра $\bar{\lambda}$ і τ при фіксованому значенні $W_\tau = 0,5 \cdot W_{max}$. Величину α за номограмою визначають у такій послідовності. На графіку $W_\tau = f(\tau)$ знаходять абсцису $\tau_{0,5}$ точки $W_\tau = 0,5 \cdot W_{max}$, потім на номограмі визначають точку з координатами $\bar{\lambda}$ і $\tau_{0,5}$ і встановлюють, якому значенню параметра α вона відповідає. При необхідності величину α знаходять шляхом інтерполяції.

3.2.2 .Питання самоконтролю

1. Дати визначення порового простору, капілярних та некапілярних пор.
2. Який критерій поділу на мікро- та макрокапіляри, які їх розміри і особливості сорбції вологи?
3. Записати формулу, що описує поглинання вологи капілярно-пористими матеріалами та пояснити суть показників пористості.
4. Зобразити вигляд графічної залежності $W_\tau = f(\tau)$ та пояснити графічну залежність $W_\tau / W_{max} = f(\tau)$.
5. Який порядок обробки результатів вимірювань у визначенні показників пористості $\bar{\lambda}$ і α ?
6. Що означає водопоглинання матеріалу за масою та об'ємом, записати їх формули і який взаємозв'язок між цими величинами?

Література

1. Шейкин А.Е., Чеховский Ю.В., Бруссер М.И. Структура и свойства цементных бетонов. -М.: Стройиздат, 1979.-344 с.
2. ГОСТ 12730.0-78 - ГОСТ 12730.4-78. Бетоны. Методы определения плотности, влажности, водопоглощения и пористости.



4. ВИЗНАЧЕННЯ В'ЯЗКОСТІ РЕЧОВИН В РІДКОМУ СТАНІ ТА ДОСЛІДЖЕННЯ РЕОЛОГІЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ СТРУКТУРОВАНИХ ДИСПЕРСНИХ СИСТЕМ

Структура і фізичні властивості рідин залежать від хімічної індивідуальності частинок, з яких вона складається, а також від характеру сил міжмолекулярного зв'язку.

Д.І. Менделєєв в "Основах химии" писав: „Та связь, которая существует между вязкостью и другими физическими и химическими свойствами, заставляет считать, что величина внутреннего трения займет важную роль в молекулярной механике". М.С. Курнаков і А.І. Бачинський вважали, що в'язкість є структурно-чутливою властивістю речовини в рідкому стані. Е.Стюартом було показано, що по мірі зменшення ступеня впорядкованості в розташуванні молекул в'язкість рідини зменшується. С.Д. Равиковичем встановлено збільшення в'язкості пропорційно розміру структурних одиниць. Співставляючи дифракційні картини органічних і неорганічних речовин в рідкому стані А.З. Голік, Д.М. Карліков, В.І. Данілов, І.В. Радченко, Я.І. Дутчак та ін. помітили на їх подібність, а відповідно закономірність внутрішньої будови рідин і наявність лише ближнього порядку. Структура і фізичні властивості рідин залежать від хімічної індивідуальності частинок, з яких вона складається, а також від характеру сил міжмолекулярного зв'язку.

Основні методи вимірювання в'язкості поділяють на стаціонарні і нестаціонарні. До перших відносяться методи капілярного витікання, обертання циліндрів і падаючі кульки. До других належать різні методи, які засновані на спостереженні крутильних коливань системи пов'язаної із досліджуваною рідиною.

4.1. Визначення умовної в'язкості рідин

Внаслідок теплового руху молекул речовини відбуваються безперервні зміни їх швидкостей і енергій. Якщо в середовищі існує просторова неоднорідність густини, температури або швидкості руху окремих шарів, то на тепловий рух молекул накладається впорядкований рух, який веде до вирівнювання таких неоднорідностей. Ці процеси називаються **явищами переносу**, до яких відносяться дифузія, теп-



лопровідність і внутрішнє тертя або в'язкість. У кожному з них відбувається перенос відповідно маси, енергії, кількості руху або імпульсу із однієї частини простору в іншу до тих пір, доки не встановиться їх рівномірний розподіл у всьому об'ємі.

В'язкість рідини зумовлена передачею кількості руху від одного шару рідини до іншого, що рухаються з різними швидкостями. При цьому імпульс переноситься від шару, швидкість якого є більшою, до шарів, що мають меншу швидкість. Отже, в'язкість - це властивість рідини чи газу вирівнювати швидкості руху різних шарів. У загальному випадку рівняння, яке описує в'язкість, має вигляд:

$$\Delta mV = - \eta dV/dx \tag{4.1}$$

де ΔmV - зміна кількості руху, яка дорівнює імпульсу, переданому від одного шару до іншого; dV/dx - градієнт швидкості (зміна швидкості на одиницю довжини в напрямку, перпендикулярному до руху шарів); η - коефіцієнт внутрішнього тертя (в'язкість); S - площа поверхні шару, по якій відбувається зсув його; Δt - час.

Знак "мінус" у виразі (4.1) означає, що імпульс передається в напрямку, протилежному градієнту швидкості.

Внаслідок дії між молекулами сил взаємного притягання нижні шари по відношенню до верхніх, яким надали швидкість V_1 , будуть рухатись із швидкістю V_2 , причому її значення буде тим меншим, чим далі вони знаходитимуться. Верхній шар захоплює нижній, що намагається перешкодити, затримати рух попереднього. Опір, що чинить одна частина рідини відносно іншої, як було зазначено, одержав назву внутрішнього тертя або в'язкості. На рис. 4.1 приведено схему, що пояснює її виникнення.

Основний закон в'язкої течії був встановлений Ньютоном (1687р.):

$$F = -\eta dV/dx \cdot S \tag{4.2}$$

Звідки $\eta = -F / dV/dx \cdot S$ $\tag{4.3}$

Величина η має фізичний зміст сили, що діє між двома шарами рідини з площею дотикання S рівній одиниці площі при градієнті швидкості, що також дорі-

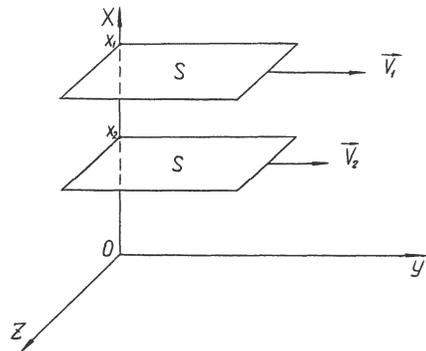


Рис. 4.1.
Схема руху шарів рідини



в'язності. Він пов'язаний з коефіцієнтом кінематичної в'язкості ν співвідношенням:

$$\eta = \nu \cdot \rho \quad (4.4)$$

де ρ - густина рідини.

В СІ динамічна в'язкість η вимірюється в Па·с = Н·с/м² = кг/(м·с), а кінематична в'язкість ν - в м²/с. Використовуються також позасистемні одиниці вимірювання динамічної в'язкості 1 пуаз/П/ = 0,1 Па·с і 1сП = мПа·с, та кінематичної в'язкості - 1 стокс /СТ/ = 10⁻⁴ м²/с і 1сСТ = 10⁻⁶ м²/с.

Для визначення в'язкості найбільш поширені капілярний метод, метод падаючої кульки і метод вивчення обертання циліндру в рідині, які будуть розглянуті у послідуєчому викладанні матеріалу. У випадку досить в'язких рідин, таких як клеї, лаки, фарби і нафтопродукти, що відносяться до ньютонівських рідин і мають вільну текучість, використовують метод визначення умовної в'язкості.

Умовною в'язкістю BV_t називають відношення часу τ витікання рідини із віскозиметра типу ВУ-200 мл, а типу ВЗ - 50 мл досліджуваної речовини при певній температурі - t до часу τ_0 витікання відповідно 200 або 50 мл дистильованої води при температурі 20° С, що є постійною приладу:

$$BV = \tau / \tau_0 \quad (4.5)$$

4.1.1. Опис експериментальної установки

Для вимірювання умовної в'язкості використовують прилад типу ВУ або ВЗ, приведений на рис. 4.2. Він складається з резервуару 1, який переходить в нижній частині в конус із роз'ємним соплом 2, на внутрішній стінці резервуара по обвідній нанесена риска - як показник рівня рідини і для горизонтального встановлення віскозиметра. Резервуар 1 вміщений в посудину 3, що відіграє роль термостатуючої оболонки, заповнену водою або маслом - 4. Після заповнення віскозиметра досліджуваною рідиною 5 і встанов-

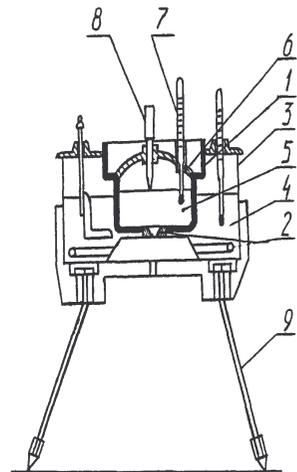


Рис. 4.2. Віскозиметр

лення необхідної температури, систему закривають кришкою 6 із двома отворами, в один вміщують термометр 7, а в другий - стрижень-фіксатор 8, який перекриває отвір сопла 2. Віскозиметр встановлюється на тринигоу 9, що має наконечники з різьбою, за допомогою яких можна встановити прилад горизонтально.

Принцип дії віскозиметра полягає у визначенні часу витікання певного об'єму рідини через сопло при заданій температурі.

4.2. Дослідження в'язкості рідин методом Пуазейля і Стокса

До **стаціонарних методів** досліджень в'язкості рідин належать методи Пуазейля і Стокса (капілярний метод, метод падаючої кульки та ін.).

В методах капілярного витікання використовується **закон Пуазейля** для випадку стаціонарної течії в'язкої рідини по капіляру при ламінарному потоці без врахування краєвих ефектів і витрати енергії тиску:

$$\eta = \frac{\pi \cdot R^4 \cdot \Delta P}{8 \cdot V \cdot l} \quad (4.6)$$

де R – радіус капіляра; l – його довжина; ΔP – різниця тисків на кінцях капіляра, яка відраховується від одного і того ж рівня; V – об'єм рідини, яка протікає через капіляр в одиницю часу.

Метод позбавлений коректної теоретичної основи – не вказує в який спосіб потрібно враховувати краєві ефекти на кінцях капіляра: поправку на довжину, зумовлену початковою ділянкою і поправку на зміну кінетичної енергії рідини при переході від нульової швидкості у верхньому резервуарі до відмінної від нуля швидкості в капілярі. Практичні труднощі пов'язані з вибором матеріалу для капіляра, технологією його виготовлення і способом точного відрахунку вимірювання рідини при непрозорих стінках приладу.

Широкого застосування набуло вимірювання в'язкості рідини при різних температурах за допомогою віскозиметрів типу ВПЖ, які ґрунтуються на законі Пуазейля, тобто у віскозиметрі рідина витікає через капілярну трубку.

Метод Стокса або падаючої кульки у в'язкому середовищі найбільш досконалий в теоретичному плані. Коефіцієнт в'язкості η із врахуванням краєвих ефектів визначається за формулою:



$$\eta = \frac{2r^2(\rho' - \rho)g}{9\nu \left(1 + 2,4 \frac{r}{R}\right) \left(1 + 3,1 \frac{r}{L}\right)} \quad (4.7)$$

де ν - швидкість рівномірного руху кульки радіуса r ; ρ' і ρ - густина кульки і рідини відповідно; R - радіус циліндричної посудини, по осі якої у в'язкій рідині рухається кулька; L - довжина посудини; g - прискорення вільного падіння.

Установка (рис. 4.3) для визначення коефіцієнта в'язкості рідини методом Стокса - це прозора циліндрична посудина, закріплена на штативі. Зверху посудина закрита кришкою з отвором, до якої прикріплений пристрій для виймання кульки. На стінці посудини нанесено чотири мітки. Відстань між мітками дорівнює 1,5...2,0 см, а між поверхнею рідини і верхньою міткою 10...12 см. Перша верхня і перша нижня мітки - попереджуючі, друга верхня і друга нижня - основні.

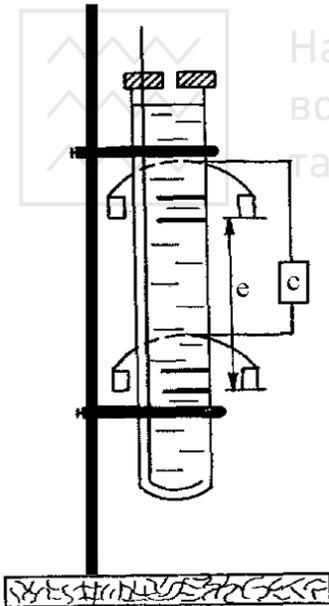


Рис. 4.3. Схема установки для вимірювання в'язкості рідин методом Стокса

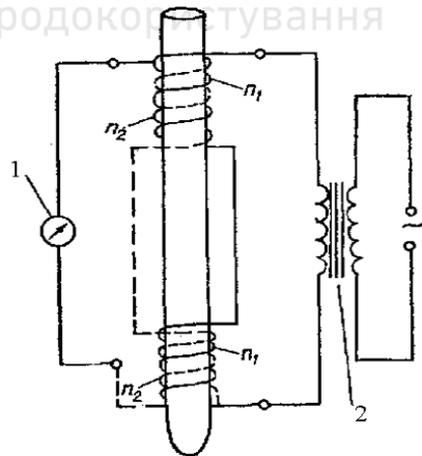


Рис. 4.4. Установка для вимірювання в'язкості непрозорих рідин: 1 - індикатор; 2 - трансформатор



Для обчислення коефіцієнта в'язкості рідини визначають радіус кульки за допомогою вимірювального мікроскопа або мікрометра; густину матеріалу кульки, знайшовши попередньо її масу зважуванням на аналітичних терезах; густину рідини - за допомогою денситометра або пікнометричним методом; внутрішній діаметр (радіус) посудини - за допомогою штангенциркуля; відстань між другою верхньою і другою нижньою мітками на посудині - за допомогою мірної лінійки; час, за який кулька проходить відстань L - за допомогою електричного секундоміра, який включається в момент проходження її через другу верхню мітку і виключається в момент проходження її через другу нижню мітку; швидкість руху кульки в рідині - шляхом обчислень. Установка дає змогу проводити також вимірювання для непрозорих рідин із застосуванням індукційного методу відліку часу проходження залізних кульок через відповідні датчики.

На верхньому і нижньому кінцях віскозиметра Стокса (рис. 4.4) намотують однакові котушки з двома обмотками. Зовнішні обмотки n_1 з'єднані послідовно і увімкнені у вторинну обмотку знижувального трансформатора. Щільно намотані внутрішні обмотки n_2 також з'єднані послідовно, але на відміну від зовнішніх розміщені так, щоб індуковані в них електрорушійні сили взаємно компенсувались. Якщо обидві внутрішні котушки тотожні, то приєднаний до їх кінців індикатор I внаслідок повної компенсації вказує на відсутність струму (стрілка приладу знаходиться на "0"). При проходженні залізної кульки компенсація порушується і індикатор виявляє наявність струму. При сигналі $10^{-8}V$ за допомогою електронного секундоміра, який підключають замість індикатора, можна визначити час проходження кульки між котушками (між їх початками або між серединами).

Труднощі використання метода зумовлені великими розмірами приладу, який потребує значної кількості досліджуваної рідини, а разом із цим її рівномірного нагрівання і термостатування по всьому об'ємі, необхідністю точного виготовлення кульок досить малого діаметра і спостереження за їх рухом з фіксованим положенням проходження. У модифікованому віскозиметрі Гепплера робоча частина установки (прозора трубка із досліджуваною рідиною і кулькою) може займати звичайне і перевернуте положення при одночасному термостатуванні, що має певну зручність.



4.3. Дослідження в'язкості рідин методом Швидковського

Нестаціонарні методи оснований на спостереженні крутильних коливальних системи, яка пов'язана із рідиною. Метод оснований на вивченні коливальних тіла, зануреного в досліджувану рідину (зовнішня гідродинамічна задача) і метод, оснований на вивченні затухаючих коливальних циліндра або порожньої кулі, заповнених досліджуваною рідиною і підвішених на пружній нитці (внутрішня гідродинамічна задача) відносяться до нестаціонарних методів.

За допомогою нестаціонарних методів досліджень визначається кінематична в'язкість ν . В математичному відношенні теорія нестаціонарних методів складніша, ніж в стаціонарних, в цьому зв'язку вони не одержали такого високого поширення як раніше розглянуті.

Зовнішня гідродинамічна задача оснований на теорії метода вимірювання в'язкості, шляхом спостереження крутильних коливальних кулі, зануреної у досліджувану рідину. Експериментальні труднощі пов'язані з врахуванням дії поверхневого натягу плівки на шток із закріпленою кулькою і зануреної у посудину рідиною. У випадку, коли ρ кулі $<$ ρ рідини потрібно додаткове навантаження у верхній частині пристрою, при цьому центр маси підвісної системи підвищується і приводить до динамічної нестійкості, а це впливає на стабільність значень декрименту затухання.

З метою максимального спрощення експерименту і створення приємливих умов для проведення досліджень, свідомо вибирається шлях вирішування **внутрішньої гідродинамічної задачі** (рідина знаходиться всередині коливальної системи), правда, метод потребує ґрунтовних математичних викладок.

Робились спроби вивчення вільних коливальних порожньої сферичної оболонки із заповненою досліджуваною рідиною і підвішеної на пружній нитці, проте вони зазнали ряд технічних труднощів, але поставили питання про можливість використання циліндричного відерка. Вперше метод вивчення коливальних циліндра, заповненого рідиною і підвішеного на пружній нитці був запропонований О.М.Мейєром і детально розвинутий Є.Г.Швидковським. В основу теорії покладено наступні положення:

1. Ковзання між рідиною і внутрішньою поверхнею циліндра відсутнє.
2. Коливання циліндра розглядається через достатньо великий проміжок часу після їх початку, коли початкове розташування швидкостей



не впливає на рух рідини (регулярний режим).

3. Амплітуди коливань циліндра малі.

4. Рух рідини в циліндрі описується з достатньою точністю без врахування нелінійних членів в рівнянні Нав'є-Стокса для нестискуваної рідини.

Перше припущення є загальноприйнятим у віскозиметрії і покладене в основу всіх методів вимірювання в'язкості. Друге припущення з експериментальної точки зору означає, що в розрахунок повинні прийматись регулярні коливання, задовольняючі умову лінійної залежності логарифма амплітуди від номера коливань. Лінійна залежність настає після декількох коливань від початку процесу. При додержанні лінійної залежності повинна виконуватись і третя умова, оскільки вона визначає постійність коефіцієнтів в диференціальному рівнянні руху циліндра.

Завдяки взаємодії між молекулами рідини і внутрішньою поверхнею циліндра, заповненого дослідженою речовиною, приграничний шар буде здійснювати такі самі коливання, як і циліндр. В той самий час послідоючі шари, що захоплюються приграничними, здійснюють крутильно-колильний рух, проте з меншою амплітудою. Вздовж осі, яка проходить через центр циліндра, частинки рідини повинні залишатись у стані спокою. Виникають сили внутрішнього тертя, зумовлені градієнтом кутової швидкості руху рідини. Енергія пружно-деформованої нитки підвісу витрачається на подолання дії цих сил. Тому коливання циліндра з рідиною будуть затухаючі. При вирішуванні гідродинамічного рівняння коливань циліндра з рідиною відносно кінематичної в'язкості рідини одержуються три основних формули для розрахунку, області використання яких визначаються значеннями критерію:

$$\xi = R\sqrt{2\pi/\nu\tau} \quad (4.8)$$

де R - радіус циліндра; τ - період коливань підвісної системи; ν - кінематична в'язкість.

При значеннях ξ від 0 до 1,2, що відповідає більш в'язким рідинам, кінематична в'язкість визначається із виразу:

$$\nu = \frac{0,8225 \frac{MR^2}{2} R^2 \cdot \delta}{\tau[(I + \frac{MR^2}{2})\delta - I \frac{\tau}{\tau_0} \delta_0]} \quad (4.9)$$

де M - маса рідини; I - момент інерції пустої системи; δ і δ_0 - логарифмічні декременти затухання коливань відповідно заповненої і пустої



Величину δ визначають з виразу:

$$\delta = 1 + 0,0250 \cdot z \cdot \delta - 0,076 \cdot \delta^2 - 0,1645 \cdot z^2 - 0,4924 \frac{R}{2H} \quad (4.10)$$

В цьому виразі:

$$Z = R^2 / \tau \cdot v^*, \quad (4.11)$$

де v^* - кінематична в'язкість, вирахована за допомогою рівняння (4.9) при $\delta=1$; $2H$ - висота стовпа досліджуваної рідини. Якщо рідина не дотикається до верхньої кришки циліндра, останній член у виразі (4.10) потрібно зменшити в два рази. Розрахунок в'язкості проводиться методом послідовного наближення. Спочатку знаходиться грубе значення $v=v^*$ при $\delta=1$. Потім v^* підставляють в рівняння (4.9) і після обрахування δ визначають більш точне значення в'язкості:

$$v = v^* \cdot \delta \quad (4.12)$$

Висота заповнення рідини в циліндрі $2H$ повинна відповідати умові:

$$2H \geq 2,62 \cdot R \quad (4.13)$$

Момент інерції підвісної системи I визначається за допомогою еталона-диска з круглим отвором в центрі:

$$I = I_{em} \cdot \tau_0^2 / (\tau_{em}^2 - \tau_0^2) \quad (4.14)$$

де τ_0 - період коливань підвісної системи, τ_{em} - період коливання підвісної системи з еталонном; I_{em} - момент інерції еталона, який вираховується за формулою:

$$I_{em} = \frac{m(r_1^2 + r_2^2)}{2} \quad (4.15)$$

де m - маса еталона; r_1 - радіус диска; r_2 - радіус внутрішнього отвору.

Період коливань підвісної системи залежить від геометричних розмірів нитки і матеріалу, з якого вона виготовлена. Отже, необхідне значення періоду коливань системи можна одержати шляхом підбора відповідної нитки підвісу.

Для серії вимірювань виготовляють ампули з каліброваного кварцу або скла, чи іншого матеріалу, який би задовольняв умовам проведення експерименту (температурному діапазону вимірювань та можливій агресивності зразка досліджень), які можуть відрізнитись між собою за внутрішнім і зовнішнім діаметром не більш, ніж $\pm 0,1$ мм. Висота ампул повинна бути однаковою.

Перед початком вимірювань при температурі плавлення зразки необхідно витримувати для повного їх переходу у рідкий стан 1,5 год,

при інших температурах витримка може бути порядку 20 хв. При кожній температурі слід проводити по 5...7 вимірювань. Для визначення в'язкості вимірюють періоди коливань ампули із досліджуваною речовиною і за формулою (4.16) визначають її декремент затухання:

$$\delta = \frac{1}{f} \ln(A_0/A_f) \quad (4.16)$$

де f – число коливань; A_0 і A_f - початкова і кінцева амплітуди коливань.

Попередньо в кожному випадку визначають інтервал значень амплітуд коливань, в межах якого величина амплітуди залежить лінійно від її порядкового номера. При таких умовах деформація нитки підвіса проходить в межах дії закону Гука. Відносна похибка у визначенні декременту затухань у відповідності з рівнянням (4.16) буде визначатись із виразу:

$$\frac{\Delta\delta}{\delta} = \frac{\Delta A_0/A_0 + \Delta A_f/A_f}{\ln(A_0/A_f)} \quad (4.17)$$

Зазвичай величина $\frac{\Delta\delta}{\delta}$ не перевищує 1,0%. Похибки у визначенні періоду коливань і моменту інерції складають відповідно 0,3 і 1,5%. Похибкою у визначенні маси і радіуса зразка, а також виразу $\delta_0 \frac{\tau}{\tau_0}$,

як маючого у порівнянні з δ , можна знехтувати. Виходячи із розглянутого загальна похибка при визначенні абсолютних значень в'язкості складає біля 6,0%. В той час для кожного окремого зразка відносна похибка вимірювання ν складає 3,0%, оскільки похибка у визначенні моменту інерції виключається як систематична. Розглянутий метод вимірювання в'язкості є абсолютним. Контрольні дослідження, виконані із селеном чистоти В-3, повністю співпали із літературними даними.

4.3.1. Опис експериментальної установки

Принципова схема установки зображена на рис. 4.5. У вимірювальному пристрої зразок дослідження 1, поміщений у вакуумному ампулу 2, підвішуються на пружній вольфрамовій нитці 3. Вигляд ампули із зразком приведено на рис. 4.6. Товщина нитки підбирається в межах 40...100 мкм в залежності від величини вимірювальної в'язкості. За допомогою цанг (трьохкулачковий одно або двохсторонній патрон) 4 вольфрамова нитка у верхній частині кріпиться до гоніометра 5,



нагрівника 6, а в нижній - з ампулою. Пристрій відліку складається з дзеркала 7, освітлювача 8 і шкали 9, виконаної у вигляді частини дуги кола з центром, який проходить через вісь підвісної системи. З метою усунення конвекції повітря в приміщенні вимірний пристрій оснащений металевим кожухом 10 з віконцем 11 для світлового променя. Нагрівання зразка регулюється за допомогою автоматичного потенціометра, наприклад, типу ЕПВ-2-09, і магнітного пускача, наприклад, типу МП.

Температура контролюється за допомогою хромель-алюмелевої або хромель-копелевої або іншої, придатної до вибраного діапазону нагріву досліджуваного зразка, термопари 12, холодні кінці якої поміщені в "0" - термостат або посуд Дюара з дистильованою водою і льодом 13 і потенціометра, наприклад, ПП-63. Електроживлення нагрівника установки забезпечується через силовий автотрансформатор типу РНО. Зразок і нагрівна система поміщені всередину статора асинхронного двигуна 14, потужністю 1 кВт, поле якого забезпечує початковий імпульс крутильним коливанням зразка при наявності носіїв струму у ньому, а також проведення визначення електропровідності безконтактним способом. Охолоджувач 15, виготовлений із немагнітного матеріалу (латуні) з проточною подачею води, поміщається між тепловим екраном нагрівника і обмоткою статора. За допомогою вихрового магнітного поля збуджуються коливання в системі, а у випадку слабопровідної рідини коливання викликаються механічним впливом.

Варіант конструкції камери віскозиметра приведено на рис. 4.7.

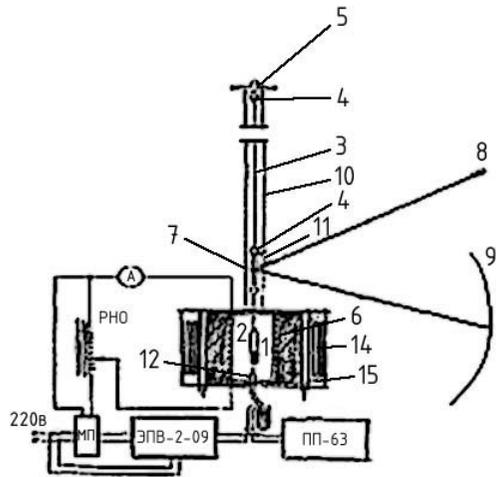


Рис. 4.5. Принципова схема установки для вимірювання в'язкості

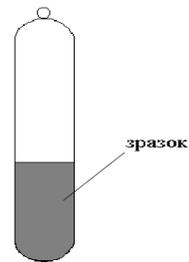


Рис. 4.6. Ампула зі зразком



Установка своєю основою 1 спирається на кронштейни, вмуровані в капітальну стіну приміщення лабораторії. Корпус камери 3, оточений кожухом 1 водяного охолодження 4, герметизований гумовими прокладками 2.

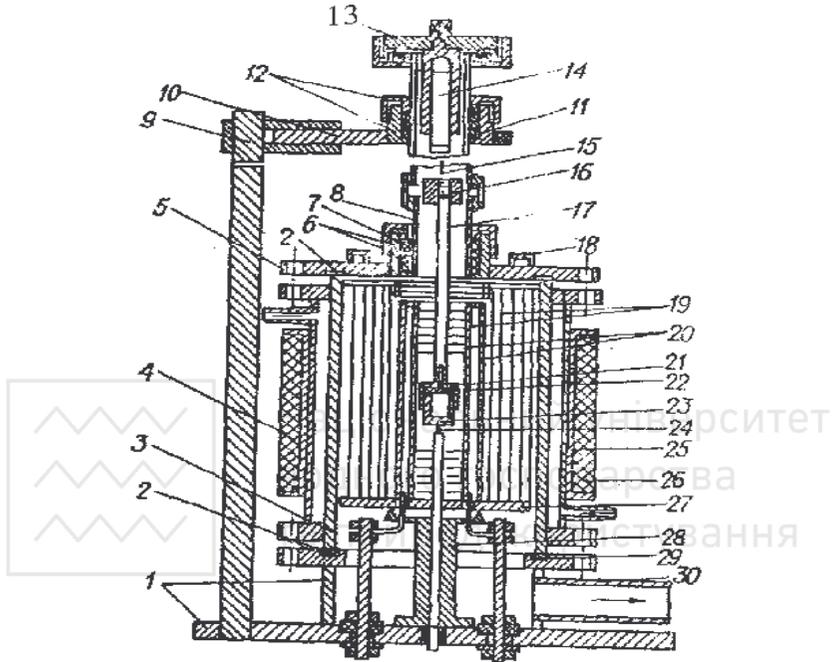


Рис. 4.7. Камера вискозиметра для вимірювання кінематичної в'язкості

1 - основа камери; 2 - гумові прокладки; 3 – корпус; 4 - кожух водяного охолодження; 5, 13 - кришка; 6, 12 - затискач; 7, 11 - гумові кільця; 8 - металева трубка; 9 - столик; 10 - шарнірне з'єднання; 14 - рухомий шток; 15 - нитка підвісу; 16 - дзеркало; 17 - шток; 18 - кріплення; 19 - екран; 20 - коаксіальні нагрівні елементи; 21 - тримач; 22 - кришка тигля; 23 – тигель; 24 - термопара; 25 - статор; 26 - котушки; 27 - дно камери; 28 - підставка; 29 - шпилька; 30 – патрубок

Металева труба 8 прикріплена за допомогою гумових кілець 7 і затискача 6 до кришки 5, за допомогою аналогічного затискача 12 з гумовими кільцями 11, шарнірного з'єднання 10 і стояка 9 - до основи 1. Така система еластичного кріплення забезпечує центрування, юстирування приладу і згасання коливань підвісної коливальної системи, дає змогу уникнути негативного впливу вібрації і здійснювати в



разі потреби ручний запуск та зупинку крутильних коливальних систем.

На кришці 13, яка герметизує трубу зверху, через рухомий шток 14 закріплена підвісна коливальна система, конструктивні особливості якої залежать від властивостей рідини та умов експерименту. Шток 14 з'єднаний із вольфрамовою ниткою 15 діаметром 0,10...0,12 мм і довжиною 270 мм. До нитки підвішений шток 17, виготовлений з тонкостінної металевої трубки діаметром 4 мм, до верхньої частини якого прикріплено дзеркальце 16, до нижньої - тримач 21. У тримач уміщують тигель 23 з досліджуваною рідиною, накритий кришкою 22. Обертове магнітне поле для дистанційного безконтактного збудження коливальних систем створюється статором 25, який складається з трьох пар колушок 26, що живляться від мережі трифазного струму.

Реєстрацію параметрів крутильних коливальних систем здійснюють за допомогою лазерного променя. Для цього на об'єктиві лазера закріплюється тонка дротинка, зображення якої фокусується лінзою через дзеркальце 16 на екран зі шкалою. Світловий "зайчик" має вигляд кола із темною рисою посередині. Нульове положення "зайчика" встановлюється грубо - за допомогою поворотної герметизуючої гайки 13 і переміщенням шкали на екрані.

Система нагрівання складається з двох молібденових нагрівачів у вигляді коаксіальних циліндрів 20. Для рівномірного розподілу температури та усунення конвективних потоків газу в зоні коливальної системи в камері встановлено ряд теплових екранів 19. Піч і екрани розміщені на підставці 28 з теплоізолююваною прокладкою 27. Температура вимірюється термпарою 24. Через трубу 30 відкачується повітря, напускається інертний газ та здійснюється контроль тиску в камері. Вказані конструктивні особливості підвісної системи забезпечують виконання умови, коли значення критерію $\xi > 10$ і умови (4.13), наприклад, дія дослідження в'язкості рідких металів, сплавів та ін. не дуже в'язких рідин.

С.Г.Швидковський, В.М.Глазов та ін. приводять строгу математичну викладку визначення в'язкості речовин в рідкому стані, коли значення критерію ξ знаходиться в області від 0 до 1,2; від 1,0 до 4,2 та із значенням більшим за 10. Перший (розглянутий вище) і другий інтервал відповідає сильнов'язким рідинам, а із значенням більшим за 10 - рідинам із низькою в'язкістю. Область від 4,2 до 10 відповідає проміжним значенням в'язкості і не піддається розрахунку, внаслідок дуже слабкої залежності ν від δ . Таким чином, фактично є два інтервали значень критерію ξ : від 0 до 4,2 і від 4,2 до ∞ , в межах яких в'яз-

кість може бути врахована за допомогою відповідних рівнянь. При розрахунку підвісної системи використовується критерій ξ , який вираховують за допомогою рівняння (4.8). При цьому необхідно хоча би наближено знати інтервал значень кінематичної в'язкості, в якому будуть проводитись вимірювання. Тоді, задаючись деякими значеннями R і τ , визначають відповідні крайні значення критерію:

$$\xi_{\min} = R\sqrt{2\pi/\tau \cdot v_{\max}} \quad (4.18)$$

$$\xi_{\max} = R\sqrt{2\pi/\tau \cdot v_{\min}} \quad (4.19)$$

Коли інтервал значень критерію не вкладається в область використання формули (4.9) та двох інших приведених в монографіях Є.Г.Швидковського, В.М.Глазова та ін., тоді, змінюючи величину періоду коливань і радіуса циліндра, одержують таке значення ξ_{\max} - ξ_{\min} , щоб можна було повністю увійти в одну із розрахункових областей. При виборі радіуса і висоти циліндра необхідно враховувати співвідношення (4.13). При даному значенні R , підвісна система має якийсь момент інерції I , який пов'язаний з періодом коливань наступним співвідношенням:

$$I = \tau^2 \cdot N / 4\pi^2 \quad (4.20)$$

де N - коефіцієнт жорсткості нитки підвісу;

$$N = \pi \cdot D^4 \cdot G / 32 \cdot L \quad (4.21)$$

де G - модуль зсуву матеріалу нитки; D - діаметр нитки; L - довжина нитки.

Підставляючи значення N з (4.21) в (4.20), одержимо:

$$\tau = \sqrt{128\pi \cdot L \cdot I / G \cdot D^4} \quad (4.22)$$

Момент інерції підвісної системи I визначають за допомогою еталона (здебільше диска із отвором) з відомим моментом інерції (4.14) і (4.15).

Таким чином, період коливань системи пов'язаний із геометричними розмірами нитки підвісу і з параметрами матеріалу, з якого вона виготовлена. Отже, необхідне значення періоду коливань системи можна одержати шляхом підбору відповідної нитки підвісу.

З вище розглянутих методів найбільш зручним і надійним, який дає стабільні, відтворюючі результати при дослідженні досить в'язких речовин, є метод, оснований на вирішуванні внутрішньої гідродинамічної задачі і пов'язаний із вивченням затухаючих коливань циліндра, заповненого досліджуваною рідиною.



4.4. Дослідження реологічних властивостей структурованих дисперсних систем

Серед різноманітних видів текучих речовин, в'язких рідин, пластично-в'язкої та твердо-пластичних систем за реологічними властивостями в стаціонарному потоці виділяють два основних класи речовин: 1 - ньютонівські рідини з величиною в'язкості, яка не залежить від дії на них напруг зсуву та градієнта швидкості і 2 - структуровані дисперсні системи, для яких величина в'язкості може змінюватись в широких межах, у залежності від діючої напруги зсуву та градієнта швидкості. Структуровані дисперсні системи займають проміжне положення між звичайними (ньютонівськими) в'язкими рідинами і пружними твердими тілами. Для цього класу речовин характерні такі механічні властивості як в'язкість, пластичність, міцність, тощо. Саме ці властивості дисперсних систем без досліджень внутрішньої структури вивчає реологія, хоча і дозволяє визначити тип структури, що утворилась.

Багато будівельних матеріалів у процесі їх виготовлення проходять стадію тістоподібного або рідкотекучого (шлікерного) стану, тобто на певній технологічній стадії, найчастіше перед формуванням, вони являють собою технічні концентровані суспензії, або так звані, пластично-в'язкі системи. Такі суспензії, як правило, мають коагуляційні структури, які виникають у них під дією ван-дер-ваальсових сил зчеплення колоїдних частинок.

Текучість ідеальних в'язких рідин описується законом Ньютона, згідно якому сила внутрішнього тертя F (рівна по значенню, але обернена за напрямком прикладеній зовні силі) є пропорційна градієнту швидкості текучості dV/dx між шарами рідини, що знаходяться на відстані dx ; та площі шару S , до якого прикладена зовнішня сила:

$$F = - \eta dV/dx \quad (4.23)$$

де η - коефіцієнт пропорційності, який називається в'язкістю або коефіцієнтом внутрішнього тертя і залежить від природи та термодинамічного стану рідини. Закон справедливий лише при ламінарній текучості, тобто коли всі шари рідини рухаються в паралельних напрямках. Для дослідження реологічних властивостей рідин рівняння (4.23) може бути записане у вигляді:

$$P = \eta dV/dx \quad (4.24)$$

Величина $P = F/S$ (4.25) є прикладеною напругою зсуву.



В'язкі речовини відрізняються від пластичних тим, що текучість спостерігається при будь-яких прикладених напругах P в тому числі і при $P = 0$, а коефіцієнт внутрішнього тертя η є постійним (рис. 4.8).

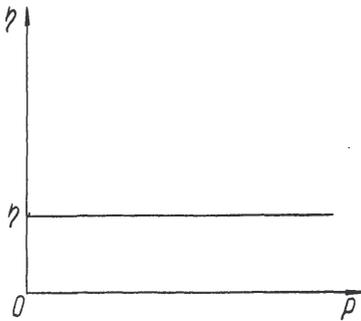


Рис. 4.8. Залежність в'язкості від напруг зсуву P для ньютонівських рідин

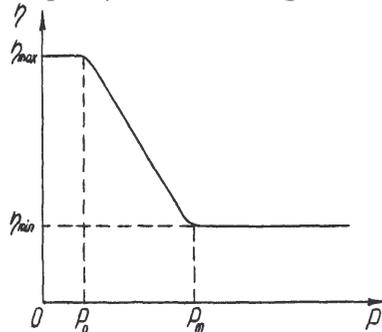


Рис. 4.9. Залежність в'язкості від напруг зсуву P для структурованих дисперсних систем (бігманівських рідин)

Структуровані дисперсні системи не підлягають закону Ньютона. Оскільки в процесі текучості в них відбувається руйнування структури, деформація і орієнтування в потоці частинок дисперсної фази, тому реологічна поведінка структурованих дисперсних систем більш складна. Із рис. 4.9 видно, що для не ньютонівських систем в'язкість не є постійною і зменшується в певній області напруг зсуву ($P_0 - P_m$). Так для суспензій бентонітових глин $\eta_{max} = 10^7$ пуаз, а $\eta_{min} = 10^{-1}$ пуаз ($1 \text{ пуаз} = 0,1 \text{ Н}\cdot\text{с}/\text{м}^2 = 0,1 \text{ Па}\cdot\text{с}$)

В області середніх руйнівних напруг ($P_0 - P_m$) реологічна поведінка структурованих дисперсних систем наближено описується рівнянням Бігмана:

$$P - P^x = \eta^x \frac{dV}{dx} \quad (4.26)$$

де зовнішній тиск начебто розбивається на дві складові: P^x - необхідний для руйнування структури і $(P - P^x)$ - здійснення власної текучості; η^x - носить назву бігманівської в'язкості.

При $P > P_m$ відбувається текучість рідини із повністю зруйнованою дисперсною структурою речовини та з ейнштейнівською в'язкістю (4.27). В'язкість дисперсної системи зростає із зростанням кількості дисперсної фази і при умові, що між її частинками відсутня взаємодія, виражається законом Ейнштейна:



$$\eta = \eta_0 (1 + K\phi)^{2.5} \quad (4.27)$$

де η і η_0 - в'язкість дисперсної системи і чистого дисперсійного середовища; ϕ - об'ємна частина (доля) дисперсної фази; K - константа, яка визначається формою частинок (для сферичних $K = 2,5$). Особливо характерне те, що в'язкість не залежить від власного розміру частинок.

Для дуже структурованих твердоподібних систем крива в'язкості має інший вигляд (рис. 4.10).

При $P < P_s$ текучості немає. Величина P_s називається першою граничною напругою зсуву і є близькою за змістом до межі пружності твердих тіл. Вона характеризує механічні властивості суцільної просторової ґратки, яка пронизує весь об'єм системи. При $P < P_s$ можна рахувати структуровані системи твердоподібними.

При підвищенні напруг зсуву $P > P_0$ степінь руйнування структури збільшується і може досягнути найбільшої величини, на що буде вказувати значення найменшої в'язкості η_{\min} відповідно друга гранична напруга зсуву P_m , якими в даному випадку буде характеризуватись ця система. Найменша в'язкість системи із зруйнованою структурою вже не залежить від величини напруги зсуву і градієнта швидкості в умовах стаціонарного потоку, тобто при досягненні найменшої в'язкості система буде вести себе подібно до ньютонівської рідини. В'язкість, яка спостерігається в межах $\eta_{\min} < \eta_{\text{ef}} < \eta_{\max}$ носить назву ефективною в'язкості η_{ef} або в'язкості гранично зруйнованої структури.

Таким чином, реологічні властивості пластично-в'язкого матеріалу можуть бути охарактеризовані в достатньо повній степені величиною першої граничної напруги зсуву P_s і значенням найбільшої в'язкості η_{\max} та величиною найменшої напруги, яка відповідає повністю зруйнованій дисперсійній системі другої граничної напруги зсуву P_m і значенню найменшої в'язкості η_{\min} при цьому. Окрім того, існує інтер-

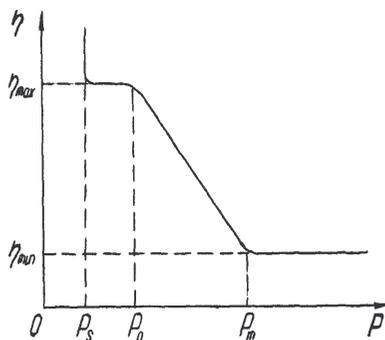


Рис. 4.10. Залежність в'язкості від напруг зсуву P для твердоподібних систем



вал напруг зсуву від значення P_s до P_o , в якому величина в'язкості η_{\max} залишається постійною, P_o - максимальна гранична напруга зсуву ще незруйнованої структури.

4.4.1. Опис експериментальної установки

Ротаційний віскозиметр Воларовича типу РВ-8 використовується для дослідження реологічних властивостей структурованих дисперсних систем, таких як висококонцентровані суспензії і пасти. Цей прилад дозволяє проводити вимірювання в'язкості мас η в межах від $0,5$ до 10^6 Па·с і напруги зсуву P від 5 до 10^4 Па. Схема установки приведена на рис. 4.11.

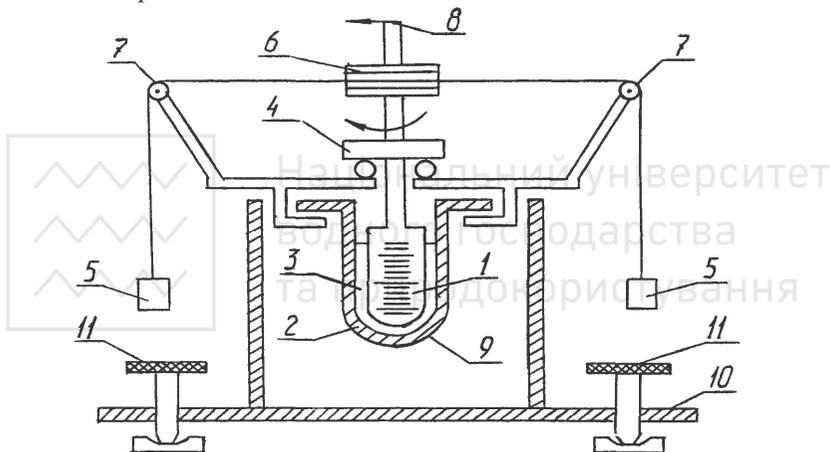


Рис. 4.11. Схема віскозиметра типу РВ-8

Віскозиметр складається з двох коаксіальних циліндрів 1 і 2, дно яких має форму півсфери, а у зазор між ними заливають досліджувану суміш-зразок 3. Зовнішній циліндр 2 нерухомий, внутрішній 1 - обертається в підшипниках 4 під дією двох тягарців 5. Обидва циліндра мають рифлену поверхню, що виключає можливість ковзання досліджуваної маси зразка по її поверхні. Важки підвішені на нитках, намотаних на шків 6, вісь якого співпадає із віссю обертання всієї системи, і перекинутих через блоки. Кількість обертів циліндра відмічають за допомогою стрілки 8, розміщеної над шкалою. Температуру досліджуваного зразка підтримують за допомогою термостатуючого кожуха 9 зовнішнього циліндра 2. Віскозиметр закріплений на масивній плиті 10 з гвинтовими ніжками 11 для надання приладу строго гори-

зонтального положення. Внутрішній циліндр рухається внаслідок дії сил натягу ниток, до яких прикріплені тягарці. Протидіючими є сили внутрішнього тертя рідини для циліндричної та сферичної поверхонь і сили тертя в підшипнику циліндра та ниток з блоками. Пуск і зупинка рухомого циліндра установки здійснюється ричагом-тормозом.

Для режиму руху, що встановився, коефіцієнт в'язкості досліджуваного зразка η при заданій температурі t визначають за формулою:

$$\eta = Kg(m - m_0)/n \quad (4.28)$$

де m - маса тягарців, підвішених до ниток; m_0 - маси тягарців при вимірюванні сили тертя в підшипниках; n - кількість обертів циліндра за 1 с; K - константа приладу: $K = CR$ (4.29), де R - радіус шківів. Згідно теорії:

$$C = \frac{1}{8\pi^2 \left(\frac{r_1^2 \cdot r_2^2}{r_2^2 - r_1^2} \cdot h + \frac{r_1^3 \cdot r_2^3}{r_2^3 - r_1^3} \right)} \quad (4.30)$$

де r_1 і r_2 - радіуси внутрішнього і зовнішнього циліндрів; h - висота циліндричного шару рідини.

Перший доданок в знаменнику рівняння (4.30) обумовлений моментом сил внутрішнього тертя для циліндричної поверхні, а другий - для сферичної.

При обертанні циліндру шар досліджуваної рідини, яка безпосередньо прилягає до його поверхні, рухається разом із цією поверхнею. Всі інші шари, завдяки в'язкості, рухаються із меншими швидкостями. Вздовж радіуса кутова швидкість обертання шарів рідини зменшується. На внутрішній поверхні зовнішнього циліндру швидкість руху шару зразка дорівнює нулю.

Постійну приладу K можна знайти експериментально, калібруючи віскозиметр по рідині із відомою в'язкістю η_0 . В цьому випадку:

$$K = \eta_0 \frac{n}{m - m_0} \cdot \frac{1}{g} \quad (4.31)$$

Значення напруги зсуву P розраховують за формулою:

$$P = F/S = K'(m - m_0) \quad (4.32)$$

де

$$K' = Rg/(2\pi \cdot r_1^2 h) \quad (4.33)$$



4.5. Визначення граничної напруги зсуву формовочних мас конічним пластоміром

Процес твердіння неорганічних в'язучих речовин, наприклад, цементної маси (тіста, розчину, бетону), складається із двох періодів наростання міцності. На першому, коли матеріал довгий час знаходиться у пластичному стані, процес формування структури відбувається відносно повільно і всі порушення структури після припинення дії зовнішнього механічного чинника зникають. Під час цього періоду цементна маса без погіршення своїх властивостей може зазнавати різну технологічну обробку: перемішування, укладання, вібрування тощо. Через деякий час процес гідратації мінералів цементу стає все вагомим і починається зміцнення структури – кристалізаційне твердіння, тобто настає другий період наростання міцності, коли механічні порушення в структурі твердіючої маси вже не мають зворотного характеру. Отже, всі технологічні операції по вкладанню, наприклад, бетонної суміші та її ущільненню повинні виконуватись на першому періоді твердіння.

Кінетика зростання міцності структури твердіючого пластично-в'язкого матеріалу (пластична або структурна міцність) характеризуються зміною граничної напруги зсуву дисперсної системи P_m , що визначається за методом заглиблення конуса у масу зразка.

Глиняне тісто, наприклад, являє собою також пластично-в'язку систему із трьома областями стану: крихкого - K , пластичного - Π та в'язкотекучого - B , які можуть бути визначені із залежності граничної напруги зсуву від вологості маси W , що представлено на рис. 4.12.



Рис. 4.12. Зміна деформаційних властивостей глини від її вологості

На відміну від першого прикладу у другому є те, що компоненти досліджуваного матеріалу із часом не зазнають хімічних перетворень.



Технічним показником пластичності є число пластичності $\Pi_{л} = W_T - W_P$, де W_T і W_P - значення вологості, що відповідають границі текучості і границі розкатування глиняного шнура, %.

Для виробництва будівельних керамічних виробів використовують помірно пластичні глини із числом пластичності $\Pi_{л} = 7 \dots 15$. Малопластичні глини із $\Pi_{л} < 7$ погано формуються, а високопластичні глини із $\Pi_{л} > 15$ розтріскуються при сушінні і потребують введення знежирюючих домішків.

4.5.1. Опис експериментальної установки

Схема кінцевого важільного пластоміру приведена на рис. 4.13. Зразок для досліджень поміщають у кювету 1, яку встановлюють на підйомний столик 2, а важіль 3 із шалькою для різноважок 4 встановлюють у горизонтальне положення за допомогою рухомої протизваги 5. Переміщують підйомний столик 2 до контакту конуса приладу 6 із поверхнею зразка. Індикатор 7 для вимірювання глибини проникнення конуса 6 у зразок виставляють у робоче положення. Шальку 4 поступово навантажують різноважками або сипучим матеріалом до того моменту, коли конус із штоком досягне заданої глибини занурення h . Граничну напругу зсуву P_m визначають за формулою:

$$P_m = k \frac{F}{h^2} \quad (4.34)$$

де k - стала приладу, яка залежить від кута конусу при вершині φ та приведена в табл. 4.1; F - навантаження, діюче на конус, Н ($\kappa\Gamma c$); величина h здебільше рівна 5 мм, значення якої підставляють у робочу формулу також, у системі СІ в м, а для випадку технічної системи одиниць в см. Тоді P_m буде визначене у Па або $\kappa\Gamma c/cm^2$; співвідношення між якими становить $1 \kappa\Gamma c/cm^2 = 10^5 \text{ Па} = 0,1 \text{ МПа}$.

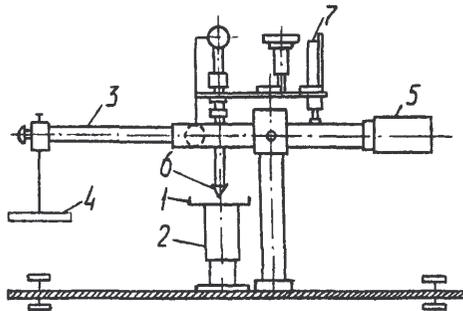


Рис. 4.13. Схема кінцевого пластоміру



φ , град	30	45	60	90
K	0,96	0,41	0,21	0,075

4.6. Питання самоконтролю

1. Явища переносу та їх суть. Дати визначення в'язкості рідини і записати рівняння для внутрішнього тертя.
2. Основний закон в'язкої течії та коефіцієнт динамічної в'язкості.
3. Який взаємозв'язок між динамічною і кінематичною в'язкістю та одиниці їх вимірювання?
4. Дати визначення умовної в'язкості та пояснити метод її вимірювання із описом установки для проведення досліджень.
5. Стаціонарні і нестаціонарні методи вимірювання в'язкості.
6. Суть методу капілярного витікання рідини та закон Пуазейля.
7. Метод падаючої кульки у в'язкому середовищі (метод Стокса) та опис установки.
8. Зовнішня та внутрішні гідродинамічні задачі у вимірюванні в'язкості речовин в рідкому стані.
9. Суть методу Швидковського та математичне обґрунтування його.
10. Опис експериментальної установки для вимірювання залежності в'язкості від температури за методом Швидковського.
11. Камера віскозиметра для вимірювання кінематичної в'язкості за методом Швидковського.
12. За якими ознаками рідини або суміші поділяються на ньютонівські та структуровані дисперсні або пластично-в'язкі та твердопластичні системи і яке положення займають структуровані дисперсні системи, як певний клас речовин?
13. Що означає реологія і які властивості матеріалів вона вивчає? Навести приклади в'язких та пластично-в'язких систем у технології будівельних матеріалів.
14. Що таке в'язкість і який фізичний зміст її? Записати вираз для напруги зсуву і пояснити.
15. Яка залежність в'язкості від напруги зсуву для ньютонівських, бігманівських рідин та твердоподібних систем?
16. Описати конструкцію ротаційного віскозиметра Воларовича і пояснити суть методу досліджень. Записати робочі формули і пояснити їх.
17. Описати процес твердіння неорганічних в'язких речовин.

18. Зобразити залежність граничної напруги зсуву від вологості для пластично-в'язких систем на прикладі глиняного тіста та вказати на три області стану.
19. Число пластичності та його врахування при виробництві будівельної кераміки.
20. Пояснити конструкцію конічного важільного пластоміру та користування ним. Записати робочу формулу і вказати на розмірність величин.

Література

1. Радченко И.В. Молекулярная физика. -М.: Наука, 1965. -480с.
2. Дутчак Я.Й. Молекулярна фізика. -Львів: ЛДУ, 1973. -262с.
3. Менделеев Д.И. Основы химии. -М. -Л.: Науч.-техн. изд-во хим. л-ры, Т. I, 1942. -620с.
4. Курнаков Н.С. Избранные труды. Т. I. -М.: АН СССР, 1960. -595с.
5. Бачинський А.И. Избранные труды. -М.: АН СССР, 1960. -274с.
6. Равикович С.Д. Строение и физические свойства вещества в жидком состоянии. -К.: КГУ, 1954. -87с.
7. Голик А.З., Карликов Д.Н. доклады АН СССР, 1957, 114, №2, 361с.
8. Рачинский Ф.Ю., Рачинская М.Ф. Техника лабораторных работ. -Л. :Химия, 1982.-432 с.
9. Малахова А.Л. Физическая и коллоидная химия. - Минск: Высш. шк., 1981.-, 304 с.
10. Гапчин Б.М., Дутчак Я.Й., Френчко В.С. Молекулярная физика. - Львів: Світ, 1990.-240 с.
11. Швидковский Е.Г. Некоторые вопросы вязкости расплавленных материалов. -М.: Науч. теорет. л-ры, 1955. -206с.
12. Глазов В.М., Чижевская С.Н., Глаголева Н.Н. Жидкие полупроводники. -М.: Наука. 1967. -244с.
13. Бутт Ю.М., Тимашев В.В. Практикум по технологии вяжущих материалов. -М. :Высш. шк., 19 73. -504 с.
14. Хигерович М.И., Меркин А.П. Физико-химические и физические методы исследования строительных материалов. -М. :Высш. шк., 1968. -164 с.



5. ТЕРМІЧНІ МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ МАТЕРІАЛІВ

Термічний метод або термографія - це метод дослідження, заснований на тому, що внаслідок нагрівання речовини при певних температурах протікають фізичні та хімічні процеси, які супроводжуються виділенням або поглинанням теплоти.

Фізичні процеси - це фазові перетворення, які пов'язані зі зміною структури або агрегатного стану речовини без зміни його хімічного складу.

Хімічні процеси - це реакції перетворення, які протікають в речовині і пов'язані зі зміною її хімічного складу.

До найбільш поширених методів термографії відносяться простий термічний аналіз (ТА), диференціально-термічний аналіз (ДТА), термогравіметрія (ТГ) та диференціальна термогравіметрія (ДТГ), які можуть бути використані одночасно або кожний окремо, а також в поєднанні з іншими фізико-хімічними методами досліджень.

5.1. Простий термічний аналіз (ТА)

Зразок — досліджуваної речовини 1 подрібнюється та переноситься в спеціальний тигель 2, який разом з термопарою 3 поміщають в електричну піч 4. За допомогою програмного регулятора температури 5 зразок плавно та безперервно нагрівається, а його температура вимірюють за допомогою потенціометра 6 або іншого приладу для вимірювання термо-ЕРС термопари, наприклад, мілівольметра, гальванометра тощо (рис. 5.1).

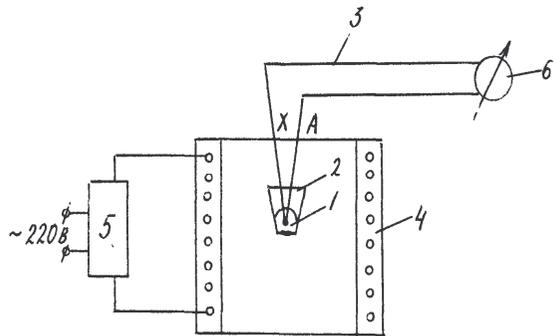


Рис. 5.1. Принципова схема установки для проведення ТА



клад, хромель-алюмелевої (ХА), з компенсаційним дротом, підведеним до вимірювального приладу, мають знаходитись при постійній температурі, як це зображено на рис. 5.1 і 5.2. Для цього застосовують "0"-термостат або, в простішому варіанті (рис. 5.2), посуд Дюара 1, заповнений сумішшю води 2 і льоду 3. Інакше температуру "холодних" з'єднань термопарі потрібно враховувати, сумуючи її значення до вимірюваного приладом.

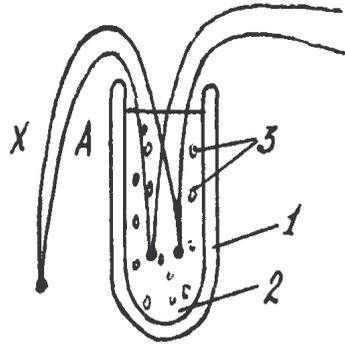


Рис .5.2.

Спосіб термостатування

Результати досліджень зображають у вигляді графічної залежності зміни температури зразка t від часу його нагрівання τ . Якщо при постійній швидкості нагрівання в речовині не відбулось ніяких фазових перетворень або хімічних реакцій, тоді крива нагрівання має вигляд прямої з кутом нахилу α (рис. 5.3). У випадку протікання фізичних або хімічних процесів, які супроводжуються виділенням або поглинанням теплоти, прямолінійний хід кривої порушується (і вона відхиляється вгору або донизу), а по закінченню перетворень в зразку крива знову виходить на пряму лінію.

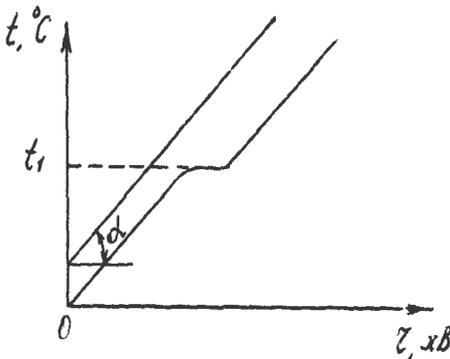


Рис. 5.3. Термограма ТА

Виразність такого відхилення від лінійної залежності $t = f(\tau)$ або $T = f(\tau)$ залежить від величини теплових ефектів і у випадку малих значень метод реєстрації, що носить назву простого термічного аналізу (ТА), може виявитись нечутливим.



5.2. Диференціальний термічний аналіз (ДТА)

Для більш чіткого (виразного) і точного фіксування температурних перетворень використовують диференціально-термічний метод аналізу (ДТА), суть якого полягає в тому, що у піч нагріву поміщають додатково (у порівнянні з методом ТА) тигель з еталонною речовиною, яка в досліджуваному інтервалі температур не має ніяких ефектів. На рис. 5.4 зображено схему сполучення термопар між собою та з вимірювальним приладом.

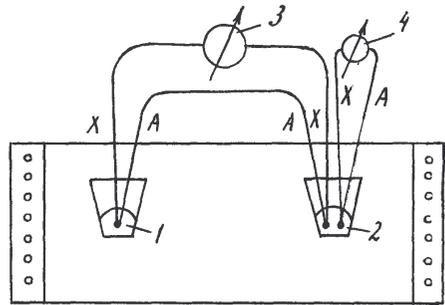


Рис. 5.4. Принципова схема установки для проведення ДТА

Виникаючи в термопарах при нагріванні ЕРС1 та ЕРС2 направлені назустріч одна одній і коли досліджуваний зразок 1 і еталон 2 знаходяться в однакових умовах і без термічних ефектів, то ЕРС1-2 взаємно скомпенсовані і струм у колі приладу 3 відсутній, в той час, коли прилад 4 реєструє температуру еталона 2 та зразка 1, яка є однаковою для них. Диференціальна термограма аналізу (ДТА) має вигляд рівної прямої лінії, паралельної осі абсцис – ділянки oa , ca і cd .

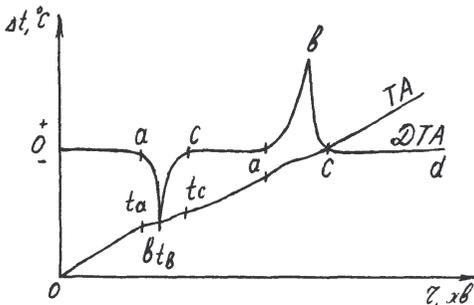


Рис. 5.5. Термограма ДТА

(рис. 5.5).

Коли ж у досліджуваному зразку відбуваються будь-які перетворення, в цей час (період) його температура може бути вищою або нижчою, ніж еталонної речовини в залежності від екзо- чи ендотермічного ефекту, що у ньому проходить. Поява різниці температури між зразком 1 і етало-

ном 2 приводить до виникнення у відповідних термопарах рівновеликих ЕРС і реєструючий прилад 3 робить відповідний запис. У термограмах всіх систем прийнято, що при ендотермічних ефектах крива



ДТА відхиляється від нульової лінії донизу, а при екзотермічних ефектах - догори. Величина відхилення кривої ДТА від нульової лінії є якісним та кількісним показником фізичного чи хімічного перетворення.

Ендотермічні ефекти зумовлені хімічною зміною речовини при нагріванні (реакції дегідратації, декарбонізації тощо) або хімічним розпадом речовин на більш прості тверді продукти (сполуки), що відбуваються без виділення газоподібної фази, або процеси поліморфних перетворень енантотропного характеру, або плавлення речовини.

Екзотермічні ефекти зумовлені: хімічними реакціями, що супроводжуються поглинанням речовиною газоподібної фази, наприклад, реакції окислення; процеси поліморфних перетворень монотропного характеру, коли нестійка при даній температурі модифікація переходить у стійку; переходом з нестійкого аморфного стану в кристалічний (кристалізація гелів, скла, розплаву тощо).

Положення термічного ефекту на термограмі визначається температурними межами протікання відповідних реакцій початку a , максимуму b і кінця c . Форма піків залежить в основному від двох факторів: швидкості нагрівання печі і відповідно зразка (при повільному нагріванні піки отримуються широкими та округлими, а при швидкому навпаки - вузькими та гострими) і кількості досліджуваного зразка (якщо його мало, то піки мають більш загострену форму). Як правило, температуру ефекту встановлюють по екстремальній точці b - мінімум або максимум піка та початку процесу в точці a .

Таким чином, ДТА дозволяє встановити наявність або відсутність фазових перетворень в процесі нагрівання досліджуваної речовини, фіксувати температурні межі хімічної реакції; контролювати швидкість хімічних та фізичних перетворень; визначати кількість речовини, що вступила в реакцію.

Для кількісного визначення величини теплових ефектів вираховують площу піка, визначають його глибину та ширину.

5.3. Термогравіметричний аналіз (ТГ) та диференціалнотермогравіметричний аналіз (ДТГ) матеріалів

При нагріванні матеріалів може відбутись зміна їх маси. Метод неперервної реєстрації зміни маси речовини називається термогравіметричним аналізом (ТГ). При нагріванні досліджуваної речовини

Национальний університет
 може бути зменшення або збільшення її маси. В першому випадку це обумовлено виділенням з речовини газоподібних продуктів (CO_2 , O_2 , парів H_2O), а в другому - поглинанням речовиною O_2 в процесі окислення, CO_2 - в процесі рекарбонізації. На рис. 5.6

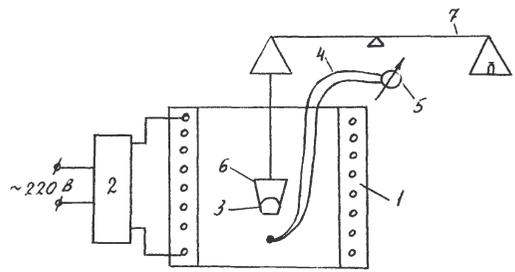


Рис. 5.6. Принципова схема установки для проведення ТГ

рис. 5.6 приведено схему установки для термогравіметричного аналізу втрати маси речовиною.

До складу установки належить електропіч 1 з програмним задавачем нагріву 2, в яку поміщено тигель з досліджуваним зразком 3 та термопару 4 з реєструючим температуру приладом 5. Тигель 6 підвищено до коромисла аналітичних терезів 7, за допомогою яких визначають зміну маси зразка 3 з нагріванням його. Використовуючи криві ТГ можна проводити стехіометричні обрахунки, які відбулись втрати речовини.

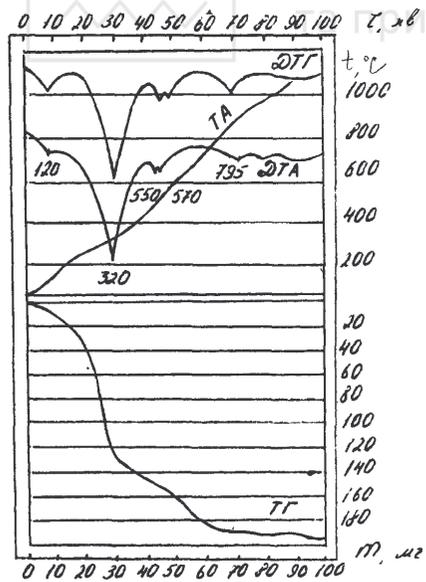


Рис. 5.7. Вигляд термограми з записом ТА, ДТА, ТГ і ДТГ

Похідна кривої зміни маси ТГ називається диференціальною термогравіметриєю (ДТГ), в більшості подібна на криву похідної зміни ентальпії (крива ДТА). Крива ДТГ реєструє зміну маси речовини в залежності від часу або температури, тобто виражає швидкість зміни маси (швидкість протікання реакції).

Сучасні прилади для термографічного аналізу дають можливість одночасно автоматично записувати всі чотири криві ТА, ДТА, ТГ і ДТГ в області температур від $-190^{\circ}C$ до $+3000^{\circ}C$ з швидкістю нагріву від 0,1 до $300^{\circ}C/хв$, а їх вигляд приведено на рис. 5.7.



5.4. Ідентифікація олігомерів та полімерів як приклад застосування термографії

Досліджуючи полімери, визначають температуру склування, плавлення, розкладання, степінь кристалізації, теплоту плавлення або кристалізації тощо. На рис. 5.8 показано, як різні термічні процеси фіксуються на кривій ДТА.

На рис. 5.9 приведена крива ДТА суміші семи полімерів: поліетилену високого тиску, поліетилену низького тиску, поліпропілену, поліоксиметилену, нейлону 6, нейлону 66 і політетрафторетилену.

Кожен компонент має свою температуру плавлення, яка зображена у вигляді ендотермічного піку відповідно при 108, 127, 165, 174, 220, 257 і 340 °С. Політетрафторетилен має також низькотемпературний фазовий перехід при 20°С. При ідентифікації цієї суміші було використано зразок масою всього 8 мг, що підтверджує унікальні можливості цього методу.

Найкраще ідентифікацію досліджуваних речовин проводити шляхом порівняння їх термограм з еталонними, одержаними в однакових умовах, а також користуватись довідковою літературою, атласами, науковими працями тощо.

5.5. Питання самоконтролю

1. Суть термографії. Які процеси відносяться до фізичних, а які до хімічних при дослідженні речовин термічним методом.

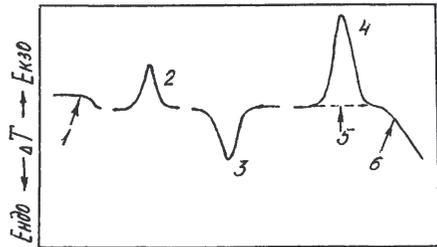


Рис. 5.8. Схематична крива ДТА типового полімеру

- 1 - склування, 2 - кристалізація,
- 3 - плавлення, 4 - окислення,
- 5 - окислення не відбувається,
- 6 - розкладання

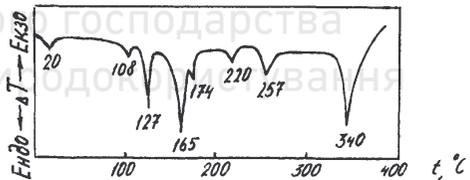


Рис. 5.9. Крива ДТА суміші семи полімерів



2. Простий термічний аналіз (ТА). Схема установки. Вигляд результатів досліджень.
3. Диференціальний термічний аналіз (ДТА). Схема установки. Вигляд результатів досліджень.
4. Чим зумовлене протікання ендотермічних та екзотермічних ефектів у досліджуваній речовині?
5. Як визначають положення термічного ефекту на термограмі та чим зумовлена форма піків?
6. Термогравіметричний аналіз (ТГ). Схема установки. Вигляд результатів досліджень.
7. Диференціальний термогравіметричний аналіз (ДТГ). Вигляд результатів досліджень.
8. Застосування термічного аналізу на прикладі ідентифікації олігомерів та полімерів.

Література

1. Берг Л.Г. Введение в термографию. -М. :Наука, 1969.-395 с.
2. Уэндландт У. Термические методы анализа. -М.: Мир, 1978.-527 с.
3. Горшков Б.Б., Тимашев В.Е., Савельев Б.Г. Методы физико-химического анализа вяжущих веществ. -М.:Высш.шк.,1981.-335 с.
4. Хмельницкий Р.А. Современные методы исследования агрономических объектов. -К. Высш. шк., 1981.-256 с.
5. Мчедлов-Петросян О.П. Химия неорганических строительных материалов, -М. :Стройиздат, 1988.-304 с.
6. Павлова С.А., Журавлева И.Б., Толчинский Ю.И. Теоретический анализ органических и высокомолекулярных соединений. -М. Химия, 1983. -120 с.



6. МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ ТЕПЛОФІЗИЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ МАТЕРІАЛІВ

6.1. Теплопровідність як явище переносу енергії

Якщо в середовищі існує просторова неоднорідність температури, то на тепловий рух молекул накладається впорядкований рух, який веде до вирівнювання такої неоднорідності. При цьому відбувається перенос енергії із однієї частини простору в іншу до тих пір, доки не встановиться рівномірний розподіл у всьому об'ємі. Під теплопровідністю розуміють здатність матеріалу передавати тепло через товщу від однієї своєї поверхні до іншої. При різниці температур у матеріалі відбувається передача теплоти в напрямку менш нагрітих поверхонь. Теплопровідність зумовлена коливальним рухом частинок (кераміка, природні кам'яні матеріали, скло) або рухом вільних електронів (метали, сплави). Для мінеральних кристалічних матеріалів теплопровідність зменшується при підвищенні температури, а для аморфних - характерна обернена залежність. Теплопровідність зменшується в міру ускладнення хімічного складу матеріалів і будови їх просторової ґратки, переходу від кристалічної структури до аморфної. Однак найчутливіша вона до зміни пористості або середньої густини матеріалу, на що вказують експериментальні результати різних легковісних вогнетривів (рис. 6.1 і 6.2).

В міру зростання пористості матеріалів відбувається насичення повітрям відкритих пор, яке має найменшу теплопровідність серед відомих речовин $\lambda = 0,023 \text{ Вт/м}\cdot\text{К}$. Для матеріалів з низькою теплопровідністю бажана дрібнопориста будова, оскільки в цьому випадку перенесення теплоти за рахунок конвекції, тобто переміщення нагрітого повітря відносно холодного, практично незначне.

Запропоновано багато формул для визначення теплопровідності залежно від пористості. Найпростіша з них, рекомендована для використання до температури 500°C має вигляд:

$$\lambda_n = \lambda_o (1 - kP) \quad (6.1)$$

де λ_n - теплопровідність пористого матеріалу; λ_o - те саме, з нульовою пористістю; P - загальна пористість в частках одиниці.

Залежність λ від температури для більшості матеріалів носить лінійний характер:



$$\lambda = \lambda_0 (1 + \beta t) \quad (6.2)$$

де λ_0 - значення теплопровідності при 0°C ; β - стала, що залежить від властивостей матеріалу.

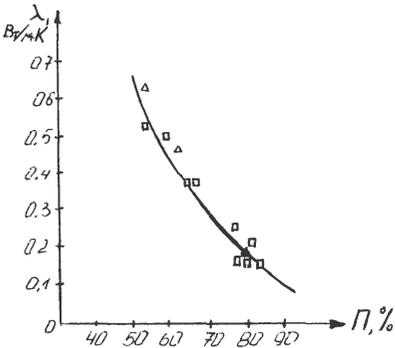


Рис. 6.1. Залежність теплопровідності від пористості

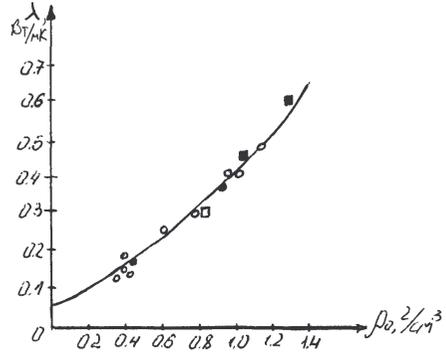


Рис. 6.2. Залежність теплопровідності від сер. густини

У технічних розрахунках значення коефіцієнта теплопровідності в багатьох випадках приймають сталим і таким, що дорівнює середньоарифметичному значенню в даних межах вимірювання температур.

При зростанні вологості теплопровідність матеріалів збільшується. В порах матеріалів діаметром $0,027...0,1$ мм теплопровідність повітря при 0°C становить $0,024...0,031$, для води - $0,58$ і для льоду - $2,326$ Вт/м·К. Теплопровідність - один з визначальних показників якості теплоізоляційних матеріалів, які застосовуються для захисту від теплообміну із оточуючим середовищем, наприклад, теплові установки, трубопроводи, камери холодильників, різні конструкції будівель (зовнішні стіни та покриття будівель) повинні мати по можливості низьку теплопровідність.

Існуючі експериментальні методи вимірювання теплопровідності поділяються на стаціонарні та нестаціонарні. При стаціонарних методах через досліджуваний зразок встановлюється постійний тепловий потік. Градієнт температури зразка незмінний у часі. Стаціонарні методи поділяються на абсолютні та відносні. Нижче розглянемо один із поширених серед відносних методів визначення коефіцієнта теплопровідності метод циліндрів або як його ще називають метод відносного горизонтального шару.



6.1.1 .Вимірювання теплопровідності методом відносного горизонтального шару

Теплопровідність твердих тіл у стаціонарному режимі описується законом Ж.Фур'є, який розглянемо для одновимірного випадку. Кількість теплоти, що пройшла через речовину, Q є пропорційна градієнту температури $T_1 - T_2$ на одиницю товщини шару δ , площі поперечного перерізу S і часу τ , а саме:

$$Q = \lambda \frac{T_1 - T_2}{\delta} \cdot S \cdot \tau \quad (6.3)$$

де λ - коефіцієнт теплопровідності речовини, який в системі одиниць SI вимірюється в $Вт/м \cdot К$.

Метод відносного горизонтального шару передбачає створення умов для стаціонарного теплового потоку через систему еталон - зразок - еталон, однакової геометрії і з надійним тепловим контактом. Ліквідація бічних теплових втрат системи забезпечується охоронним нагрівником. Для виводу і обґрунтування робочої формули скористуємось рис. 6.3.

При проведенні експерименту зручно, коли система е-з-е зроблена у вигляді послідовно розміщених циліндрів з однаковим поперечним перерізом - S . Відстані між термопарами в еталонах однакові $l_{1,2} = l_{5,6}$. При відсутності або компенсації радіальних теплових втрат та встановленні температурного поля в системі кількості теплоти, яка проходить через еталони і зразок буде однакова:

$$Q_1 = Q_2 = Q_3 \quad (6.4)$$

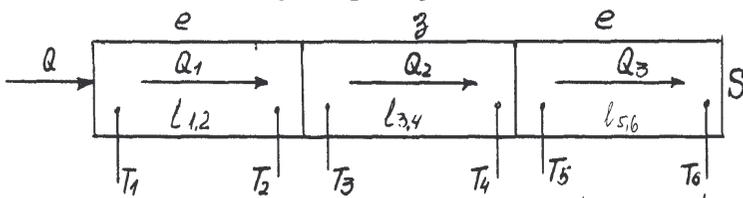


Рис. 6.3. Система еталон - зразок - еталон (е - з - е).

Формулу (6.3) для кожного значення Q можна записати як:

$$Q_1 = \lambda_e \cdot \frac{T_1 - T_2}{l_{1,2}} \cdot S \cdot \tau, \quad Q_2 = \lambda_z \cdot \frac{T_3 - T_4}{l_{3,4}} \cdot S \cdot \tau, \\ Q_3 = \lambda_e \cdot \frac{T_5 - T_6}{l_{5,6}} \cdot S \cdot \tau \quad (6.5)$$



де λ_e і λ_3 - коефіцієнти теплопровідності матеріалів еталону і досліджуваного зразка відповідно.

Із умови $Q_1 = Q_3$ одержимо, що:

$$\lambda_e \cdot \frac{T_1 - T_2}{l_{1,2}} \cdot S \cdot \tau = \lambda_e \cdot \frac{T_5 - T_6}{l_{5,6}} \cdot S \cdot \tau \quad (6.6)$$

звідки
$$T_1 - T_2 = T_5 - T_6 \quad (6.7)$$

При встановленому стаціонарному режимі градієнт температур в еталонах буде однаковим.

Із умови $Q_2 = Q_1$ і $Q_2 = Q_3$ одержимо що:

$$\lambda_3 \cdot \frac{T_3 - T_4}{l_{3,4}} \cdot S \cdot \tau = \lambda_e \cdot \frac{T_1 - T_2}{l_{1,2}} \cdot S \cdot \tau \quad (6.8)$$

$$\lambda_3 \cdot \frac{T_3 - T_4}{l_{3,4}} \cdot S \cdot \tau = \lambda_e \cdot \frac{T_5 - T_6}{l_{5,6}} \cdot S \cdot \tau \quad (6.9)$$



$$\lambda_3 = \lambda_e \cdot \frac{T_1 - T_2}{T_3 - T_4} \cdot \frac{l_{3,4}}{l_{1,2}} \quad (6.10)$$

$$\lambda_3 = \lambda_e \cdot \frac{T_5 - T_6}{T_3 - T_4} \cdot \frac{l_{3,4}}{l_{5,6}} \quad (6.11)$$

Формули еквівалентні, через виконання вказаних вище умов.

Позначимо :

$$l_{1,2} = l_{5,6} = l_e ; \quad l_{3,4} = l_3 \quad (6.12)$$

$$T_1 - T_2 = T_5 - T_6 = \Delta T_e ; \quad T_3 - T_4 = \Delta T_3 \quad (6.13)$$

та підставивши (6.12) і (6.13) в (6.10) і (6.11) одержимо робочу формулу:

$$\lambda_3 = \lambda_e \frac{l_3}{l_e} \cdot \frac{\Delta T_e}{\Delta T_3} \quad (6.14)$$

Це значення λ_3 відноситься до стану при якому знаходиться речовина і до середнього значення температури:

$$T_c = (T_3 - T_4) / 2 \quad (6.15)$$

Розглянутий метод ефективний для дослідження речовин, які мають коефіцієнт теплопровідності такого ж порядку як і матеріал еталону в інтервалі температур до 500°C. У випадку, коли теплопрові-



дність досліджуваного матеріалу нижча, ніж еталону, тоді можливе використання системи е-з-е, якщо товщину зразка вибрати по можливості мінімальною, а спаї термопар T_2 і T_5 встановити поблизу шару досліджуваного зразка. Тоді покази температур термопар, розміщених в еталонах достатньо близько від досліджуваного зразка, можна рахувати температурами його торцевих поверхонь, а саме:

$$T_3 = T_2 \text{ і } T_4 = T_5$$

В такому разі :

$$\Delta T_c = T_2 - T_5 \quad (6.16)$$

і тоді
$$T_c = (T_2 + T_5)/2 \quad (6.17)$$

6.1.2. Опис експериментальної установки

Термопари, які призначені для вимірювання перепаду температур на еталонах, повинні розміщатись на однаковій відстані, про що зауважувалось раніше. Для запобігання втрати теплоти в калориметричному пристрої передбачається використання охоронних кілець з нагрівниками, а для виключення конвенційного теплообміну в шарі досліджуваного зразка цей шар береться тонким, розмінується чітко горизонтально і тепловий потік спрямовується зверху донизу. На рис. 6.4 приведено функціональну схему установки для вимірювання коефіцієнта теплопровідності і зображено калориметричний пристрій.

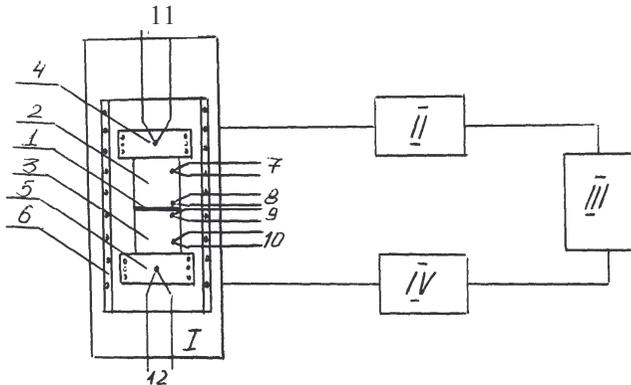


Рис. 6.4. Схема установки для вимірювання теплопровідності

Зразок для досліджування 1 - циліндричної форми діаметром 30 мм і товщиною 2,0...2,5 мм встановлюється поміж циліндричних ета-

лонів із нержавіючої сталі 2 і 3 такого самого діаметру і висотою 35 мм кожний. За допомогою прижиму створюється надійний тепловий контакт в системі е-з-е, після чого вона герметизується. Далі включається стабілізоване електричне живлення установки - блок III, а використовуючи блок терморегулювання II, за допомогою датчиків нагріву верхньої 4 і нижньої 5 печей виставляється потрібний градієнт температури. Одночасно включається нагрівання охоронної печі 6. Вихід на режим визначається за показами автоматичного записуючого потенціометру блоку IV, який реєструє термо-ЕРС хромель-алюмелевих термопар 7, 8, 9, 10, 11 і 12. Холодні кінці термопар знаходяться в "0"-термостаті або посудині Дюара, заповненої водою і льодом. Температурні точки на діаграмній стрічці самописця повинні відбиватись на паралельних прямих, крім того, обов'язковою умовою є встановлення стаціонарного потоку теплоти через систему е-з-е, на що вказуватиме рівність градієнтів температур на верхньому та нижньому еталонах. Після цього можна переходити до наступного діапазону вимірювань. Використавши одержані експериментальні результати, визначають залежність коефіцієнта теплопровідності від температури за формулами 6.14, 6.16 і 6.17. Попередньо установка має бути відкалібрована, використовуючи зразки із відомими значеннями коефіцієнта теплопровідності в потрібному діапазоні температур.

6.2. Питома теплоємність будівельних матеріалів

По відношенню до впливу теплоти визначають технологічні та експлуатаційні характеристики матеріалів. Окрім теплопровідності, до теплофізичних властивостей відноситься питома теплоємність, яка залежить від хімічного складу і будови матеріалів, їх температури та вологості.

За визначенням питома теплоємність речовини C дорівнює кількості теплоти Q , яку необхідно передати тілу одиничної маси, щоб нагріти його на один градус:

$$c = Q / m (T_2 - T_1) = Q / (m \Delta T) \quad (6.18)$$

Питома теплоємність C в системі одиниць СІ вимірюється в Дж/кг·К. При необхідності можна скористатись співвідношенням $1 \text{ ккал/кг} \cdot ^\circ\text{C} = 4,1868 \text{ кДж/кг} \cdot \text{K}$.

Знання значень питомої теплоємності будівельних матеріалів потрібні для теплотехнічних розрахунків. Так питома теплоємність скла знаходиться в досить широких межах - від 0,335 до 1,047 кДж/кг·К, природних й штучних кам'яних матеріалів від 0,754



до $0,921 \text{ кДж/кг}\cdot\text{К}$. Для органічних матеріалів вона, значно вища, ніж для неорганічних.

Підвищення теплоємності із зростанням температури виражається лінійною залежністю:

$$c = c_0(1 + \alpha T) \quad (6.19)$$

де c_0 - питома теплоємність при 0°C ; α - константа; T - абсолютна температура.

Для матеріалів, які нагрівають до дуже високих температур, користуються залежністю:

$$c = a + bT + c'T^2 \quad (6.20)$$

де a , b , c' - емпіричні коефіцієнти.

6.2.1. Визначення питомої теплоємності матеріалів калориметричним методом змішування

Методи калориметрії застосовуються у багатьох галузях науки і техніки, тому існує чимало конструкцій калориметрів. Найпростіший і поширений, так званий калориметр змішування приведено на рис. 6.5, який складається з металевої посудини циліндричної форми 1, яка для запобігання контакту з зовнішнім середовищем розміщена на теплоізоляційній підставці 5 у посудині 2 більших розмірів. Для вирівнювання температури рідини (води) по всьому об'єму користуються мішалкою 3. Термометром 4 вимірюють температуру рідини на початку і в кінці процесу теплообміну.

При калориметричних вимірюваннях теплових сталей різних речовин енергія витрачається не лише на забезпечення протікання досліджуваного процесу, а й на нагрівання калориметра, термометра, мішалки та інших частин калориметричної установки. Ці затрати теплової енергії необ-

хідно визначати та враховувати при обчисленні сталей речовин. Нерідко безпосереднє визначення затрат теплової енергії ускладнюється відсутністю відомостей про природу і масу матеріалів, з яких виготовлені частини установки. Тому в практиці калориметричних вимірю-

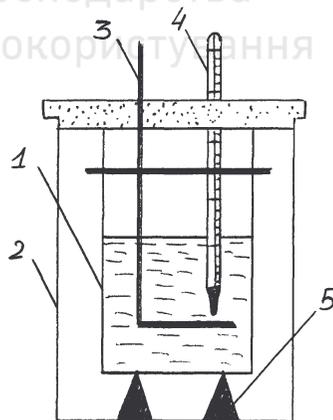


Рис. 6.5.
Калориметр змішування



широко використовуються так звані водяні еквіваленти різних тіл.

Під водяним еквівалентом K будь-якого тіла розуміють кількість теплової енергії, необхідної для нагрівання його на 1°C , яка чисельно дорівнює масі води, для нагрівання якої на 1°C потрібна така ж кількість теплової енергії, як і для нагрівання тіла.

Якщо K калориметра, мішалки і термометра незначні порівняно з кількістю теплоти, яка витрачається на протікання досліджуваних процесів, і вимірювання теплових сталих цих процесів не забезпечують достатньої точності результатів, то їх не визначають і не беруть до уваги при остаточних підрахунках. В інших випадках водяні еквіваленти обчислюють або знаходять дослідним шляхом (калориметричним методом).

При певних вимірюваннях можна вважати, що рідина, калориметр і його допоміжні частини за час досліду не встигнуть віддати помітну кількість теплоти зовнішньому середовищі. При прецизійних калориметричних вимірюваннях необхідно вносити відповідні поправки.

Водяний еквівалент ртутного термометра можна визначати як дослідним, так і розрахунковим шляхом, спиртових термометрів - лише дослідним, оскільки водяні еквіваленти скла та спирту, взятих в однакових об'ємах, значно відрізняються між собою. Відомо, що водяний еквівалент ртутного термометра можна визначити за вимірним об'ємом його зануреної частини, прийнявши, що водяний еквівалент одиниці об'єму ртутного термометра становить $0,46 \text{ кал/град}\cdot\text{см}^3$. Об'єм зануреної частини термометра V знаходять за допомогою мензурки. Тоді водяний еквівалент ртутного термометра становить:

$$K_m = 0,46V \text{ кал/град.} \quad (6.21)$$

Визначення питомої теплоємності речовин методом змішування ґрунтується на термодинамічному принципі, за яким тіла при контакті обмінюються теплом до моменту досягнення однакової температури.

Для визначення питомої теплоємності твердого тіла його нагрівають у спеціальному нагрівнику та занурюють у калориметр з холодною водою.

Нехай маса тіла m , початкова температура t_1 , його кінцева температура t . Тоді кількість тепла, яку віддасть тіло при охолодженні:

$$Q = mc(t_1 - t) \quad (6.22)$$

Якщо втрати в зовнішнє середовище дуже малі, ними можна знехтувати. Тоді кількість теплоти на нагрівання води та калориметра:



$$Q_1 = (m_1 c_1 + m_2 c_2 + 0,46V)(t - t_2) \quad (6.23)$$

де m_1 - маса води в калориметрі; t_2 - її температура до експерименту; c_1 - її теплоємність; m_2 - маса калориметра з мішалкою; c_2 - питома теплоємність калориметра з мішалкою; $0,46 V$ - водяний еквівалент термометра (V - об'єм зануреного термометра).

Користуючись законом збереження і перетворення енергії та нехтуючи обміном теплоти з зовнішнім середовищем, на підставі рівностей (6.22) та (6.23) запишемо:

$$mc(t_1 - t) = (m_1 c_1 + m_2 c_2 + 0,46V)(t - t_2) \quad (6.24)$$

звідки

$$c = (m_1 c_1 + m_2 c_2 + 0,46V)(t - t_2) / m(t_1 - t) \quad (6.25)$$

6.2.2. Опис експериментальної установки

Для визначення питомої теплоємності твердого тіла методом змішування використовують прилад Реньо (рис. 6.6).

Досліджуване тіло нагрівають у нагрівнику 1 (металічний циліндр з подвійними стінками). Між стінками пропускають водяну пару, що знаходиться в пароутворювачі 2, з'єднаному з нагрівником гумовою трубкою 3. У внутрішній канал нагрівника, ізолюваний від пари, через верхній отвір вводять тіло 4, питому теплоємність якого треба визначити. Термометром 5 вимірюють температуру тіла. Нижній отвір каналу нагрівника відкривають і закривають за допомогою засувки 6.

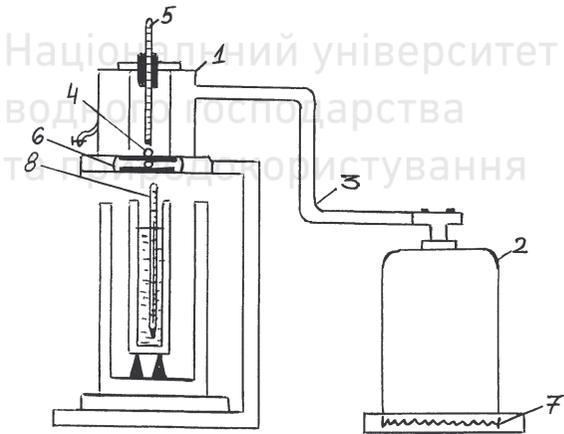


Рис. 6.6. Схематичне зображення приладу Реньо

Для вимірювання наливають воду в пароутворювач і вмикають електроплитку 7. На технічних терезах зважують тіло з точністю до 0,1 г (якщо температуру можна виміряти з точністю до 0,01 град., то й тіло зважують до 0,001 г), занурюють його в нагрівник і вставляють термометр 5. Після цього зважують пустий калориметр з мішалкою



m_2 і з водою m_1 . При температурі в нагрівнику вище 80°C термометром 8 визначають початкову температуру води і калориметра t_2 , термометром 5 - початкову температуру нагрітого тіла t_1 . Зануривши тіло в калориметр, через певний час фіксують рівноважну температуру системи вода - тіло - калориметр t . За формулою (6.25) обчислюють питому теплоємність досліджуваних тіл.

6.3. Калориметричні методи

Калориметрія – експериментальний метод одержання термохімічних і термодинамічних даних, який включає сукупність способів вимірювання теплових ефектів, що супроводжуються взаємодією у хімічних системах. Калориметричні методи ґрунтуються на вимірюванні теплового ефекту характерного при твердінні в'язучих, розчинів і бетонів. Методи використовують для вивчення механізму і особливостей твердіння матеріалів на основі в'язучих речовин, їх структури з метою підвищення ефективності їх використання, впливу температурного фактору, хімічних добавок, прогнозування екзотермії і регулювання тріщиноутворення масивного бетону.

6.3.1. Тепловиділення

Тепловиділення або екзотермія бетону є наслідком гідратації і структуроутворення цементного каменю. Аналіз тепловиділення – калориметричний аналіз бетону є одним із найбільш об'єктивних високоінформативних методів дослідження, який використовується при дослідженні кінетики процесів твердіння цементу, оцінки впливу його хіміко-мінералогічних і структурних особливостей, ефекту хімічних добавок, параметрів пороутворення, утворення льоду та ін. На рис.6.7 приведено (за О.В.Ушеровим–Маршаком) основні задачі, які вирішуються за допомогою калориметричного аналізу.

Є позитивний досвід використання калориметричних даних в комп'ютерних системах та інформаційних технологіях бетону.

6.3.2. Теплота гідратацій цементу

Для інженерних розрахунків оцінки тепловиділення бетону в різні строки твердіння Q_t може бути використана залежність:

$$Q_t = q_t \tau, \quad (6.26)$$

де q_t – теплота гідратацій цементу у віці τ дб.

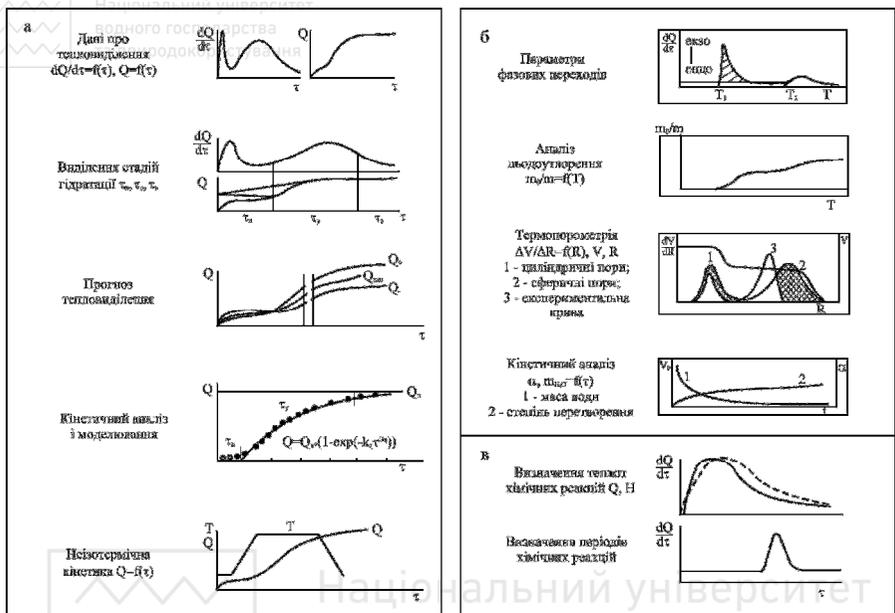


Рис.6.7. Основні задачі калориметричного аналізу (за О.В. Ушеровим-Маршаком):

а – термокінетика, б – термодинаміка, в – термохімія.

Для розрахунку q_τ при використанні портландцементу без мінеральних добавок справедливе адитивне рівняння

$$q_\tau = a_\tau C_3S + v_\tau C_2S + c_\tau C_3A + d_\tau C_4AF, \quad (6.27)$$

де C3S, C2S, C3A, C4AF – розрахунковий вміст відповідних мінералів,%; a_τ , v_τ , c_τ , d_τ – частка участі мінералів у тепловиділенні цементу для віку τ діб (табл.6.1).

Таблиця 6.1

Частка участі клінкерних мінералів у процесі тепловиділення портландцементу в кДж/кг на 1 % мінералу

Час твердіння, діб	Мінерал			
	C3S	C2S	C3A	C4AF
3	3,902	0,668	6,371	-0,500
7	4,591	0,970	8,690	-1,739
28	4,796	0,643	9,656	0,588
90	4,969	0,970	10,324	1,394
180	5,124	1,869	10,319	1,604
365	5,330	2,234	10,605	1,68



Розрахункове значення теплоти гідратації може істотно відрізнятися від дійсного, оскільки у виконанні розрахунків не враховується ряд факторів (наявність скловидної маси, тонкість подрібнення, добавки та ін.).

6.3.3. Види калориметрії

Експериментально теплота гідратації може визначатись або прямим вимірюванням кількості теплоти, яка виділяється при твердінні цементу, або непрямим вимірюванням теплоти гідратації за різницею розчинення вихідного цементу і затвердівшого цементного каменю у потрібний період часу.

При експериментальному визначенні екзотермії цементу використовуються калориметри слідуєчих типів:

- термосні, в яких частина теплоти реакції гідратації акумулюється всередині калориметричної системи, а частина розсіюється;
- адіабатичні, в яких вся теплота реакції акумулюється всередині калориметричної системи і теплообмін із оточуючим середовищем практично відсутній;
- ізотермічні, в яких вся теплота реакції надходить в оточуюче середовище і температура матеріалу залишається постійною;
- калориметри, в яких температура матеріалу підтримується стосовно заданої програми.

Теплота гідратації цементу істотно залежить від режиму твердіння і досягає найбільшого значення при адіабатичному і найменшого при ізотермічному методі визначення.

6.3.4. Термосний метод калориметрії

Поширення набув термосний метод. Калориметрична установка (рис.6.8) включає водяний термостат, в який поміщено термоси (посуди́ни Дюара) із посудинами з листової нержавіючої сталі для цементного розчину.

Температура твердіючого розчину вимірюється за допомогою звичайних термометрів із довгою хвостовою частиною або термісторів, під'єднаних до електронного містка. Це дозволяє здійснювати автоматичне записування температурних кривих.

Теплоту гідратації цементу за даний проміжок часу знаходять із формули:

$$q = \frac{Q}{m_{\text{ц}}}, \quad (6.28)$$

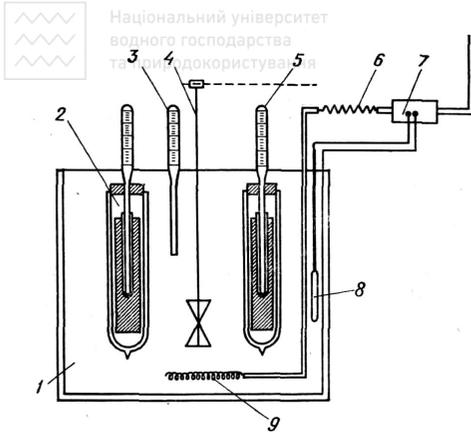


Рис.6.8. Схема установки для визначення теплоти гідратації цементу термосним методом:

1 – термостат; 2 – посудина Дюара; 3 – термометр; 4 – перемішувач; 5 – термометр Бекмана; 6,9 – елементи нагрівного пристрою; 7 – термореле; 8 – датчик температури.

піску і води, числові коефіцієнти – питомі теплоємності матеріалів; С – теплове значення зібраного термосу (кал/0С)

$$C = 0,2 \frac{m}{2} + 0,45 \frac{m_1}{2} + 0,2m_2 + 0,03m_3 + 0,11m_4 + 0,45m_5 + 0,46\vartheta \quad (6.30)$$

де m – маса термоса, г; m₁ – коркової пробки; m₂ – скляної трубки для термометра; m₃ – ртуть в скляній трубці; m₄ – циліндричної посудини із листової нержавіючої сталі; m₅ – пробки на дні термоса, на яку встановлено циліндричну посудину із листової сталі; ϑ – об'єм частини термометра зануреного в цементний розчин, см³; t₀ і t_x – відповідно початкова і кінцева температура цементного розчину, 0С; Q_k – постійна (коефіцієнт) тепловіддачі термоса, кал/год.0С

$$Q_k = (C + m_b) \frac{1qt_3 - 1qt_{44}}{0,434(44 - 3)}, \quad (6.31)$$

де m_b – маса води, г; t₃ і t₄₄ – різниця температур термоса і термостата відповідно через 3 і 44 год.

де m_c – маса цементу, г; Q – загальна кількість теплоти (кал), що виділяється твердіючим цементом за певний час.

Співвідношення між одиницями теплової енергії 1 кал=4,1868 Дж, температури 10С=К і маси 1 г=10⁻³ кг. Загальна кількість теплоти Q включає теплоту, яка накоплюється в термосі і втрачена за той самий період

$$Q = C_p(t_x - t_0) + Q_k F_{0-x}, \quad (6.29)$$

де C_p – теплове значення (кал/0С) термоса з цементним розчином; C_p=0,2Ц+0,2П+В+С; у співвідношенні Ц, П, В – відповідно маса цементу,



F0–X– площа між кривою температури розчину і лінією температури термостату за відрізок часу від 0 до X год (рис.6.9).

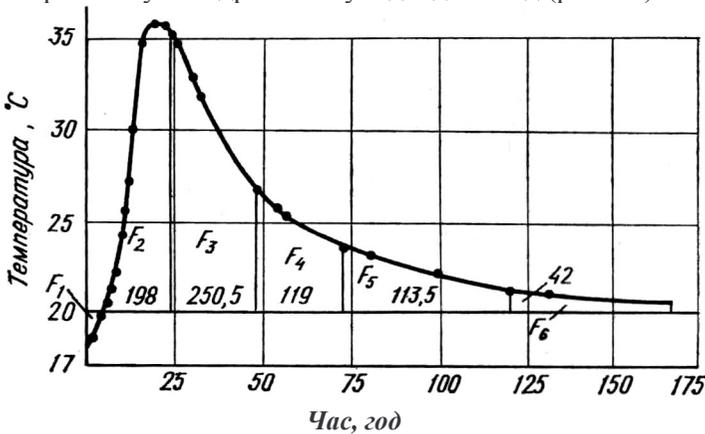


Рис.6.9. Зміна температури твердіння розчину

Площа, розміщена нижче лінії температури термостату (F1), вираховують із площі розміщеної вище цієї лінії (F2+F3+F4+F5+F6).

Дослід проводять у такій послідовності:

1. Збирають термос. Для цього в нього поміщають внутрішню циліндричну посудину з листової нержавіючої сталі просочуючи коркову пробку гумовим клеєм або проварюють її у парафіні і після висушування в отвір пробки щільно вставляють запаяну з одного кінця скляну трубку для термометра. Зазор між пробкою і трубкою заливають менделєєвською замазкою.
2. Визначають теплове значення зібраного термоса (C).
3. Знаходять постійну тепловіддачі термоса (Qk) на основі спостереження за зниженням температури води, налитої в посудину із листової нержавіючої сталі, поміщеної у термос. Початкова температура води рекомендується приблизно на 250C вище, ніж в термостаті, в якому підтримується температура $20 \pm 10C$.
4. Готують цементний розчин, склад якого підбирають таким чином, щоб максимальне підвищення температури під час дослідження було близьким до 150C (табл.6.2).

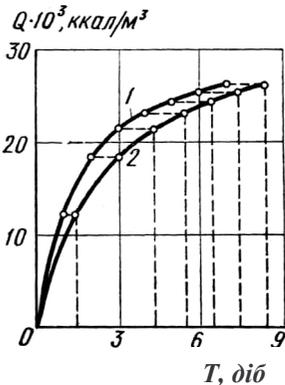
Кількість води у розчині підбирають із умови одержання стандартного розпливу конуса, тобто 105...110 мм. Весь цементний розчин швидко переносять у металеву посудину, ущільнюють і поміщають в термос на пробкову підкладку.



Рекомендуєме співвідношення між цементом і нормальним піском

Вид цементу	Співвідношення для цементів марок	
	300...400	400...600
Портландцемент	1:2	1:2,5
Пуцолановий портландцемент	1:1,5	1:2
Шлакопортландцемент	1:1,2	1:1,5

- Термос із цементним розчином закривають пробкою і герметизують водонепроникною замазкою. При цьому вмонтована в пробку скляна трубка, в яку попередньо для кращого теплообміну наливають ртуть, вертикально опускають у розчин. Зібраний термос поміщають в термостат, в якому на протязі всього випробування підтримують температуру води 20 ± 10 С.
- Фіксують початкову і послідовну температуру розчину до тих пір, доки після деякого підйому вона не знизиться майже до температури води у термостаті. Якщо не проводиться автоматичний запис температурної кривої, тоді проводять відлік температури в процесі її підвищення через кожну годину цілодобово, а під час зниження – в перші 16 год через кожні 2 год, а потім один раз на добу до закінчення випробування. Тепловиділення цементного розчину в основному закінчується у 7–добовому віці.



**Рис.6.10. Криві тепло-
виділення бетону:**
1 – дослідна; 2 – розра-
хункова ізотермічна

Для наближення способу випробування до натуральних умов термосний метод визначення теплоти гідратації цементу, як і інші методи, можна здійснити безпосередньо на бетонах складу ідентичного або близькому до виробничого. При термосному визначенні теплоти гідратації цементу у бетонних сумішах повинна бути достатня ємкість термосів (здебільше не меншого за 3 л для кожного).

У зв'язку із непостійним температурним режимом твердіння одного і того ж цементу в різних калориметрах, що викликається непостійністю сталої тепловіддачі Q_k і неоднаковою масою порцій розчину або бетонної суміші, да-



ні, одержані термосним методом, неспівставимі. Це потребує приведення їх до певного ізотермічного режиму твердіння. Воно полягає у тому, що у визначенні приведенного часу, тобто часу, за який розчин (бетон) при постійній температурі 200С покаже таке саме тепловиділення, як і в досліді. Визначення приведенного часу (τ_{20}) проводиться за формулою:

$$\tau_{20} = \int_0^{\tau} 2^{\frac{t-20}{10}} dt, \quad (6.32)$$

де τ – час твердіння цементу в калориметрі; t – температура в термосі при визначенні теплоти гідратації цементу.

Інтегрування можна здійснити графічно при визначенні F_0 – X (рис.6.9) так і чисельними методами. За даними відповідних розрахунків будують криві тепловиділення (рис.6.10).

6.3.5. Ізотермічний метод калориметрії

Термосний метод пов'язаний із досить значною розрахунковою роботою при обробці дослідних даних і приведення їх до ізотермічного режиму. А.А.Парийським встановлена принципова можливість експериментального визначення теплоти гідратації цементу в розчинах і бетонах ізотермічним методом і створив спеціальний калориметр, в якому температура твердіючого матеріалу підтримується на заданому рівні. Це досягається більш низькою температурою води у термостаті і системного підігріву зразків, яка включає електричні нагрівні і термо-регулятор із електронним реле.

Бетонну суміш вкладають у посудини із бляхи, куди поміщають також електричний нагрівник у вигляді спіралі у скляній трубці. По осі посудин знаходиться скляна пробірка для термодатчика. При опусканні посудин із бетоном в термоси температура матеріалу повинна бути нижче встановленої температури ізотермічного твердіння приблизно на 0,50С. Після герметизації термосів в бак доливають воду і температуру бетону за допомогою нагрівника доводять до заданого значення. Цей момент рахується початком досліді. Температура водяної оболонки калориметра повинна бути такою, щоб температура бетону під час досліді не перевищувала початкового значення. Температура оболонки може змінюватись ступенями в залежності від інтенсивності тепловиділення.

Теплоту гідратації цементу при ізотермічному твердінні бетону (розчину) можна визначити за формулою:

$$Q = Q_k F + Q_e, \quad (6.33)$$



де Q_k – постійна тепловіддачі термоса; Q_e – кількість теплоти, яка вводить в бетон від електричного нагрівника;
 $F = (t_6 - t_{06}) \cdot (\tau_n - \tau_0)$ – сумарна площа прямокутників, що обмежені ізо-
 термами для бетону t_6 і водяної оболонки t_{06} за період від τ_0 до τ_n , год.

Для визначення Q_k проводиться градування електричним струмом калориметричних посудин заповнених водою. Температура води в термосах і температура водяної оболонки повинні бути такими самими, як і в дослідях з бетоном. Кількість внесеної теплоти (кал) визначається за формулою Джоуля:

$$Q = 0,239 \frac{U^2}{R} \tau, \quad (6.34)$$

де U і R – відповідно напруга і опір у колі нагрівника.

Постійну тепловіддачі Q_k знаходять із формули:

$$Q = Q_k (t_v - t_{06}) \tau, \quad (6.35)$$

де t_v – температура води в термосі.

6.3.6. Адіабатичний метод калориметрії

Адіабатичний метод визначення теплоти гідратації цементу полягає у вимірюванні температури цементного розчину (бетону), що твердіє в умовах відсутності теплообміну з оточуючим середовищем. Калориметри адіабатичного типу дозволяють проводити досліди із зразками бетону виробничого складу. Спостережене в них підвищення температури наближається до температури всередині крупних бетонних блоків при відсутності трубного охолодження.

В адіабатичних калориметрах відсутність теплообміну досягається при рівності температур твердіючих зразків і оточуючого їх середовища. При цьому чим більше теплоємність зразка перевищує теплоємність оболонки, тим точніше тепловий ефект відповідає істинному адіабатичному процесу.

В одній із поширених конструкцій (рис.6.11) адіабатичний калориметр складається з теплоізоляційної камери, нагрівних елементів, пристрою для автоматичного регулювання температури в камері і приладу, що знижує температуру в камері і в бетоні.

Пристрій для автоматичного регулювання температури в камері включає датчики – термометри опору, один із яких знаходиться в камері, а другий у твердіючому бетоні. Датчики під'єднані до моста опору і вже при незначному перевищенні температури бетону у порівнянні з температурою повітря в камері електронне реле включає нагрівні еле-



менти-лампи накаливання загальною потужністю біля 500 Вт, а при зниженні – виключає. Рівномірність температури в камері забезпечується вентиляторами.

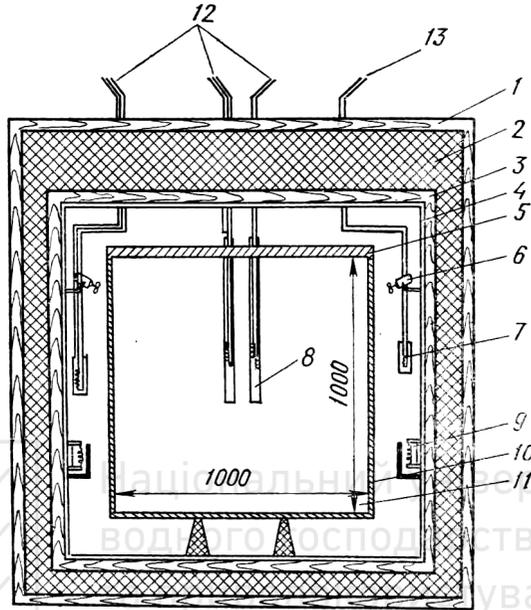


Рис.6.11.Схема приладу для визначення тепловідлення бетону, що твердіє в адіабатичних умовах:

1 – зовнішня обшивка з деревини; 2 – теплоізоляція; 3 – внутрішня обшивка з деревини; 4 – металева обшивка; 5 – кришка форми; 6 – вентилятор; 7 – термометр опору; 8 – мідна гільза; 9 – нагрівний елемент; 10 – форма для бетонної суміші; 11 – бетон; 12 – виводи для електронного моста, що реєструє температуру в камері і в бетоні; 13 – виводи до приладу, що автоматично регулює температуру в камері

Бетонна суміш поміщається в циліндричну форму діаметром від 30 до 100 см з герметично зачиняємою кришкою і ущільнюється вібруванням.

Теплота гідратації цементу за період випробовування визначається за формулою:

$$q = \frac{C_{\text{зар}}}{m_{\text{ц}}} (t - t_0) \quad (6.36)$$

де $C_{\text{зар}}$ – теплове значення бетонної суміші з формою, кал/0С; t_0 і t – температура відповідно на початку і в кінці досліді; $m_{\text{ц}}$ – витрати



цементу на бетонну суміш, г;

$$C_{заг} = C_{б.с} + C_{ф}, \quad (6.37)$$

де $C_{б.с}$ і $C_{ф}$ – теплове значення відповідно наважки бетонної суміші і форми, кал/0С;

$$C_{б.с} = 0,2(m_{ц} + m_{п} + m_{щ}) + 0,9m_{в}, \quad (6.38)$$

де $m_{ц}$, $m_{п}$, $m_{щ}$ і $m_{в}$ – кількість цементу, піску, щебеню (гравію) і води у наважці бетонної суміші, г;

$$C_{ф} = 0,115 \frac{m_{ф}}{2}, \quad (6.39)$$

де $m_{ф}$ – маса форми, г.

Максимально можливий підйом температури при адіабатичному способі визначення теплоти гідратації можна знайти за формулою:

$$\Delta t = \frac{C_{ф}}{C_{б.с}} (t - t_0) \quad (6.40)$$

Можна знайти Δt також наближеним способом за формулою:

$$\Delta t = \frac{q}{0,2(1 + П + Щ) + В/Ц}, \quad (6.41)$$

де q – теплота гідратації цементу, визначена стандартним термометричним методом; $П$ і $Щ$ – кількість піску і щебеню (гравію), що припадає на одиницю цементу за масою; $В/Ц$ – водоцементне відношення.

6.3.7. Метод розчинення

Для характеристики термохімічних властивостей цементів теплоту гідратації можна визначити методом розчинення. Цей метод ба-

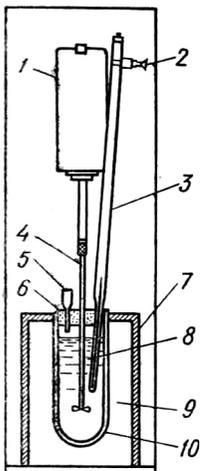


Рис.6.12. Звичайний калорифер розчинення

- 1 – електродвигун; 2 – лупа для відліку; 3 – термометр Бекмана; 4 – скляна мішалка; 5 – лійка для висипання цементу; 6 – коркова пробка із отворами; 7 – ящик; 8 – калориметрична рідина; 9 – теплоізоляційний матеріал; 10 – посудина Дюара

зується на законі Гесса, згідно якому виділена або поглинута в даній реакції теплота постійна і не залежить від шляху проведення реакції.

Суть методу полягає у визначенні різниці теплот розчинення цементу і цементного каменю, тверднувшого певний період часу. Ця різниця теплот розчинення і характеризує теплоту гідратації цементу.

В дослідницькій практиці і стандартах ряду країн найбільш широко використовують калориметр розчинення (рис.6.12), що являє собою посудину Дюара, через коркову пробку якого вводять термометр Бекмана, мішалку і лійку для висипання цементу.

Посудина Дюара поміщається в контейнер із доброю тепловою ізоляцією. Вся калориметрична система захищена кислототривкою плівкою. Випробовування полягає у підготовці проб негідратованого і гідратованого цементу, а також калориметричної рідини (суміші 2н азотної і 40% плавикової кислот), визначенні теплоємності калориметра і різниці теплот гідратації.

6.3.8. Диференціальна мікрокалориметрія

Одним із найбільш поширених методів вивчення кінетики фізико-механічних реакцій є диференціальна мікрокалориметрія. Схема диференціального ізотермічного мікрокалориметра розроблена А.В.Ушеровим-Маршаком приведена на рис.6.13.

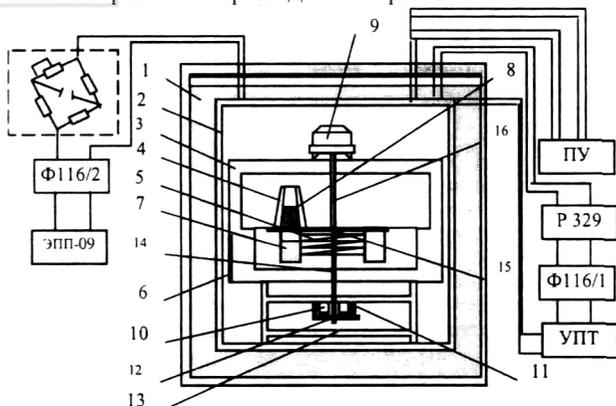


Рис.6.13. Схема диференціального мікрокалориметра

В ультраатермостат 1 типу УТ-15 поміщена масивна герметична оболонка 2 із нержавіючої сталі, всередині якої знаходиться калориметричний блок, який складається із роз'ємної потовщеної мідної посудини 3, завантажуючого пристрою калориметричних комірок 4, термобатарей 5 і механізму перемішування компонентів.



Стабілізація температури блока до $1.10-3$ $^{\circ}\text{C}$ і збереження часу встановлення теплової рівноваги забезпечується автоматичним (пропорційним) П-регулятором. Датчиком температури є платиновий термометр опору, біфілярно намотаний між витками нагрівника. При відхиленні температури датчика від заданої на виході містка постійного струму Р-329 виникає сигнал неузгодження, який, проходячи послідовно фотопомножувач Ф-116/1 і підсилювач постійного струму УПТ, приводить до виділення теплоти в константовому нагрівнику.

Робоча і еталонна калориметричні комірки з'єднані мідь-константовою термобатаресю із 200 спаями вздовж утворюючих комірок. В робочу комірку поміщено ампулу 7 із рідким реагентом, а дисперсний порошок – у нерухому конусоподібну лійку 8.

Для запобігання прилипання порошку на стінки ампули діаметр лійки має бути на 2...3 мм меншим внутрішнього діаметру ампули. На відміну від попереднього типу установки в основі лійки є рухомий сектор-затвор із герметичною прокладкою з вакуумної гуми. Ущільнювач перешкоджає випаровуванню реагуючої рідини і ліквідується таким чином зміщення експериментального нуля. Ця особливість важлива у випадку дослідження кінетики реакцій при підвищених температурах.

При досягненні в калориметричній системі теплової рівноваги включається привод електромеханічного завантажуючого пристрою 9, отвір засуву стає сумісним з коміркою і компоненти приводяться до контакту. Послідуюче переміщення засуву герметизує комірку.

Одночасно включається електромагнітний вібратор перемішуючого пристрою. Осердя 10 і катушки 11 вібратору жорстко зкріплені з основою блока 3. Коливання якорю 12, з'єданого із гнучкою мембраною 13 із пружної сталі, через шток 14 передаються фторопластовій пластині 15 і закріпленим до неї коміркам. Можливість передачі поздовжніх коливань через шток 16 приводу завантажуючого пристрою виключається конструктивним рішенням вузла, з'єднуючого пластинку засуву із цим приводом.

Керування всіма описаними операціями здійснюється послідовно за допомогою дистанційного пульта керування ПУ калориметра. Робочий інтервал температур експерименту 20...900 $^{\circ}\text{C}$.



6.4. Питання самоконтролю

1. Дати визначення теплопровідності та чим вона зумовлена для різних видів будівельних матеріалів і від яких факторів залежить.
2. Записати і пояснити закон Ж.Фур'є для теплопровідності твердих тіл.
3. Який фізичний зміст коефіцієнта теплопровідності та його розмірність?
4. Пояснити суть методу відносного горизонтального шару при вимірюванні залежності коефіцієнта теплопровідності твердих тіл від температури.
5. Описати послідовність проведення вимірювання коефіцієнта теплопровідності за допомогою установки та на які особливості експерименту потрібно звернути увагу.
6. Дати визначення питомої теплоємності та чим вона зумовлена і яка її розмірність.
7. Що означає водяний еквівалент будь-якого тіла і яке значення він має для ртутного термометра?
8. Суть визначення питомої теплоємності твердих тіл калориметричним методом змішування.
9. Пояснити експериментальну частину визначення питомої теплоємності твердих тіл за допомогою установки Реньо.
10. Яке значення мають розглянуті теплофізичні властивості речовин в технології будівельних матеріалів?
11. Дати визначення поняття калориметрія.
12. Які області використання калориметричних методів?
13. Теплота гідратації цементу.
14. Види калориметрії та їх суть.

Література

1. Дворкін Л.Й. Теоретичні основи будівельного матеріалознавства.-К.: НМК ВО, 1992.-156 с.
2. Гапчин Б.М., Дутчак Я.Й., Френчко В.С. Молекулярна фізика. Лабораторний практикум. -Львів: Світ, 1990-240 с.
3. Прохоренко В.Я., Паздрій І.П., Фізичні властивості металів. - Львів: Вища школа, ЛДУ, 1976.-93 с.
4. Большаков В.И., Дворкин Л.И. Строительное материаловедение.- Днепропетровськ: РВА "Дніпро-VAL", 2004.- 677 с.
5. Дворкин Л.И. Строительные материалы гидротехнических сооружений.- К.: Вища шк., 1977.- 108 с.



Національний університет

6. Ущеров–Маршак А.В. Калориметрия цемента и бетона.– Х.: Факт, 2002.– 183 с.

7. Мчедлов–Петросян О.П. Химия неорганических строительных материалов.– М.: Стройиздат, 1988.– 304 с.

8. Бутт Ю.М., Тимошев В.В. Практикум по химической технологии вяжущих материалов.– м.: Высшая шк., 1973.– 504 с.



Національний університет
водного господарства
та природокористування



7. УЛЬТРАЗВУКОВІ МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ ВЛАСТИВОСТЕЙ МАТЕРІАЛІВ

7.1. Основні положення

Ультразвукові методи використовують для досліджень кінетики процесів структуроутворення будівельних матеріалів на основі в'язких речовин, для контролю їх міцності та однорідності, для дефектоскопії, наприклад, цементного каменю і бетону безпосередньо в залізобетонних виробках, для досліджень гірських порід, кераміки, асфальту, силікатних та інших будівельних матеріалів. Метод дозволяє визначати їх динамічні характеристики, тобто модуль Юнга E , модуль зсуву G коефіцієнт Пуассона μ , а також встановлювати залежність між властивістю матеріалу, наприклад, міцність на стиск, морозостійкістю тощо і параметром неруйнівного контролю якості, наприклад, швидкістю поширення хвилі в середовищі.

Метод заснований на використанні ультразвукових хвиль, що одержується за допомогою п'єзоелектричного ефекту, який полягає в тому, що при прикладанні до граней деяких кристалів, наприклад, сегнетової солі, механічних зусиль в них з'являються електричні заряди, крім того цей, ефект є зворотнім.

Ультразвукові хвилі - це поширення механічних коливань в середовищі із частотами, які переважають границю чутності, а саме понад 20000 Гц і дуже малої довжини хвилі. Частота коливань f , їх період T , довжина хвилі λ , і швидкість поширення ν пов'язані між собою залежностями:

$$T = 1/f \quad (7.1)$$

та
$$\lambda = \frac{\nu}{f} = \nu T \quad (7.2)$$

При поширенні коливань в твердому тілі виникають невеликі пружні деформації. Хвильовий рух являє собою коливний процес, при якому енергія коливань передається в напрямку поширення хвилі.

При випробовуваннях будівельних матеріалів в залежності від властивості середовища та умов передачі коливань використовують наступні види хвильового руху в твердому тілі: поздовжні хвилі (хвилі розтягу або стиску), при яких напрямок коливань частинок середовища відбувається вздовж напрямку поширення хвилі; поперечні хвилі

(хвилі зсуву), при яких коливання частинок середовища відбувається в напрямку перпендикулярному до поширення хвилі; поздовжні поверхневі хвилі (хвилі Релея), при яких частинки середовища здійснюють коловий або еліптичний рух, площина якого нормальна по поверхні і співпадає із напрямком руху хвилі; поперечні поверхневі хвилі (хвилі Лява), при яких частинки середовища здійснюють коловий або еліптичний рух, площина якого паралельна до поверхні і співпадає із напрямком руху хвилі.

Залежність між швидкостями поширення хвиль і характеристиками середовища, в яких вони поширюються, виражаються наступними формулами:

для поздовжніх хвиль
$$v_{\text{позд}} = \sqrt{\frac{E}{\rho K}} \quad (7.3)$$

для поперечних хвиль
$$v_{\text{поп}} = \sqrt{\frac{G}{\rho}} = \sqrt{\frac{1}{2} \frac{E}{(1-\mu)\rho}} \quad (7.4)$$

для поверхневих хвиль
$$v_{\text{пов}} = \frac{0,87 - 1,12\mu}{1 + \mu} \cdot \sqrt{\frac{G}{\rho}} \quad (7.5),$$

де E - динамічний модуль пружності (модуль Юнга), H/m^2 ; G - динамічний модуль зсуву, H/m^2 ; μ - коефіцієнт Пуассона; ρ - густина матеріалу, $кг/м^3$; K - поправочний коефіцієнт, який для поздовжніх хвиль вздовж вузького стержня $K_1 = 1$, в плиті $K_2 = 1 - \mu^2$, в масиві:

$$K_3 = \frac{(1 + \mu)(1 - 2\mu)}{1 - \mu}$$

Як видно із приведених співвідношень швидкість поширення пружних хвиль залежить від пружності і густини матеріалу, які в свою чергу пов'язані із його міцністю. Тому на характер залежності $R = f(v)$ впливають різні фактори в тому числі співвідношення компонентів, наприклад, у бетоні, зерновий склад дрібного і крупного заповнювачів, його вік, вологість, наявність добавок тощо. Надійну кореляційну залежність "міцність бетону - швидкість ультразвуку" можна встановити тільки для конкретного складу бетону, виготовленого на певних матеріалах.

7.2. Суть та застосування ультразвукового імпульсного методу для дослідження міцності бетону

Суть ультразвукового імпульсного методу полягає в тому, що вимірюють швидкість поширення через бетон переднього фронту ультразвукової хвилі v , Виходячи із залежності $R = f(v)$ вимірювальної приладом швидкості v знаходять міцність бетону R . Для цього необхідно знати час проходження ультразвуку на ділянці певної довжини, яка називається базою прозвучування l . Оскільки швидкість ультразвуку в бетоні велика (до 5000 м/с), то при значеннях l до 0,5 м доводиться визначати невеликі інтервали часу, що вимірюється в мікросекундах. Для збудження ультразвукових хвиль і вимірювання часу їх проходження через бетон використовують прилади типу УК - 14П, УК - 14ПМ, УК - 10ПМС та інші.

При вимірюванні часу поширення ультразвуку потрібно забезпечити надійний акустичний контакт між бетоном і робочими поверхнями пьезодатчиків, для чого їх поверхню потрібно змастити технічним вазеліном або солідолом. Допускається використання пластиліну на базах прозвучування більших за 500 мм. Потрібно слідкувати, щоб в зоні контролю поверхні бетону не було місцевих напливів та вм'ятин, а також місцевих раковин та повітряних пор із діаметром та глибиною не більше за 2 мм.

Для вимірювання часу поширення ультразвуку використовують наскрізне або поверхнєве прозвучування. В першому випадку випробовують такі вироби як балки, ригелі, колони тощо (рис. 7.1а), а у другому випадку випробовують вироби, конструкційні особливості яких ускладнюють здійснення наскрізного прозвучування, а також тонкостінних виробів типу плит, наприклад, плоских, ребристих, багатопустотних плит для перекриття і покрівель, стінових панелей тощо (рис. 7.1б).

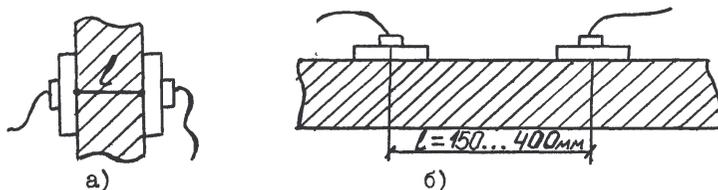


Рис. 7.1. Способи прозвучування: а(наскрізний) та б(поверхневий)



При вимірюванні способом наскрізного прозвучування датчики встановлюють відповідно з протилежних сторін виробу. Напрямок ультразвукового прозвучування повинний бути перпендикулярний до укладки бетону в конструкціях.

Кількість вимірювань часу поширення ультразвуку в кожному зразку повинний бути: при наскрізному прозвучуванні - 3, при поверхневому - 4 (для кубів) і 2 (для призм). Вимірювання часу поширення ультразвуку (або швидкості) в кожному зразку проводять способом прозвучування, схема якого зображена на рис. 7.2 : а) для наскрізного і рис. 7.2: б) або в) для поверхневого.

Після випробовувань знаходять зв'язок між швидкістю поширення ультразвуку та його міцністю механічним способом за допомогою пресу. Вік зростання звичайного бетону для дослідження наростання міцності повинний складати 3, 7, 14 і 28 діб, а для бетону масивних монолітних конструкцій 7, 26, 60 і 90 діб.

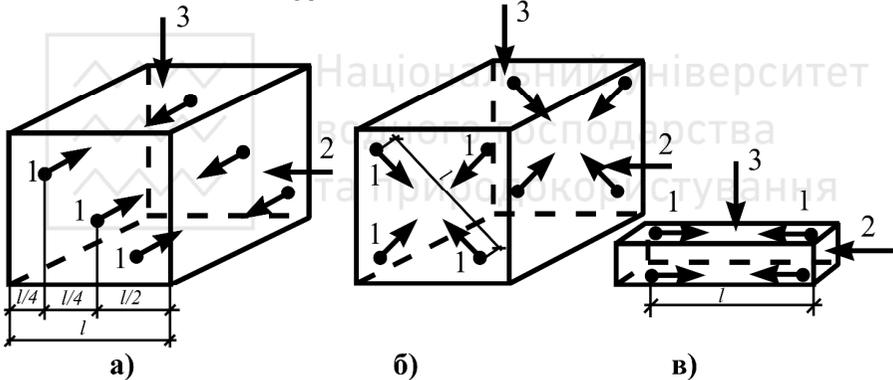


Рис. 7.2. Місця встановлення перетворювачів - 1; напрямок випробовування на міцність при стиску - 2; напрямок ущільнення зразка бетону - 3

Для побудови градуировочної залежності між досліджуваними величинами для кожного віку виготовляють і випробовують по 4 зразка. У випадку побудови залежності "швидкість - міцність" розміри зразків-кубів повинні бути не менше 100 x 100 x 100 мм. Допускається для дрібнозернистих бетонів використовувати зразки із розміром 70,7 x 70,7 x 70,7 мм. Розміри зразків-кубів, які випробовують для встановлення градуировочної залежності "час - міцність" повинні бути не менші за 150 x 150 x 150 мм. Допустиме випробовування бетонних призм із розмірами не менше, ніж 100 x 100 x 300 мм.



Межу міцності при стиску зразків-кубів визначають в напрямку перпендикулярному до напрямку прозвучування (рис. 7.2). Визначають середнє значення швидкості ультразвуку $v_{сер}$ і міцності бетону $R_{сер}$ для трьох кубиків-близнят, а із одержаних результатів будують криву $R = f(v)$, яка називається тарировочною залежністю між цими величинами.

Для будівельних матеріалів і, зокрема для бетонів, при відсутності прямої функціональної залежності існує достатньо стійка і тісна кореляція, тобто статистичний зв'язок між швидкістю поширення ультразвуку і міцністю матеріалу, характер якої приведено на рис. 7.3.

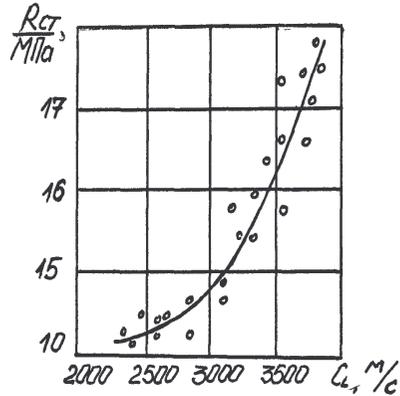


Рис. 7.3. Залежність "швидкість - міцність" для бетону

7.3. Питання самоконтролю

1. Які області використання ультразвукових методів випробовування будівельних виробів?
2. Фізичні основи акустичних методів дослідження будівельних матеріалів.
3. Види хвильового руху в твердому тілі, які використовуються в ультразвукових випробовуваннях.
4. Що впливає на швидкість поширення ультразвуку в будівельних матеріалах?
5. Описати послідовність побудови тарировочного зв'язку "Швидкість ультразвуку - межа міцності при стиску".

Література

1. Дзенис В.В., Лапса В.Х. Ультразвуковой контроль твердеющего бетона. -Л.: Стройиздат, 1971.-11 с.
2. Новгородский М.А. Испытание материалов, изделий и конструкций. -М.: Высш. шк.,1971.-328 с.



3. Защук И.В. Электроника и акустические методы испытания строительных материалов. -М.: Высш. шк., 1988.
4. Меркин А.П., Андрианов Р.А., Яковлева М.Я. Методы исследования строительных материалов. -М.: Высш. шк., 1991.
5. ГОСТ 17624-87. Бетоны. Ультразвуковой метод определения прочности.
6. ГОСТ 18105-86. Бетоны. Правила контроля прочности.
7. ГОСТ 23858-79. Соединения сварные стыковые и тавровые арматуры железобетонных конструкций. Ультразвуковые методы контроля качества. Правила приемки.
8. ГОСТ 24332-88. Кирпич и камни силикатные. Ультразвуковой метод определения прочности при сжатии.
9. ГОСТ 24983-81. Трубы железобетонные напорные. Ультразвуковой метод контроля и оценки трещиностойкости.
10. ГОСТ 26134-84. Бетоны. Ультразвуковой метод определения морозостойкости.





8. ДОСЛІДЖЕННЯ ЕЛЕКТРОФІЗИЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ СИРОВИНИ ТА МАТЕРІАЛІВ

8.1. Метод електропровідності

Електропровідністю називається здатність речовин проводити електричний струм під дією зовнішнього джерела електричного поля. Для провідників першого роду (металів) вона досягає 10^8 (Ом·м)⁻¹, для високоякісних ізоляційних матеріалів складає $10^{-14} \dots 10^{-16}$ (Ом м)⁻¹. Матеріали із електропровідністю 10^5 (Ом·м)⁻¹ відносять до провідних тіл. Електропровідність електролітів і напівпровідників складає $10^{-5} \dots 10^4$ (Ом·м)⁻¹. В розчинах електролітів та іонних кристалів (провідників другого роду) носіями електричного струму є іони, які рухаються під дією електричного поля, зумовлюючи переніс речовини та заряду і при постійному струмі супроводжується відкладанням речовини на електродах. Катіони та аніони рухаються в протилежних напрямках.

У фізико-хімічних дослідженнях метод електропровідності застосовується для визначення стану речовини, переходу із твердого в рідкий та навпаки, вивчення структурних перетворень, зміни характеру хімічного зв'язку. При зміні характеру хімічного зв'язку в першу чергу змінюється концентрація носіїв заряду і відповідно міняється електропровідність. Структурні перетворення супроводжуються зміною рухливості носіїв заряду і це відображається на електропровідності. Метод електропровідності застосовується для дослідження процесу твердіння в'язучих речовин та матеріалів на їх основі, для дослідження впливу температури під час технологічної обробки сировини, для дослідження розчинів та розплавів, вогнетривких матеріалів, концентрованих суспензій, емульсій, паст тощо.

8.1.1. Вимірювання електропровідності матеріалів контактним методом

Відомо, що опір матеріалів R залежить від геометричної форми зразка, довжини l , що являв собою відстань між контактами та площі поперечного перерізу зразка S і визначається за формулою:

$$R = \rho \frac{l}{S} \quad (8.1)$$



де ρ - питомий опір матеріалу.

Виходячи із співвідношення (8.1) можна визначити питомий опір матеріалу:

$$\rho = R \frac{S}{l} \quad (8.2)$$

Виходячи із визначення питомої електропровідності δ дорівнює:

$$\sigma = \frac{1}{\rho} = \frac{1}{R} \cdot \frac{l}{S} \quad (8.3)$$

В системі одиниць СІ розмірність питомого опору матеріалів дорівнює Ом-м, а питома електропровідність відповідно вимірюється в (Ом-м)⁻¹.

Якщо при температурних вимірюваннях зміною геометричних розмірів можна знехтувати, тоді справедливим є:

$$\sigma = \frac{1}{R} \cdot \alpha \quad (8.4)$$

де α - стала величина, а R - вимірюється, наприклад, використовуючи закон Ома:

$$R = \frac{U}{I} \quad (8.5)$$

На рис. 8.1 та 8.2 приведено схеми (вольтамперні) за допомогою яких можна визначати опір або його зміну при впливі зовнішніх факторів.

В першому випадку опором амперметра можна знехтувати, а в другому - краще використати лампові вольметри, опір яких є дуже великим.

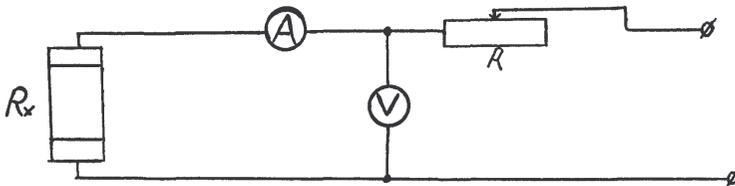


Рис. 8.1. Вольтамперна схема для вимірювання великих опорів R_x

Для вимірювання опору досліджуваного матеріалу найбільшого застосування знайшла місткова схема Уїтстона, яка була розроблена

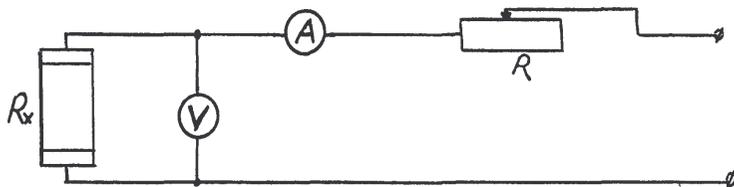


Рис. 8.2. Вольтамперна схема для вимірювання невеликих опорів R_x

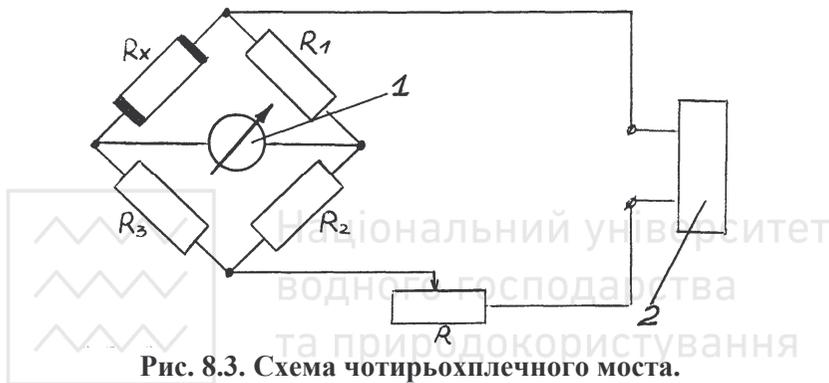


Рис. 8.3. Схема чотирьохплечного моста.
1 - індикатор "нуля", 2 - джерело постійного або змінного струму

Міст врівноважується, коли струм у вимірювальній діагоналі чотирьохплечного пуста дорівнює нулю. Величина R_x визначається безпосередньо за сумарними показами магазинів опорів – плечей містка R_1 , R_2 та R_3 використовуючи співвідношення:

$$R_x = R_1 \cdot R_3 / R_2 \quad (8.6)$$

Замість опорів R_2 та R_3 можна використати однострунну реохорду із рухомим контактом. Рівність опорів плечей гілки створює найбільш сприятливі умови роботи містка, оскільки відповідає симетричності схеми. Тоді зрівноважування здійснюється магазином опорів R_1 , а $R_x = R_1$. Коли опір R_x змінюється в широких межах, тоді вводять параметр відношення додаткових плечей. Як індикатор "нуля" використовуються стрілочні нуль-гальванометри або осцилографи. Коли місток знаходиться в рівновазі, тоді на екрані осцилографа ви-



креслюється зображення прямої лінії, яка зливається із лінією розгортки, а в противному випадку матимемо зображення еліпсу.

В процесі вимірювань можуть виникнути похибки із-за поляризації електродів. Щоб уникнути цього, потрібно використовувати джерело змінного струму (наприклад, звуковий генератор), а також намагатись проводити вимірювання, зменшуючи густину струму та використовувати платинові електроди з достатньою площею поверхні.

На рис.8.4 приведено принципову схему установки для дослідження електропровідності речовин в твердому і рідкому стані з використанням реохордного моста Р38 і лампового тераметра Е6-3 та потенціометра ПП-63 для визначення температури з використанням хромель-алюмелевої термопари.

Реохордний міст Р38 є зрівноважувальним містком із ступінчато-регульованим плечем порівняння і плавно-регульованим відношенням плечей. Міст Р38 дозволяє вимірювати опір досліджуваних зразків в межах 0,3...30кОм, а за допомогою приладу Е6-3 - в межах 1 кОм...100 ТОм. Важливим елементом установки є вимірювальна комірка (рис. 8.5), варіанти якої розглянемо нижче. Температурний діапазон залежить від матеріалу, з якого виготовлена комірка для досліджуваних зразків і знаходиться в межах 20...800⁰С. Перед проведенням експериментальних досліджень рекомендується проводити калібрування комірки, тобто визначити її постійну. Оскільки температурною зміною геометричних розмірів відстані між електродами l і площею їх поверхні S можна знехтувати, тому величина l/S у співвідношенні (8.3) для даної вимірювальної комірки лишається постійною:

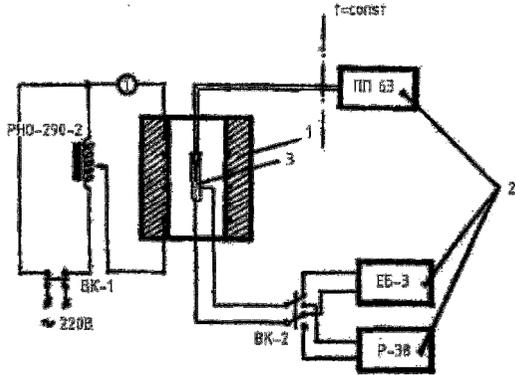


Рис. 8.4. Принципова схема установки для досліджень залежності електропровідності від температури речовин в твердому і рідкому стані:

1 - електропіч; 2 - вимірювальні прилади; 3 - комірка із зразком досліджень



$$\alpha = \frac{l}{S} \quad (8.7)$$

Значення α можна визначити, використавши водні розчини із відомою електропровідністю σ при певних температурах. Наприклад, взявши 0,1; 0,01; 0,001 і 0,0001 нормальні розчини хлориду калія при температурах 18, 20 і 25°C. Тоді розрахункова формула запишеться у вигляді (8.4).

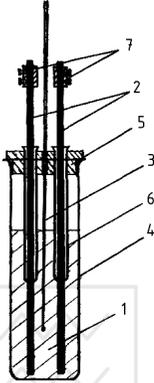


Рис. 8.5. Комірка із вставними електродами:

1 – досліджуваній зразок; 2 – електроди; 3 – термопара; 4 – посудина з не провідного матеріалу; 5 – діелектрична кришка; 6 – ізолятор; 7 – клеми електродів

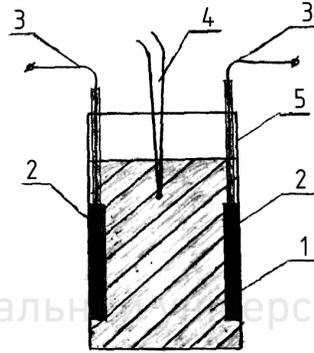


Рис. 8.6. Комірка із жорстко закріпленими електродами:

1 - досліджуваній зразок; 2 – електроди; 3 – провідник електроізолюваний; 4 – термопара; 5 – посудина із діелектричного матеріалу

На рис.8.5 і 8.6 приведено вид комірок із вставними електродами і жорстко закріпленими для досліджень речовин в рідкому і твердому стані.

Для вимірювання електропровідності матеріалів у твердому стані певних геометричних розмірів і форми найпростіша конструкція комірки приведена на рис. 8.7, варіант якої із строго паралельними електродами і пристроєм постійного прижиму яких до поверхні зразка та вимірюванням його товщини приведено на рис. 8.8.

Поміщаючи комірку із досліджуваним зразком, наприклад, в сушильну шафу, можна визначити температурну залежність електропровідності в діапазоні температур 20...200°C, можливість розширення якого розглянемо нижче.

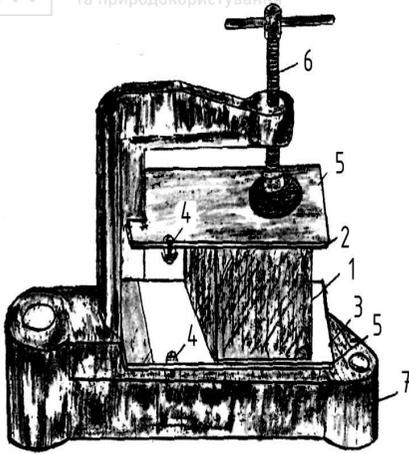


Рис. 8.7. Вимірювальна комірка для зразків кубиків, циліндрів та ін.

1 - досліджуваний зразок; 2 - верхній електрод; 3 - нижній електрод; 4 - клєми для провідників; 5 - електроізолятори; 6 - гвинт-загискач рухомого електрода до зразка; 7 - корпус

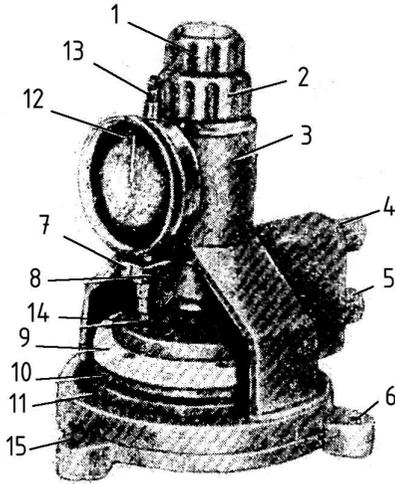


Рис. 8.8. Вимірювальна комірка для зразків пластин, плівок та ін.

1 - гвинт грубого переміщення верхнього електрода; 2 - гвинт тонкої настройки і постійного силового зажиму зразка електродами; 3 - верхня частина корпуса; 4 - штуцерне з'єднання до верхнього електрода; 5 - до нижнього електрода; 6 - нижня частина корпуса; 7 - індикаторне віконце; 8 - гвинт фіксації індикатора; 9 - верхній ізолятор; 10 - верхній електрод; 11 - захисне кільце; 12 - лічильник; 13 - регулятор шкали; 14 - вольфрамовий контакт; 15 - уступ з гвинтом

На рис. 8.9 приведено конструкційне рішення основних вузлів установки для вимірювання електропровідності досліджуваних зразків, які можуть знаходитись в твердому і рідкому станах в межах температур 20... 1200°C, в атмосферному середовищі, вакуумі або інертному газі.

Установка складається із станини 1, до якої з використанням вакуумної гумової прокладки 2 герметично кріпиться кришка 3, які забезпечені системою охолодження проточною водою і виготовлені із нержавіючої сталі. Температура нагріву досліджуваного зразка 4 здійснюється за допомогою електронагрівної печі 5. Намотка нагрівника із дроту біфілярна (для уникнення впливу магнітного поля на зразок) на

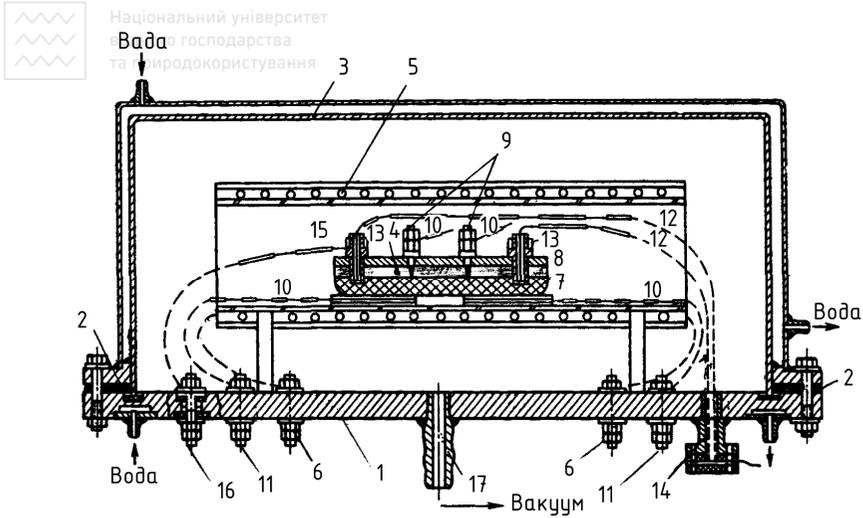


Рис. 8.9. Установка для вимірювання електропровідності контактним методом

кварцовій або алундовій трубі діаметром 50 мм і довжиною 300 мм; матеріал нагрівника молібден або сплав X25Ю5. Нагрівник зовні термоізолювано системою з кварцових і молібденових екранів, а підвод до джерела електроживлення здійснюється через вакуумні вводи 6. В середині печі знаходиться кварцова або алундова комірка 7 із керамічною кришкою 8, до якої закріплено вимірні електроди 9, які сполучені із приладом для вимірювання електропровідності за допомогою провідників 10 і вакуумних вводів 11. Температура досліджуваного зразка вимірюється за допомогою термопар 12, гарячі спаї яких приварені до молібденових чохла-гільз 13, бічна поверхня яких покрита тонким шаром оксиду алюмінію. Дротяні гілки термопар виведені зовні корпуса камери через патрубок із фланцями 14 всередині із герметизуючим матеріалом. Провідники датчика контролю температури зразка 15 виведені через вакуумний ввід 16 і під'єднані до електронного терморегулятора нагріву печі. Вакуумування установки і заповнення камери інертним газом, наприклад, аргонем проводиться через штуцер 17, закріплений до станини корпуса камери установки аргонним зварюванням.

Максимальна похибка у вимірюванні електропровідності складає $\pm 5,0\%$. Метод контактного вимірювання електропровідності використовується для зразків з достатньо високим питомим опором і в такому випадку, коли безконтактний метод використовувати не слід

через те, що кути закручування підвісної системи малі і відносна похибка при їх визначенні різко зростає. Крім того, стає можливим безпосереднє вимірювання температури зразка, а не пічного простору, як у випадку безконтактного методу, доцільність і обґрунтування якого розглянемо окремо.

Контактний метод електропровідності може бути використано і для проведення фізико-хімічного аналізу, а саме кондуктометричного титрування. Електропровідність розчинів при відомих умовах пропорційна концентрації електроліта і залежить від його характеру, температури і концентрації розчиненої речовини. Користуючись методом титрування, оснований на вимірюванні електропровідності, можна із достатньою точністю побудувати криві титрування. Точку еквівалентності фіксують по різкому злому кривої (перетин двох прямих) титрування, яка відображає зміну електропровідності досліджуваного розчину по мірі добавлення титранта в процесі титрування.

Конструкція електролітичної комірки має велике значення в кондуктометричному аналізі, оскільки електрохімічні і електричні явища можуть бути джерелом похибок при вимірюванні електропровідності розчинів. Комірка повинна задовольняти певним вимогам: мати оптимальні розміри електродів і оптимальну відстань між ними; мінімальні поляризаційні явища на електродах; надзвичайно низький струм витікання внаслідок паразитних ємкісних зв'язків. Форма комірки повинна бути такою, при якій збільшення об'єму розчину при титруванні не вносив би суттєвих похибок у вимірюванні електропрові-

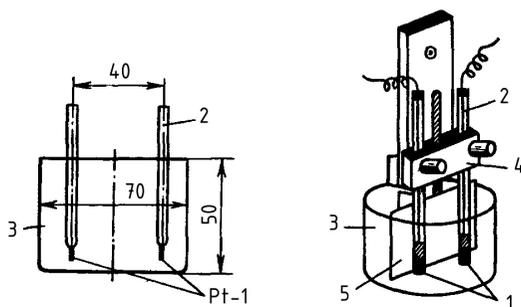


Рис. 8.10. Електролітична комірка із вставними електродами; схема і загальний вигляд комірки із обертаючою посудиною для хронокондуктометричного титрування:

1 - платинові електроди; 2 - контактні трубки; 3 - посудина для титрування;
4 - кріплення електродів; 5 – перемішувач



дності. Таким вимогам задовільняють комірки для вимірювання електропровідності рідин та кондуктометричного титрування розчинів із вставними електродами (рис. 8.10) та із жорстко закріпленими електродами (рис. 8.11), конструкції яких приведені на рисунках.

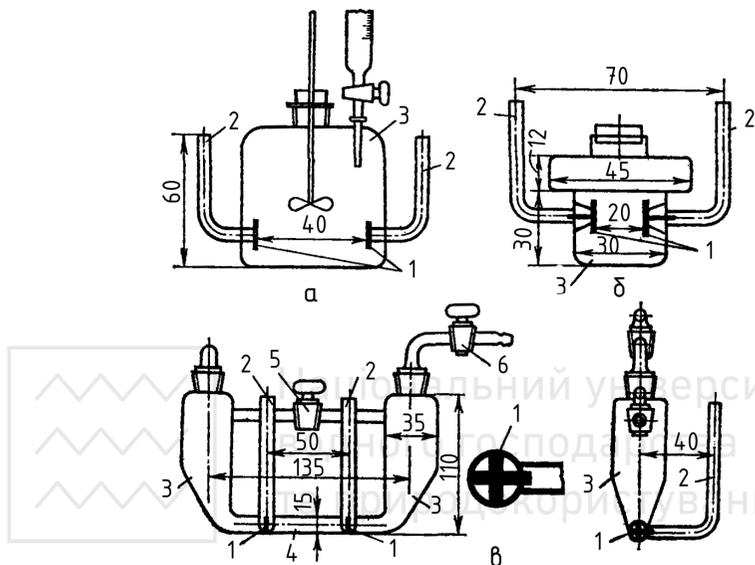


Рис. 8.11. Електролітична комірка із жорстко закріпленими електродами із постійної посудини, яка:

а - залежить від об'єму рідини; б - мало залежить від об'єму рідини; в - не залежить від об'єму рідини (показано розрізи посудини і електрода); 1 - платинові електроди; 2 - контактні трубки; 3 - посудина для титрування; 4 - вимірювальна трубка, 5 і 6- крани

8.1.2. Вимірювання електропровідності матеріалів безелектродним методом

Для дослідження електропровідності розплавлених речовин, а також таких, які мають значну хімічну активність при високих температурах, доцільно використовувати безелектродний метод вимірювання в обертовому магнітному полі, оснований на використанні індукційних струмів. Об'єктом досліджень можуть бути метали, сплави та інші матеріали, які мають суттєву електропровідність в твердому і рідкому стані. Використання цього методу виключає труднощі, пов'язані із підбором матеріалу для контактів, а також дозволяє легко

герметизувати ампулу із досліджуваною речовиною, яка може бути і легкою. Огляд робіт по використанню індукційних струмів для вимірювання електропровідності проведено А.Р. Регелем, який довів рішення цієї задачі (в загальному вигляді розглянуто Герцем) до розрахункових формул, що дозволило провести абсолютні вимірювання електропровідності методом обертаючого магнітного поля. Метод оснований на вимірюванні величини моменту сил, діючих на провідне тіло, яке поміщено в обертаюче магнітне поле. При цьому система за принципом дії аналогічна асинхронному двигуну, в якому роль ротора відіграє досліджуваний зразок, а із статора видалено залізо для одержання більш однорідного магнітного поля. Момент сил, діючих на зразок, легко визначити за кутом закручування нитки підвісу. Розглянемо вирішення задачі для тіла у вигляді сфери.

Однорідне обертаюче магнітне поле можна представити у вигляді системи полів:

$$H_x = H_0 \cos \omega t; H_y = H_0 \sin \omega t; H_z = 0 \quad (8.8)$$

В стаціонарному стані, коли сфера обертається з постійною кутовою швидкістю ω , енергія магнітного і електричного полів індукційних струмів постійна і, відповідно, вся робота зовнішніх сил, які підтримують обертання з постійною кутовою швидкістю ω , буде витрачатись на підтримання струмів, тобто буде дорівнювати джоулеві теплоті W , що виділяється в сфері на протязі однієї секунди:

$$W = \omega M \quad (8.9)$$

Отже, розрахувавши W , із рівняння (8.9) одержимо величину моменту, діючого на нерухому сферу, поміщену в обертаюче магнітне поле:

$$M = \frac{W}{\omega} \quad (8.10)$$

Відповідні розрахунки дали наступні результати:

$$W = \frac{2\pi}{15} \cdot \frac{\omega H_0^2 R^5 \sigma}{c^2} \quad (8.11)$$

З врахуванням самоіндукції для випадку будь-яких частот:

$$W = \frac{3}{4} \omega R^3 H_0^2 N(t) \quad (8.12)$$

$$t = \frac{R}{c} \sqrt{2\pi\omega\sigma} \quad (8.13)$$

де H_0 - напруженість однорідного обертаючого магнітного поля,



ерст; ω - кругова частота обертання поля, рад/с; σ - електропровідність матеріалу сфери, $(\text{Ом} \cdot \text{см})^{-1}$; R - радіус сфери, см; c - швидкість світла, см/с.

В граничних випадках, коли t мале або велике, з рівняння (8.11) одержується:

$$\text{при } t \ll 1 \quad W_1 = \frac{2\pi}{15c^2} (\sigma \omega^2 H_0^2 R^5) \quad (8.14)$$

$$\text{при } t \gg 1 \quad W_2 = \frac{3}{4\sqrt{2\pi\sigma}} (cH_0^2 R^2 \sqrt{\omega}) \quad (8.15)$$

З рівнянь (8.10), (8.14) і (8.15) одержуються відповідно вирази для $N(t)$. Значення M , R , H_0 вимірюються. Розрахувавши функцію $N(t)$ і знаючи ω , знаходимо електропровідність σ . Якщо задатись точністю біля 1,0%, то можна показати, що

$$\text{при } t \leq 0,85 \quad N_1(t) = 8,88(8) \cdot 10^{-2} t^2 \quad (8.16)$$

$$\text{при } t \geq 2,50 \quad N_2(t) = \frac{t-1}{t^2} \quad (8.17)$$

Формула (8.12) дозволяє використовувати метод обертаючого магнітного поля для абсолютних вимірювань електропровідності при умові, якщо достатньо точно будуть виміряні величини M , R , H_0 , ω .

Витримати точно сферичну форму досліджуваного зразка досить важко. У зв'язку із цим А.Р. Регелем були проведені дослідження впливу відхилення форми зразка від сферичної. Внаслідок таких дослідів, проведених на ртуті, було встановлено, що вимоги до точності виконання сферичної форми зразка невисокі.

Із розглянутого принципу дії метода обертаючого магнітного поля безпосередньо слідує прийом для відносних вимірювань. Якщо є зразок із матеріалу з відомою електропровідністю, то достатньо визначити кут відхилення зразка від положення рівноваги в залежності від середньої сили струму в статорі, який створює обертаюче магнітне поле. Тоді, знаючи $\Delta\varphi$, σ і $i_{\text{сеп}}$ ($i_{\text{сеп}} = \frac{i_1 + i_2 + i_3}{3}$, де i_1 , i_2 , i_3 - струми в гілках статора), можна визначити постійну приладу k

$$K = \sigma i_{\text{сеп}}^2 / \Delta\varphi \quad (8.18)$$

Знаючи k , можна визначити електропровідність інших зразків того ж розміру і форми.

Режим роботи і, зокрема, розміри зразка необхідно вибирати таким чином, щоб можна було знехтувати ефектом самоіндукції.

А.Р.Регель показав, що в зразках об'ємом 1,0...1,5 см³ ефектом самоіндукції можна знехтувати навіть для зразків із міді, а для матеріалів з меншою електропровідністю ця умова виконується тим більше. При незначному розширенні зразка під впливом нагрівання в межах області існування даної фази зміною об'єму можна знехтувати. У випадку існування об'ємних змін, особливо при базових переходах (наприклад, при плавленні), необхідно вносити поправку на зміну об'єма:

$$K_1 = K_0(V_0/V_1)^{5/3} \quad (8.19)$$

де V_0 - об'єм зразка при температурі плавлення в твердій фазі; V_1 - об'єм зразка при температурі плавлення в рідкій фазі.

На рис. 8.12 приведена схема установки для вимірювання електропровідності описаним методом.

Основними вузлами установки є: корпус, пічка, підвісна система, статор, пристрій відліку для вимірювання кута закручування нитки підвісу, пульт керування, система електроживлення, блок вимірювальної апаратури. Корпус установки являє собою кварцовий ковпак 1 із водяним охолодженням, до верхньої частини якого за допомогою шліфа 2 приєднана трубка із молібденового скла 3, в якій розміщена підвісна система 11. Нагрівник печі 4 являє собою трубку з листового молібдену товщиною 0,15 мм і довжиною 230 мм, одним кінцем закріплений до нижнього водоохолоджувального фланця 6. Другий кінець нагрівника за допомогою такого ж кріплення

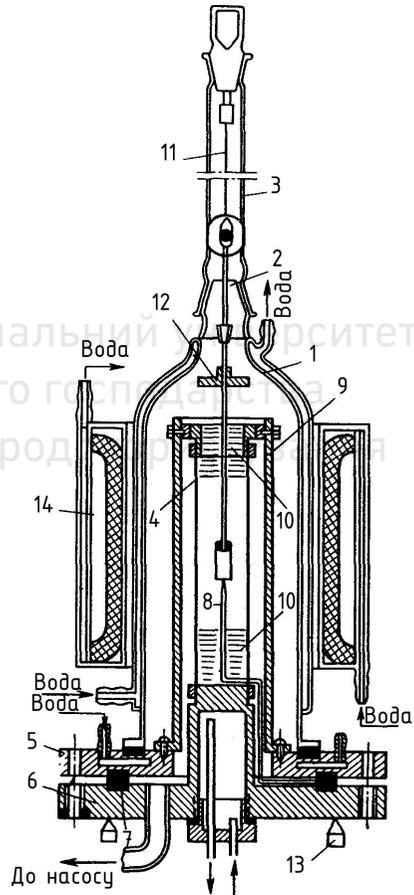


Рис. 8.12. Установка для вимірювання електропровідності матеріалів безелектродним методом в обертаючому магнітному полі

під'єднаний до фланця з нержавіючої жароміцної сталі, який за допомогою масивної труби 9, також виготовленої з нержавіючої сталі, з'єднаний з водоохолоджуючим фланцем 5. Струм підводиться до фланців 5 і 6 ізольованих один від одного гумовою прокладкою 7, яка є також вакуумним ущільнювачем. Використання масивного сталевого циліндра 9 доцільно через те, що він є добрим теплоізолюючим і теплоємкисним екраном, а, крім того, компенсує електричне поле нагрівника, представляючи у парі з ним біфіляр. Робочий простір, в якому поміщено зразок, ізольовано від втрат на випромінювання вздовж осі нагрівника за допомогою системи молібденових дисків 10. Температура в печі вимірюється за допомогою платино-платинородієвої термопари 8, яка проходить в середину пічного простору через нижній фланець і під'єднаної до мілівольтметра або потенціометра типу ПП-б3. Така конструкція дозволяє легко і швидко розбирати і збирати пічку, що буває необхідним в процесі експериментування при руйнуванні ампули із зразком, який кристалізується із збільшенням об'єму. Після кожного досліду із таким наслідком необхідно розібрати піч і вийняти зразок з пошкодженою ампулою.

Підвісна система - одна із самих відповідальних частин установки. Вольфрамова нитка 11 за допомогою цангових зажимів кріпиться з однієї сторони до верхнього шліфа-корка, а з другої - до більшої цанги, до якої закріплено дзеркальце. Зразок кріпиться до цанги. Діаметр нитки підвісу залежить від розміра зразка і його електропровідності. При дослідженні малоелектропровідних зразків для збільшення чутливості використовують тонку дротину діаметром 30...40 мкм. Підвісну систему встановлюють в чітко вертикальне положення по центру шляхом регулювання за допомогою трьох гвинтів 13, на яких під дією власної ваги знаходиться установка. Після центрування підвісної системи установки знайдене положення фіксується за допомогою стопорних гвинтів.

Статор, який створює обертаюче магнітне поле, являє собою три пари котушок, в кожній парі по 400 витків, розміщені під кутом 120 градусів і під'єднані зірочкою. Котушки намотані з емальованого дроту діаметром 0,75 мм і розміщені у водоохолоджуваному бачку 14, заповненому трансформаторним маслом. Сила струму в гілках статора регулюється за допомогою трьох автотрансформаторів і вимірюється трьома астатичними амперметрами. Статор надівається на корпус, не дотикаючись до нього, і встановлюється на підставку, яка закріплена за допомогою двох кронштейнів до стіни приміщення.



Пристрої відліку являє собою дзеркальну лінійку довжиною 0,5 м, розміщену на відстані 1,2 м від дзеркальця підвісної системи. Промінь світла, спрямований від освітлювача на дзеркальце підвісної системи, відбивається від нього і попадає на лінійку відліку. Положення лінійки і кут повороту дзеркальця можна регулювати.

Система керування і регулювання роботою приладів змонтована на стенді. Загальне живлення установки здійснюється від технічної мережі змінного струму, який підводиться до розподільного пускача на стенді, звідки струм для живлення печі (через трансформатори ТНН-40 і ОСУ-40), статора (через автотрансформатори ЛАТР-1) і вакуумних насосів. Кожен вузол вмикається власним перемикачем, які розміщені на пульті керування, на якому також розміщена апаратура для вимірювання струму в гілках статора, сили струму живлення печі, температури зразка в печі, а також для вимірювання вакууму. Конструкція установки дозволяє проводити вимірювання у вакуумі до 10^{-4} мм рт.ст. і до температури 1600°C .

Електропровідність матеріалів в області плавлення доцільно вимірювати на зразках діаметром 8,0 мм і висотою теж 8,0 мм, запаяних і евакуйованих до 10^{-3} мм рт. ст. в кварцових ампулах з використанням вольфрамової нитки діаметром 46 мкм. Хімічно активні по відношенню до кварцу речовини потрібно поміщати в корундові тиглі з притертим корком, які в свою чергу необхідно запаяти в евакуйовані кварцові ампули. Тиглі з кришками слід підбирати так, щоб їх вага не відрізнялась більш, ніж на 0,01 г від ваги таких самих тиглів, в яких вимірювались еталони. Діаметр вольфрамової нитки підвісу в цьому випадку повинний бути не менший за 60 мкм. Кварцові пробірки в цьому випадку слід підбирати так, щоб їх діаметри (внутрішній і зовнішній) не відрізнялись більш, ніж на 0,1 мм від пробірок з еталонною речовиною, при цьому довжина пробірок повинна бути також однаковою. Перед початком вимірювань при температурі плавлення зразка необхідно давати витримку 1,5 годин для повного розплавлення його, а при інших температурах витримка може бути порядку 20 хвилин. При кожній температурі рекомендується проводити 6...7 вимірювань. В якості еталонних речовин можна використовувати індій, олово, вісмут, характеристики яких наведено в табл. 8.1.

Таблиця 8.1. Електропровідність і густина еталонів.

Еталон	$t, ^\circ\text{C}$	$\sigma \cdot 10^{-4}$ $(\text{Ом} \cdot \text{см})^{-1}$	$\rho, \text{г/см}^3$
Індій	300	2,92	6,916
Вісмут	400	0,745	9,91
Вісмут	600	0,688	9,96
Олово	700	1,66	6,64

Вимірювання показали, що відносна похибка у визначенні постійної k приладу на різних еталонах не перевищує 1,5%. Похибка у визначенні абсолютних значень електропровідності визначається точністю постійної приладу, кута закручування підвісної системи і сили струму в гілках статора за формулою:

$$\frac{\Delta\sigma}{\sigma} = \frac{\Delta K}{K} + \frac{\Delta(\Delta\varphi)}{\Delta\varphi} + \frac{2\Delta i_{\text{сеп}}}{i_{\text{сеп}}} \quad (8.20)$$

Відповідна оцінка і сумування дають похибку у визначенні електропровідності описаним методом порядку 3,5%. Похибка при визначенні електропровідності для кожного зразка при дослідженні його температурної залежності дещо менша.

Варіант описаної конструкції установки може бути використаний і для вимірювання кінематичної в'язкості за методом Майєра-Швидковського, який було розглянуто раніше.

8.2. Метод діелектрометрії

8.2.1. Відносна діелектрична проникність речовини та діелектричні втрати

Під діелектрометрією розуміють методи вимірювання відносної діелектричної проникності ε та діелектричних втрат $\text{tg } \delta$ досліджуваного матеріалу.

Однією з характеристик стану речовини є відносна діелектрична проникність ε :

$$\varepsilon = E_o / E \quad (8.21)$$

яка вказує у скільки разів напруженість електричного поля у вакуумі E_o більша за напруженість електричного поля в присутності діелектрика E .

Відомо, що електроємність плоского конденсатора C в системі одиниць СІ визначається за формулою:



$$C = \varepsilon \varepsilon_0 S / d \quad (8.22)$$

де ε_0 - електрична стала, що дорівнює $8,84 \cdot 10^{-12} \text{ Ф/м}$; S - площа поверхні однієї пластини конденсатора; d - відстань між пластинами.

Виходячи з формули (8.21) відносна діелектрична проникність для вакууму $\varepsilon = 1$, тому електроємність C з врахуванням формули (8.22) запишеться у вигляді:

$$C_0 = \varepsilon_0 S / d \quad (8.23)$$

Із співвідношення (8.22) та (8.23) одержимо вираз для ε :

$$\varepsilon = C / C_0 \quad (8.24)$$

Метод діелектрометрії базується на тому, що процеси, які протікають в речовині, супроводжуються зміною діелектричної проникності, яка визначається за зміною електроємності конденсатора, між обкладками якого знаходиться зразок під впливом зовнішніх факторів, наприклад, температури, або зазнав такого впливу, і фіксуються, які зміни при цьому відбулись.

Якщо ідеальний (тобто який не має втрат) конденсатор ввімкнути в коло змінного струму, то зсув фаз між струмом I та напругою U складає $\varphi = 90^\circ$ і він поводить себе як реактивний опір - не відбирає енергії з кола і потужність змінного струму $W = A / t$. В цьому випадку буде:

$$W = I U \cos \varphi = 0 \quad (8.25)$$

оскільки $\cos 90^\circ = 0$.

На рис. 8.13 зображено позначення конденсатора без втрат (а) і діаграму зсуву фаз між напругою та струмом для нього (б).

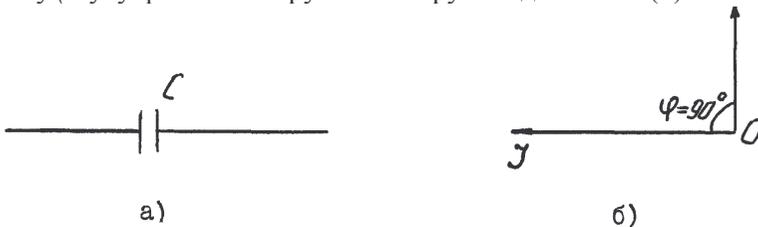


Рис. 8.13

Якщо між обкладками є діелектрик (зразок), то конденсатор мав втрати. Тоді зсув фаз між напругою та струмом менший, ніж 90° . На рис. 8.14 зображено еквівалентну електричну схему конденсатора з втратами (а) і діаграму зсуву фаз між напругою та струмом для нього (б).

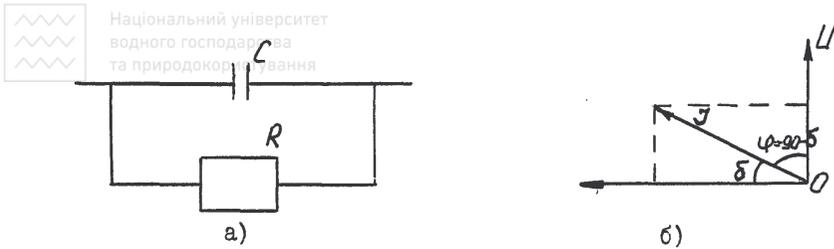


Рис. 8.14.

Такий конденсатор відбирає з кола енергію, частина, якої перетворюється в тепло.

Отже, другою характеристикою стану речовини є діелектричні втрати, які прийнято визначати тангенсом кута втрат:

$$\operatorname{tg} \delta = \operatorname{tg} (90^\circ - \varphi) \quad (8.26)$$

де φ - зсув фаз між струмом та напругою, прикладеною до конденсатора.

В реальному випадку величину енергії, яка виділяється в конденсаторі за одиницю часу, визначають з формули:

$$W = U^2 \omega C \operatorname{tg} \delta \quad (8.27)$$

де U - ефективне значення напруги, прикладеної до конденсатора; ω - кутова частота.

Діелектричні втрати можна вираховувати, знаючи відносну діелектричну проникність речовини ε і питому електропровідність σ :

$$\operatorname{tg} \delta = \sigma / \varepsilon \varepsilon_0 \omega \quad (8.28)$$

Значення $\operatorname{tg} \delta$ конденсатора з втратами у вигляді паралельного опору можна знайти із співвідношення:

$$\operatorname{tg} \delta = I / \omega CR \quad (8.29)$$

Якщо втрати змодельовати опором, приєднаним до конденсатора послідовно, то

$$\operatorname{tg} \delta = \omega CR \quad (8.30)$$

8.2.2. Застосування методу діелектрометрії

В загальному випадку чим вища степінь структурування синтетичного матеріалу, тим при більш високій температурі досягається максимум діелектричних втрат. Ця закономірність спостерігається для полімерів з великим числом атомів вуглецю. В процесі структурування максимальні значення $\operatorname{tg} \delta$ співпадають з часом гелеутворення. Встановлено, що швидкість і степінь твердіння досить точно співпадають з швидкістю зміщення максимуму на графічній залежності

$tg \delta = f(\nu)$ в область більш низьких частот ν і зростання величини $tg \delta$.

Зміна діелектричних властивостей синтетичних матеріалів пояснюється в рамках молекулярної теорії. Таким чином, метод діелектрометрії дозволяє визначити степінь структурування смоли, забезпечуючи контроль процесу твердіння на всіх стадіях, тим більше, що внаслідок високої температури і значної в'язкості матеріалів промислові віскозиметри часто виходять із ладу.

Для полімерів встановлена однозначна залежність відносної діелектричної проникності ϵ і діелектричних втрат $tg \delta$ від модуля пружності E і температури зразка t .

Дослідження діелектричних властивостей речовин і застосування діелектрометрії до виробництва лаків, смол та синтетичних матеріалів пов'язане з тим, що можна визначити їх молекулярну масу, вміст вологи, вивчати процес кристалізації, полімеризації та поліконденсації, просторового структурування, термічного розпаду, визначити технологічні параметри та електрофізичні характеристики.

Діелектричні втрати визначаються електропровідністю зразка досліджень, що знаходиться між обкладками конденсатора. Діелектричний метод вимірювань неможливий при великій електропровідності і, як правило, обмежений значенням $tg \delta = 1$. При більш високій електропровідності замість ϵ , і $tg \delta$ доцільно використовувати метод електропровідності, який було розглянуто раніше.

Вибір того або іншого методу здійснюється дослідним шляхом, тобто залежить від електропровідності σ та хімічної природи речовини і її стану при даних умовах.

8.2.3. Установа для вимірювання ємності та діелектричних втрат на змінному струмі

Класичний метод вимірювання ємності та діелектричних втрат базується на застосуванні різних модифікацій відомої схеми містка Уїтстона. Для досліджень діелектричних характеристик ϵ і $tg \delta$ найчастіше використовують височастотний міст Шеринга I, принципова схема якого разом з іншими приладами функціональної схеми приведена на рис. 8.15.

Установа зібрана з використанням приладу типу ТР - 9701 (міст Шеринга) - 1, комірки-конденсатора 2 для досліджуваного матеріалу з мікрометричним індикатором для вимірювання товщини зразка d . Конденсатор-комірка 2 і конденсатор для вимірювання та збалансування містка C_n екранується. Діапазон вимірювання ємності знахо-



диться в межах $10 \text{ пФ} \dots 1 \text{ мкФ}$, діапазон вимірювання втрат $(1 \dots 1000)10^{-4}$, а на частоті 50 Гц границя втрат дорівнює $2500 \cdot 10^{-4}$, діапазон робочих частот складає $50 \text{ Гц} \dots 300 \text{ кГц}$, величина f задається, наприклад, в області звукових частот генератором типу ГЗ - 34 -(4). В якості "О"- індикатора використано осцилограф 5.

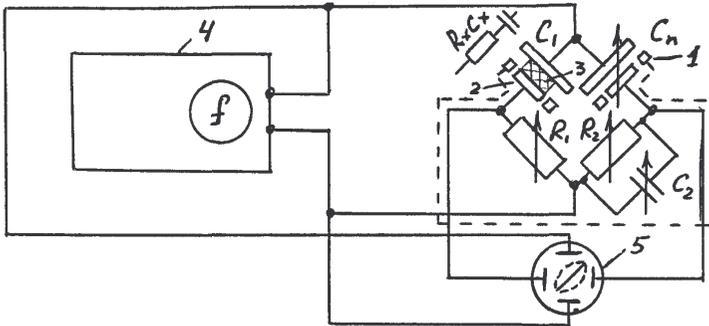


Рис. 8.15. Функціональна схема установки для вимірювань ε і $\text{tg } \delta$

Для проведення досліджень температурної залежності ε і $\text{tg } \delta$ досліджуваного зразка комірку-конденсатор потрібно помістити в термостатуючу шафу і контроль температури здійснити за допомогою термопари, наприклад, хромель-копелевої або хромель-алюмелевої та потенціометра ПП - 63. Шкідливий вплив крайового поля на ємності робочої вимірної ділянки комірки-конденсатора ліквідується введенням захисного кільця. Передумовою точних результатів є паралельність пластин-електродів, постійне за величиною зусилля прижиму їх до зразка і надійне термостатування його.

Збалансування містка Шеринга установки для діелектрометрії і визначення досліджуваних параметрів здійснюється за допомогою змінних конденсаторів C_n і C_2 та опорів R_1 і R_2 в такий спосіб, щоб на екрані осцилографа ("О"- індикатора) еліпс перетворився на зображення прямої лінії. Тоді справедливі наступні співвідношення:

$$R_x = C_2 R_1 / C_n \quad (8.31)$$

$$C_x = R_2 C_n / R_1 \quad (8.32)$$

$$\text{tg } \delta_x = \omega R_x C_x = \omega R_2 C_2 \quad (8.33)$$



8.3. Питання самоконтролю

1. Що являють собою питомий опір та електропровідність матеріалів та від чого вони залежать?
2. Суть методу електропровідності та області його застосування.
3. Пояснити схему вимірювання опору матеріалів за допомогою вольтамперного способу та за допомогою містка Уітстона і Кольрауша.
4. Принципова схема та конструкція основних вузлів установки для вимірювання електропровідності матеріалів контактним методом.
5. Електролітичні комірки для проведення фізико-хімічного аналізу методом кондуктометрії.
6. Теоретичні основи методу обертаючого магнітного поля (А.Р. Регеля) для вимірювання електропровідності матеріалів.
7. Принципова схема та конструкція основних вузлів установки для вимірювання електропровідності матеріалів безелектродним методом.
8. Дати визначення відносної діелектричної проникності середовища та діелектричним втратам і від чого вони залежать.
9. Суть методу діелектрометрії та області його застосування.
10. Записати вираз для електроємності плоского конденсатора з діелектриком між пластинами і у вакуумі та що з цього слідує.
11. Накреслити діаграму зсуву фаз між напругою та струмом у випадку ідеального та реального конденсатора. Пояснити, що таке тангенс кута втрат.
12. Записати та пояснити вираз для енергії, яка виділяється в конденсаторі за одиницю часу, зв'язок між відносною діелектричною проникністю середовища і питомою електропровідністю, значення тангенса кута втрат для випадків послідовного та паралельного опору по відношенню до конденсатора - моделі зразка з діелектричними втратами.
13. В чому полягає обмеженість та доцільність використання методу діелектрометрії?
14. Пояснити принципову схему містка Шеринга.
15. Пояснити функціональну схему установки для дослідження діелектричних властивостей матеріалів.



Література

1. Ахвердов И.Н., Маргулис Л.Н. Неразрушающий контроль качества бетона по электропроводности. -Минск: Наука и техника, 1975.-174 с.
2. Орешкин П.Т. Электропроводность огнеупоров.-М.: Металлургия,1965.-151с.
3. Худякова Т.А., Крешков А.П. Кондуктометрический метод анализа. -М.: Высш. шк., 1975, -207с.
4. Глазов В.М., Чижевская С.Н., Глаголева Н.Н. Жидкие полупроводники. -М.: Наука, 1967. -244с.
5. Гапчин Б.М., Дутчак Я.Й., Френчко В.С. Молекулярная физика. - Львів: Світ, 1990. -240с.
6. Надь Ш.Б. Дизэлектрометрия.-М.:Енергия,1976.-200 с.
7. Эме Ф. Диэлектрические измерения.-М.:Химия,1967.-223 с.
8. Григорьев А.П., Федотова О.Я. Лабораторный практикум по технологии пластических масс. -М.: Высш. шк., 1986.-495 с.





9. ЗАСТОСУВАННЯ МЕТОДУ ТЕРМО-Е.Р.С. ДЛЯ ВИЗНАЧЕННЯ ВМІСТУ ВУГЛЕЦЮ В СТАЛЯХ І ЧАВУНАХ ТА ФІЗИЧНІ ОСНОВИ ТЕОРІЇ І ПРАКТИКИ ТЕРМОЕЛЕКТРИЧНОЇ ТЕРМОМЕТРІЇ

Контроль металургійних процесів і контроль якості будівельних матеріалів із сталі та чавуну, а також встановлення марки виробів передбачає визначення вмісту вуглецю, що здійснюється за допомогою хімічного аналізу (метод волюмометрії) або з використанням фізико-хімічного аналізу, наприклад, оптичної атомної спектроскопії. Оперативність і точність проведення такого контролю є актуальною задачею, оскільки вказані способи потребують кваліфікованих виконавців, значної витрати часу, громіздкого і складного апаратурного устаткування і, крім того, вони відносяться до руйнівних методів випробовувань. Такі передумови ініціювали розробку і апробацію альтернативного експрес-методу термо-е.р.с. для визначення вмісту вуглецю в матеріалах і виробках із сталі та чавуну з впровадженням у виробництво в ливарний цех Здолбунівського ремонтно-механічного заводу (Рівненська обл.), де використовувався для оперативного технологічного контролю та контролю якості випускаємої продукції. Зазначене реалізовано спеціалістами кафедри фізики Технологічного університету “Поділля” та кафедри технології будівельних виробів і матеріалознавства Національного університету водного господарства та природокористування.

9.1. Фізичні основи термоелектричних ефектів

В металах і сплавах процеси переносу заряду (електричний струм) і енергії взаємозв'язані, оскільки відбуваються внаслідок переміщення рухомих носіїв струму - електронів провідності. Такий взаємозв'язок обумовлює ряд ефектів (Пельтьє, Томсона і Зеебека), які називаються термоелектричними явищами.

9.1.1. Ефект Пельтьє

Дослід показує, що окрім теплоти Джоуля-Ленца, яка виділяється струмом в об'ємі провідника, спостерігаються теплові явища на контактах двох різних провідників, навіть якщо ці провідники початково знаходились при однаковій температурі. В контакті, через який

проходить струм і в залежності від його напрямку виділяється або поглинається тепло (контакт або нагрівається або охолоджується). Цей ефект одержав назву явища Пельтьє (1834р.).

На рис. 9.1 приведено схему досліду для спостереження явища Пельтьє.

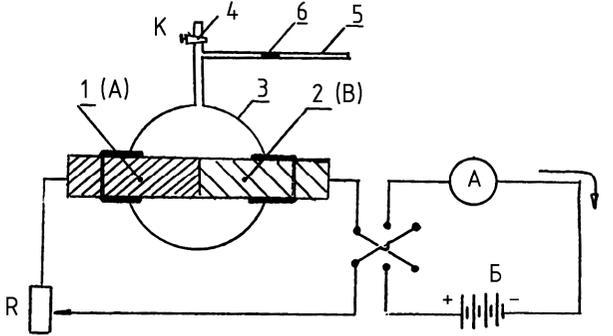


Рис. 9.1. Демонстрація спостереження явища Пельтьє

При проходженні струму через електричне коло на контакті двох стержнів із різнорідних металів 1 і 2 в разі виділення теплоти в повітряний простір, обмежений скляною оболонкою 3 і краном 4, в індикаторній трубці 5 краплина води 6 переміститься вправо внаслідок збільшення тиску повітря в замкнутому об'ємі, а при проходженні струму в зворотному напрямку відбувається поглинання теплоти на контакті, що викликає охолодження повітря, при цьому краплина води в індикаторній трубці переміститься вліво.

Експериментально було встановлено, що швидкість виділення або поглинання тепла пропорційна силі струму і залежить від матеріалу провідника:

$$Q_{\pi} = \pi_{AB} \cdot I \quad (9.1)$$

де Q_{π} - кількість тепла (в Дж), що виділяється або поглинається за секунду при силі струму I (в А), π_{AB} - коефіцієнт Пельтьє або е.р.с. Пельтьє для спаю провідників А і В. Значення π_{AB} прийнято рахувати додатнім, якщо тепло виділяється при напрямку струму від А до В.

9.1.2.Ефект Томсона

Досліджуючи термоелектричні явища Томсон (1856р.) встановив, що навіть в однорідному провіднику, якщо його нагріти нерівномірно, при наявності струму відбувається виділення або поглинання теплоти, яка або додається до теплоти Джоуля-Ленца, або віднімається-



На рис. 9.2 приведено схему досліду для вимірювання теплоти Томсона.

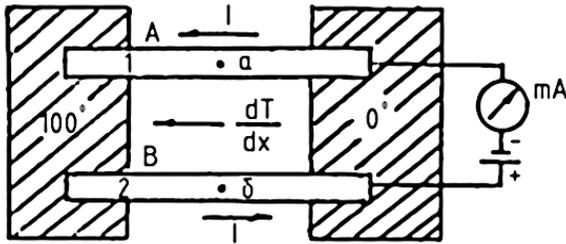


Рис. 9.2.Схема досліду спостереження явища Томсона

Два однакових стержня А і В, виготовлених із одного і того ж матеріалу, включені в коло струму, а кінці стержнів підтримуються при різних температурах, наприклад, 100°C і 0°C . В стержнях виникає градієнт температури dT/dx і з'являються потоки тепла. В одному із стержнів напрямок струму і градієнт температури однакові, а в іншому - протилежні. В досліді вимірюють різницю температур для двох точок а і б, вибраних таким чином, щоб у відсутності струму температура в них була однаковою. Для вимірювання температури в точках а і б поміщають спаї термопар. При наявності струму температури точок а і б будуть різними. Це вказує на те, що в одному із стержнів, додатково до теплоти Джоуля-Ленца, виділяється деяка кількість теплоти (тепло Томсона), а в іншому стержні – поглинається. При зміні напрямку струму (або напрямку потоку тепла) у всіх провідниках спостерігається зміна знаку ефекту, тобто замість виділення теплоти відбувається її поглинання і навпаки. Так, якщо на деякій малій ділянці провідника є невеликий перепад температур dT , то виділення або поглинання кількості тепла dq_{σ} (в Дж/с) визначається із виразу:

$$dq_{\sigma} = \sigma_A \cdot IdT \quad (9.2)$$

де σ_A - коефіцієнт Томсона для матеріалу А, $\sigma_A dT$ – е.р.с. Томсона. Як і в ефекті Пельтьє, виділення тепла змінюється поглинанням (або навпаки) при зміні знаку dT . Якщо два кінця провідника підтримувати при температурах відповідно T_1 і T_2 ($T_2 > T_1$), то загальна кількість поглинутої або виділеної внаслідок ефекту Томсона теплоти за секунду становить:

$$Q_{\sigma} = \int_{T_1}^{T_2} dq_{\sigma} = \int_{T_1}^{T_2} \sigma_A \cdot IdT \quad (9.3)$$



У деяких матеріалах теплота виділяється, коли градієнт потенціалу і температури мають один і той самий знак, в інших при таких умовах теплота поглинається. Прийнято рахувати, що в першому випадку коефіцієнт σ_A має додатній знак.

Явище Томсона пояснюється зміною властивостей провідника при його нагріванні. Початково однорідний провідник при нерівномірному нагріванні стає неоднорідним, і тому явище Томсона являє собою по суті своєрідним явищем Пельтьє із тією тільки різницею, що в даному випадку неоднорідність викликана не відмінністю хімічного складу, а неоднаковістю температури.

Слід відмітити відмінність між ефектами Томсона і Пельтьє та явища виділення тепла Джоуля-Ленца у провіднику із струмом. Перших два ефекти термодинамічно повністю зворотні, в той час як тепло Джоуля-Ленца пропорційне квадрату сили струму ($Q = I^2 \cdot R \cdot t$), не залежить від його напрямку і незворотне (при протіканні електричного струму виділяється тепло Джоуля-Ленца, але при нагріванні не виникає струму). Кількість теплоти Джоуля-Ленца залежить від опору провідника, в той час як теплота Пельтьє від нього не залежить зовсім.

9.1.3. Ефект Зеебека

В 1822р. Зеебек описав явище виникнення термоелектричних струмів в замкнутому колі, складеному із різнорідних провідників, коли контакти (спаї) знаходились при різних температурах.

На рис. 9.3 приведено схему, яка складається із двох спаяних провідників А і В (матеріали провідників різні), контакти термостатовані при температурах T_1 і T_2 ($T_2 > T_1$).

В замкнутому колі виникає струм внаслідок дії термо-е.р.с., величина якої описується рівнянням:

$$dE_{AB} = \alpha_{AB} dT \quad (9.4)$$

де α_{AB} – відносний коефіцієнт Зеебека для матеріалів А і В.

Напрямок струму змінюється на зворотній, якщо співвідношення температур спаїв змінити на протилежний.

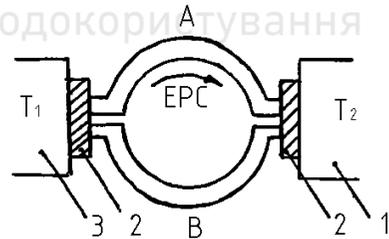


Рис. 9.3.Схема для пояснення ефекту Зеебека:

1-джерело тепла при температурі T_2 ,
2-спай провідників А і В; 3-поглинач
тепла при температурі T_1 ; стрілкою
показано напрямок е.р.с.



Використаємо перший закон термодинаміки до переносу по замкнутому колу одиничного заряду i , використавши співвідношення (9.1) та (9.3), знайдемо вираз для повної е.р.с.:

$$E_{AB} = \pi_{AB}(T_2) - \pi_{AB}(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} \sigma_A \cdot dT - \int_{T_1}^{T_2} \sigma_B \cdot dT \quad (9.5)$$

Ця величина називається електрорушійною силою Зеебека або термоелектрорушійною силою матеріалу А відносно В в інтервалі температури $T_1 - T_2$.

Якщо прийняти $T_2 = T_1 + \Delta T$ ($\Delta T \ll T_1$), то можна переписати вираз (9.5) в диференціальній формі:

$$\frac{dE_{AB}}{dT} = \frac{d\pi_{AB}}{dT} + (\sigma_A - \sigma_B) = \alpha_{AB} \quad (9.6)$$

$$\text{або} \quad dE_{AB} = \alpha_{AB} \cdot dT \quad (9.7)$$

Швидкість зміни E_{AB} з температурою (dE_{AB}/dT) називають температурним коефіцієнтом термо-е.р.с. матеріалу А відносно В або коефіцієнтом Зеебека α_{AB} .

Співвідношення між коефіцієнтами Пельтьє, Томсона і Зеебека можна одержати за допомогою другого закону термодинаміки шляхом привілювання до нуля повної зміни ентропії при переносі по замкнутому колу одиничного заряду:

$$\frac{d}{dT} \cdot \frac{\pi_{AB}}{T} = - \frac{\sigma_A - \sigma_B}{T} \quad (9.8)$$

Підставивши взятий звідси вираз для $\sigma_A - \sigma_B$ у рівняння (9.6) знайдемо:

$$\alpha_{AB} \equiv \frac{dE_{AB}}{dT} = \frac{\pi_{AB}}{T} \quad (9.9)$$

Підставивши вираз (9.9) у (9.8), одержимо:

$$\frac{d\alpha_{AB}}{dT} \equiv \frac{d^2 E_{AB}}{dT^2} = - \frac{\sigma_A - \sigma_B}{T} \quad (9.10)$$

Рівняння (9.9) і (9.10) називаються співвідношенням Кельвіна.

Таким чином, коефіцієнт термо-е.р.с. α_{AB} і термо-е.р.с. E_{AB} визначаються обома матеріалами А і В. Інтегрування рівняння (9.10) дає



$$\alpha_{AB} = \int_0^T \frac{\sigma_B}{T} dT - \int_0^T \frac{\sigma_A}{T} dT \quad (9.11)$$

де коефіцієнт α_{AB} приймається зникаюче малим при $T = 0$.

Якщо абсолютну величину коефіцієнта термо-е.р.с. матеріалу А при температурі Т визначити як:

$$\alpha_A = \int_0^T \frac{\sigma^A}{T} dT \quad (9.12)$$

то з (9.11) одержимо:

$$\alpha_{AB} = \alpha_B - \alpha_A \quad (9.13)$$

Із співвідношення (9.13) слідує, що коли відома абсолютна величина коефіцієнта термо-е.р.с. α одного матеріалу, прийнятого в якості еталона, то для будь-якого іншого матеріалу цей коефіцієнт легко одержати за допомогою вимірювань відносно цього еталону.

В свій час в якості еталонного матеріалу використовували свинець, оскільки його коефіцієнт Томсона і, відповідно, коефіцієнт Зеебека достатньо малі або рівні нулю. В останній час здебільше використовують платину, хоча вона і має значний коефіцієнт Томсона. Справа у тому, що платину можна виготовити із високою ступеню чистоти, вона може використовуватись в більш широкому діапазоні температур і є поширеним матеріалом для термододатків. Мідь також використовують для градування інших електродів порівняння, оскільки температурна залежність $\alpha_{Cu} = f(T)$, одержана різними авторами, практично однакова.

Для більшості металів коефіцієнт α має порядок величини в межах $0 \dots 100$ мкВ/°С, тоді як для напівпровідників він значно вищий, досягаючи в деяких випадках 1 мВ/°С.

9.2. Закони термоелектричних ефектів та їх застосування

Практичне використання термоелектричних ефектів, наприклад, в термометрії, для термоелектричних джерел живлення та іншого, засновано на трьох законах, встановлених емпірично.

Закон Магнуса. Термоелектрорушійна сила E_{AB} , як і коефіцієнт термо-е.р.с. α_{AB} , виникаюча в замкнутому колі, утвореному парою однорідних, ізотропних провідників, залежить тільки від температури спаїв і не залежить від розподілу температури вздовж провідників.



Закон проміжних температур. Термоелектрорушійна сила термопари E_{AB} , спаїв якої мають температури T_3 і T_1 , являє собою алгебраїчну суму двох термо-е.р.с. цієї ж термопари: перша із них одержалась би при температурах спаїв T_3 і T_2 , а друга - при температурах T_2 і T_1

Це можна показати, переписавши вираз (9.5) у вигляді:

$$E_{AB}(T_2, T_1) = f(T_2) - f(T_1) \quad (9.14)$$

і розглядаючи замкнуте коло із двох провідників з спаями при температурах T_1 і T_2 і таке ж коло із спаями при температурах T_2 і T_3 .

Послідовно, використовуючи рівняння (9.14) і сумуючи, одержимо в результаті співвідношення:

$$E_{AB}(T_3, T_2) + E_{AB}(T_2, T_1) = E_{AB}(T_3, T_1) \quad (9.15)$$

яке є математичним виразом закону проміжних температур. Він вказує на те, що для-будь якої пари різнорідних провідників, які підкоряються закону Ома, величина термо-е.р.с. залежить від природи провідників і від температури спаїв і не залежить від розподілу температури між цими спаями (температура T_2 деякої довільної точки на провідниках А і В). Цей закон часто використовують при градууванні термопар і визначенні поправки на температуру вільного кінця термопар.

Закон проміжних металів. Якщо взяти три провідника А, В і С, то термо-е.р.с. термопари АС із спаями при температурах T_2 і T_1 являє собою алгебраїчну суму термо-е.р.с. термопар АВ і ВС, спаїв яких знаходяться при тих самих температурах T_2 і T_1 . Із розглянутого слідує, що алгебраїчна сума термо-е.р.с. в електричному колі, яке складене із довільного числа провідників А, В, С, ..., М, N різнорідних металів, що знаходяться при одній і тій же температурі, дорівнює нулю. Математичний вираз цього закону:

$$E_{AB}(T_2, T_1) + E_{BC}(T_2, T_1) = E_{AC}(T_2, T_1) \quad (9.16)$$

$$\text{або} \quad E_{AB}(T) + E_{BC}(T) + \dots + E_{MN}(T) + E_{NA}(T) = 0 \quad (9.17)$$

Завдяки цьому закону можна, наприклад, вводити в коло термопари прилад для вимірювання е.р.с. і це не вносить похибок, якщо зажимами приладу знаходяться при одній і тій же температурі, а сам прилад відповідає умовам або ізотермічності, або однорідності. Іншим прикладом використання цього закону є градуування термопари із використанням подовжуючих провідників. Типова термопара складається із двох відповідним чином відпалених металевих дротин із різнорідних металів, поміщених у захисну не електропровідну оболонку. З одного кінця, який називають гарячим або робочим спаєм, провідники зварюються між собою, а другим кінцем, який називають холодним спаєм, під'єднують до мідних дротин. Для виготовлення термо-

лектродів з благородних металів і сплавів використовують здебільше дріт діаметром 0,3...0,5 мм, а з неблагородних - дріт діаметром 1,2...3,2 мм. Спаї термопара – мідь поміщають в термостат (посуд Дюара) із таючим льодом у дистильованій воді при температурі 0°C, а інші кінці мідних дротин підєднують до приладу, що вимірює напругу.

Співвідношення (9.14) можна записати у вигляді:

$$E_{AB}(T, T_0) = f(T) - f(T_0) \quad (9.18)$$

При вимірюванні температури термопарою (термоелектричний термометр) температуру T_0 підтримують постійною, а температура T в цьому випадку є змінною. Вважаючи у рівнянні (9.18) $T_0 = \text{const}$ і вводячи позначення $f(T_0) = c$, можемо записати:

$$E_{AB}(T, T_0) \Big|_{T_0 = \text{const}} = f(T) - c = F(T) \quad (9.19)$$

Якщо залежність, яка виражена рівнянням (9.19) відома з графічних або табличних експериментальних даних, одержаних шляхом градування термопари, наприклад, методом порівняння із зразковим термометром або за температурами плавлення хімічно чистих кристалічних речовин, тоді вимірювання невідомої температури T зводиться до вимірювання $E_{AB}(T, T_0)$. При цьому передбачається, що температура T_0 залишається незмінною. Як правило, і це вже зазначалось, градування термопар та їх використання проводиться при $T_0 = 0^\circ\text{C}$.

При відповідному виборі матеріалу термоелектродів термопарами можна охопити широкий діапазон вимірювальних температур, починаючи від 4 К і майже до 3000 К. Одночасно термопари забезпечують високу точність (у деяких випадках до $\pm 0,01^\circ\text{C}$) і високу чутливість (до 100 мкВ/°C). Термопари використовуються для вимірювання відносно невеликих різниць температур, які в окремих випадках можуть бути визначені з точністю до $\pm 0,001^\circ\text{C}$. Постійна по знаку е.р.с. термопари, навіть і невелика, легко може бути зафіксована сучасними приладами самописцями, потенціометрами, а також зручна для неперервного контролю температури.

Розглянуті три закони підкреслюють фундаментальну властивість термоелектричної термометрії: термо-е.р.с. в колі, складеного із різних провідників, визначається виключно температурою спаїв і не залежить від градієнтів температури вздовж провідників.

Проілюструємо розглянуті положення, зокрема закон проміжних металів, на прикладі термопари, яка складається із провідників А і В, в коло якої включено провідник С (рис. 9.4 а). При цьому температура спаю 1 дорівнює T , а температура місць з'єднання 2 і 3 дорівнює T_0 . Тоді вираз для термо-е.р.с. такого кола буде:



$$E = E_{AB}(T) + E_{BC}(T_0) + E_{CA}(T_0) \quad (9.20)$$

Враховуючи те, що сумарна термо-е.р.с. в замкнутому колі із трьох різних однорідних провідників А, В і С при однаковій температурі контактів 1, 2 і 3 дорівнює нулю, тоді:

$$E_{AB}(T_0) + E_{BC}(T_0) + E_{CA}(T_0) = 0 \quad (9.21)$$

одержимо, що:

$$E = E_{AB}(T) - E_{AB}(T_0) \quad (9.22)$$

Розглянемо термоелектричне коло зображене на рис. 9.4б. Враховуючи, що температура місць з'єднань 3 і 4 однакова, матимемо:

$$E = E_{AB}(T) + E_{BC}(T_1) + E_{CB}(T_1) + E_{BA}(T_0) \quad (9.23)$$

Додатньо зарядженим термоелектродом перетворювача вважається той, по якому струм тече від робочого (гарячого) кінця до вільного (холодного). Якщо врахувати те, що термоелектрод написаний в індексі першим - додатній, а другий від'ємний

$$E_{BC}(T_1) = -E_{CB}(T_1) \text{ і } E_{BC}(T_0) = -E_{AB}(T_0) \quad (9.24)$$

тоді рівняння (9.23) запишеться у вигляді:

$$E = E_{AB}(T) - E_{CB}(T_1) + E_{CB}(T_1) - E_{AB}(T_0) = E_{AB}(T) - E_{AB}(T_0) \quad (9.25)$$

Вирази (9.22) і (9.25) однакові. Це означає, що термо-е.р.с. термометри не залежить від введення в його коло третього провідника, якщо температури кінців цього провідника однакові. Дане положення поширюється на коло, що складається з довільного числа провідників, тобто включення одного, двох і більше провідників в коло термоелектричного термометра не викликає впливу на значення його термо-е.р.с., якщо кінці таких провідників будуть мати однакову температуру.

Термо-е.р.с. виникає також між кінцями однорідного провідника, які мають різні температури. У цьому випадку до появи стану рухомої рівноваги додатньо заряджається більш нагрітий кінець провідника, який має вищу концентрацію вільних електронів. Збільшення різниці температур між кінцями провідника підвищує виникаючу в ньому термо-е.р.с.

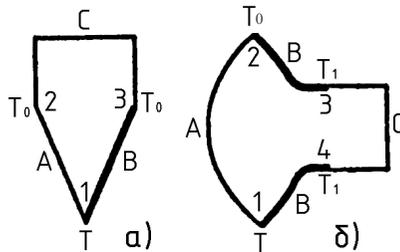


Рис. 9.4. Схема термоелектричного термометра:

а-із включенням до його вільних кінців провідника С; б-із включенням до термоелектроду В провідника С



Для вимірювання термо-е.р.с. термоелектричного термометра в його коло необхідно під'єднати вимірювальний прилад, схеми включення якого зображенні на рис. 9.5.

Саме варіант, зображений на рис. 9.5.б, покладено в основу експрес-методу термо-е.р.с. для визначення вмісту вуглецю в сталях і чавунах та виробих із них, в якому досліджуваний зразок на схемі є провідником А, а контактними термоелектродами є два провідника В, під'єднаних до чутливого вимірювального приладу.

Сумарна термо-е.р.с. не залежить від діаметра термоелектродів, а також від їх питомого опору. Найбільш поширеним термоелектродним матеріалом є платина, платинородій, хромель, алюмель і копель, а для вимірювань в лабораторних умовах - мідь, залізо, константан. Добре зарекомендували вольфраморенієві термомпари, у яких додатнім термоелектродом є сплав 95% вольфраму і 5% ренію, від'ємним - сплав 80% вольфраму і 20% ренію, які використовують у вакуумі, інертному або слабовідновлюваному середовищі в інтервалі температур від 0°C до 1800°C . Вони зберігають пластичність при високих температурах, що дозволяє використовувати для вимірювання температури розплавленої сталі.

Майже всі методи досліджень термоелектричних властивостей основані на вимірюванні коефіцієнтів по відношенню до певного електроду порівняння, абсолютна термо-е.р.с. якого відома. Метод термо-е.р.с. є безруйнівним способом ідентифікації зразків із металевого ряду, з чутливим до фазових перетворень і компонентного складу сплавів, зокрема легуючих елементів. Є реальна перспектива до використання цього методу для визначення вмісту вуглецю в сталях і чавунах (система $\text{Fe} - \text{Fe}_3\text{C}$) як альтернатива хімічному аналізу, наприклад, поширеному методу волюмометрії, але для цього потрібно розробити надійну конструкцію приладу і здатну до оперативного проведення аналізу із потрібною точністю. Рішення поставленої задачі розглянемо нижче.

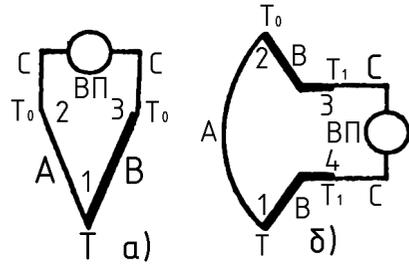


Рис. 9.5. Схеми включення вимірювального приладу в коло термоелектричного термометра:

а - у вільні кінці; б - в термоелектрод

9.3. Конструкція приладу експрес-методу термо-е.р.с. для визначення вмісту вуглецю в сталях і чавунах та виробках із них

9.3.1. Принципова і електровимірювальна схема та функціональна робота приладу.

Аналіз схем вимірювання термо-е.р.с. металевих зразків із метою розробки та застосування більш досконалої для визначення вмісту вуглецю в сталях і чавунах, експериментальні дослідження матеріалів, випробовування елементів і вузлів установки, а також результати їх одночасного примінення дозволило встановити, що найбільш оптимальною і принциповою електровимірювальною схемою пристрою є зображена на рис. 9.6.

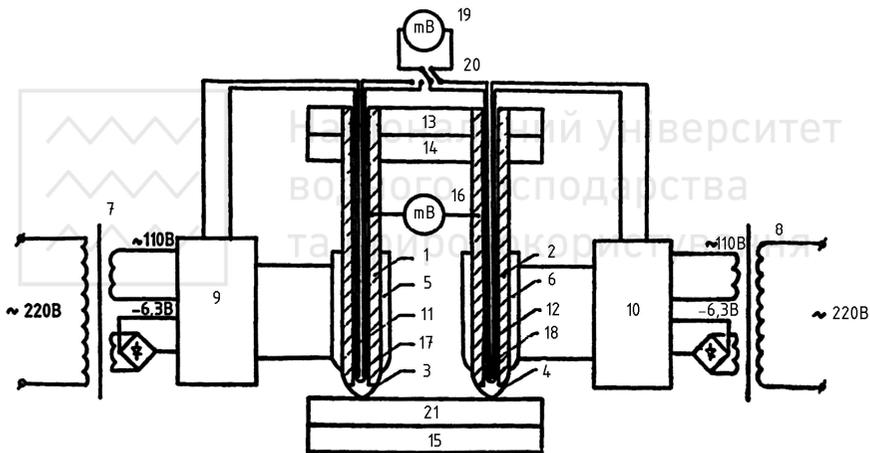


Рис. 9.6. Принципова і електро-вимірювальна схема приладу методу термо-е.р.с.

Термоелектричний пристрій складається із робочих вимірних електродів - гарячого 1 і холодного 2, виготовлених із міді з срібними наконечниками 3 і 4, автономних ніхромових нагрівників 5 і 6, джерел живлення 7 і 8, тиристорних терморегуляторів 9 і 10, термоопорів 11 і 12, реверсійного механізму 13, системи постійного механічного навантаження 14, амортизуючого столика 15, реєструючого приладу 16, хромель-алюмелевих термопар 17 і 18, приладу контролю виходу приладу на робочий режим 19, перемикача 20, зразка 21.

Згідно схеми приладу, приведеної на рис. 9.6., зразок або деталь 21 встановлюється на пружинну основу амортизуючого столика

15, включається джерела живлення 7 і 8 тиристорних терморегуляторів 9 і 10 та нагрівників-електродів 5 і 6. За допомогою реверсійного механізму 13 опускаються термоелектроди на поверхню зразка до моменту спрацювання системи постійного механічного навантаження 14. Використовуючи прилад контролю готовності пристрою 19 за допомогою перемикача 20 і термопар 17 і 18 перевіряють вихід на нормальний режим роботи. Термоопори 11 і 12 із терморегуляторами 9 і 10 підтримують строго постійний градієнт температури рівний 50°C , при чому за попередньо вибраними умовами, температура холодного і гарячого електродів певно визначена ($T_1 = 40^{\circ}\text{C}$ і $T_2 = 90^{\circ}\text{C}$), за показами реєструючого приладу 16 знімається відлік термо-е.р.с. Шкала приладу відкалібрована на процентний вміст вуглецю (0,1 ... 0,6 і 0,6 ... 3,6 % C)

9.3.2. Електрична схема тиристорного регулятора температур робочих електродів

Важливим вузлом термоелектричного пристрою є електронний регулятор температур робочих вимірних електродів (блоки 9 і 10 на рис. 9.6), принципова електрична схема яких приведена на рис. 9.7, в основу роботи якої покладено релейне включення тиристора постійним струмом.

За даною схемою пульсації температури навколо середнього значення дуже малі (не більші за $0,05^{\circ}\text{C}$), тому що при невеликому розбалансі містка Уїтстона тиристор відключає навантаження не повністю, а працює на початковій ділянці вольтамперної характеристики. Виключення тиристора відбувається на протязі півперіоду напруги в мережі, коли до аноду тиристора прикладена від'ємна напруга.

Принцип дії схеми терморегулятора полягає в наступному. Сигнал розбалансу містка Уїтстона із термоопором R_1 (термодатчик типу КМТ) підсилюється операційним підсилювачем на мікросхемі M_2 із складовими транзисторами (M_1) на вході. Вихідний сигнал підсилювача керується ключовим каскадом на транзисторі T_1 . Колекторна напруга T_1 прикладена до керуючого електроду тиристора D_2 через проміжний малопотужний тиристор D_1 . Задаючим елементом використовується магазин опорів КМС-6 або опір визначеного значення.

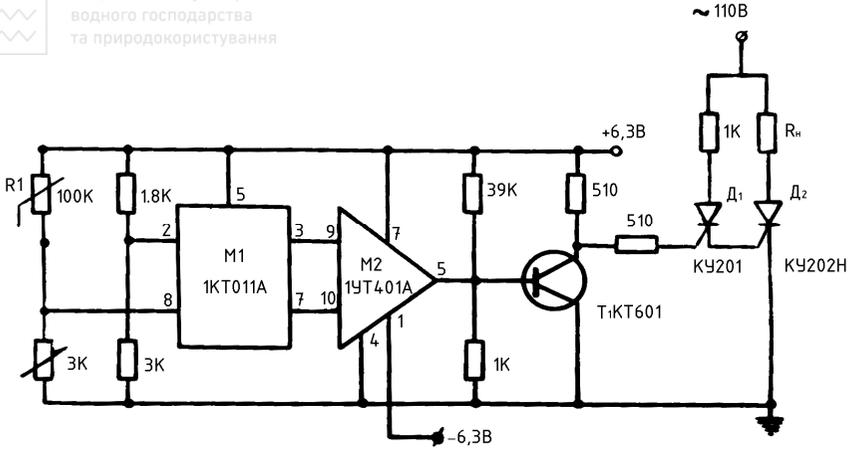


Рис. 9.7. Принципова схема тиристорного регулятора температур робочих електродів

Приведена схема тиристорного терморегулятора поєднує простоту звичайного релейного терморегулятора з високою точністю підтримування температури, яку не може забезпечити релейний терморегулятор, оскільки для цього необхідна велика швидкість його перемикачання.

9.3.3. Механічна частина приладу

Механічна частина приладу (рис. 9.8) складається із робочих вимірних електродів гарячого 1 і холодного 2, виготовлених із міді з срібними наконечниками, які кріпляться до системи постійного механічного навантаження 6. Відстань між досліджуванним зразком 3, що знаходиться на амортизуючому столику 4 і наконечниками вимірювальних електродів 1 і 2 регулюється за допомогою реверсійного механізму 5 і фіксується на шкалі ноніуса вертикального переміщення електродів 7 в потрібному положенні.

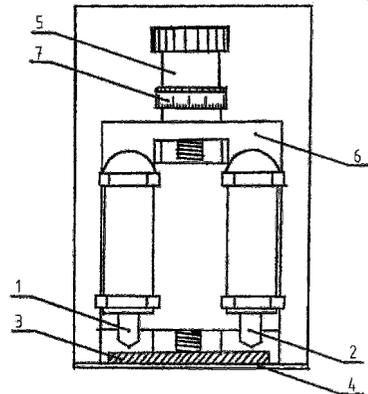


Рис. 9.8. Механічна частина приладу



9.3.4. Обґрунтування вибору матеріалів для виготовлення робочих електродів, наконечників, термопар і нагрівних елементів

Матеріал для виготовлення робочих електродів вимірювання термо-е.р.с. має бути таким, щоб вплив домішок на температурну залежність $\alpha = f(T)$ був якомога незначним (в області вимірювань), мав добру теплопровідність, крім того, найважливішою вимогою, що ставиться до електроду порівняння, є стабільність його значень термо-е.р.с. у досліджуваному інтервалі температур. Таким вимогам задовольняє мідь. Для неї найточніше досліджена абсолютна термо-е.р.с. і в інтервалі температур від 0°C до 900°C записується рівнянням:

$$\alpha_{\text{Cu}} = (1,722 + 0,00534t), \text{ мкВ}/^{\circ}\text{C} \quad (9.26)$$

Тому мідь часто використовують і для градування інших електродів порівняння.

Експериментально визначено, що значення інтегральної термо-е.р.с. для спаїв металів (мідь, срібло) із залізом описується нелінійним рівнянням:

$$E_0^{100} = at + vt^2 + ct^3, \text{ мкВ}/^{\circ}\text{C} \quad (9.27)$$

при температурі одного спаю 100°C , а другого - 0°C . Значення коефіцієнтів, що характеризують фізичну природу матеріалів, приведені в табл. 9.1.

Таблиця 9.1.

Значення коефіцієнтів а, в і с та E_0^{100} для Cu і Ag, в контакті із Fe

метал	а, мкВ	в 10^3 , мкВ	с 10^6 , мкВ	E_0^{100} , мВ
мідь	+13,403	-13,73	-86	+1,12...1,16
срібло	+13,624	-13,22	-86	+1,09...1,21

Додатній знак перед значенням термо-е.р.с. означає, що струм у контурі протікає від металу (мідь, срібло) до заліза.

В табл. 9.2 приведемо фізичні властивості для міді, срібла, заліза і ніхрома – основних матеріалів вузла термо-електровимірної схеми приладу.

Значення питомого опору металів і сплаву ρ при 20°C . Значення температурного коефіцієнту питомого електричного опору металів і сплаву α_{ρ} в інтервалі температур від 0°C до 100°C . Значення термо-е.р.с. E_{0-100} термоелектродів металів в парі із хімічно чистою платиною при температурі гарячого спаю 100°C , а холодного 0°C . При знаку "+" перед значенням термо-е.р.с. слід розуміти, що даний термоелектрод у парі із платиною є додатній, тобто в спаю, який знаходиться при 0°C ,

струм протікає від металу до платини. Загально прийнято в якості електрода порівняння використовувати платину через те, що вона має постійні термоелектричні властивості, стійка при високих температурах і порівняно легко одержується в чистому вигляді. Значення коефіцієнта теплопровідності λ і питомої теплоємності c для міді і срібла приведені при 0°C і 100°C , а для заліза - відповідно при 20°C і 100°C .

Таблиця 9.2

Фізичні властивості для Cu, Ag, Fe і ніхрома

Метал або сплав	ρ , Ом·мм ² /м	α_p , °C ⁻¹	E_{0-100} , мВ	λ , Вт/м·К	C , КДж/кг·К
Мідь	0,0175	0,0039	+0,75	$\frac{395,4}{392,0}$	$\frac{0,343}{0,396}$
Срібло	0,0160	0,0040	+0,72	$\frac{418,7}{416,4}$	$\frac{0,233}{0,238}$
Залізо	0,0980	0,0060	+1,87	$\frac{73,3}{67,5}$	$\frac{0,440}{0,486}$
Ніхром	1,0-1,1	0,0001-0,0002	-	-	-

Матеріал наконечників для робочих вимірних електродів (срібло) вибраний із такого металу, щоб електричні, термоелектричні і теплові характеристики були якомога близькими (табл. 9.1. і 9.2), а в процесі багаторазового нагрівання і охолодження окислювався значно менше, ніж мідь, наприклад, срібло, вольфрам, нікель, і тому наконечники не потребували частого зачищення їх поверхонь перед вимірюванням термо-е.р.с. в парі із залізовуглецевими зразками досліджень.

Найбільш поширеними термоелектродними матеріалами, окрім платини і платинородію, є хромель Т, який являв собою жароміцний немагнітний сплав на нікелевій основі (89,0% Ni + 9,8% Cr + 1,0% Fe + 0,2% Mn) і алюмель-магнітний сплав теж на нікелевій основі (94,0% Ni + 2,0% Al + 2,5% Mn + 1,0% Si + 0,5% домішки). В парі електроди, виготовлені із хромелю і алюмелю складатимуть хромель-алюмелевий термоелектричний перетворювач (ТХА). Додатнім термоелектродом є хромель, а від'ємним - алюмель (притягується магнітом). Термо-е.р.с. перетворювачів ТХА достатньо велика і лінійно залежить від температури. Порівняно з термоелектричними перетворю-

вачами із неблагородних металів або сплавів ТХА найбільш стійкі в окисному і руйнуються у відновлюючому середовищі. Недоліком ТХА є їх чутливість до механічних деформацій, які виникають внаслідок холодної обробки, що зумовлює нестабільність перетворювачів. Тому для прецизійних вимірювань за допомогою ТХА рекомендується проводити відпал гілок термопар, оскільки в такий спосіб можна зняти механічні деформації, які могли виникнути при виготовленні дроту, а крім того, ретельно відградуювати їх у потрібному діапазоні температур. До переваг ТХА можна віднести найбільший діапазон робочих температур від -200 до 1000°C. Температурна залежність термо-е.р.с. для хромелю та алюмелю приведено в табл. 9.3.

Таблиця 9.3

Термоелектрична характеристика гілок ТХА

Хромель		Алюмель	
t, °C:	α , мкВ/°C	t, °C	α , мкВ/°C
50	23,9	50	-17,0
100	24,1	100	-16,5
150	24,2	150	-16,2
200	24,1	200	-16,4

Для виготовлення термопар ТХА використовують дріт діаметром 0,1... 5,0 мм. Робочий кінець (корольок) перетворювачів одержують скручуванням та електродуговим або газовим зварюванням в інертному середовищі.

Матеріалом для нагрівання робочих вимірних електродів вибрано ніхром (80,0% Ni, 20,0% Cr), який витримує нагрів до 1000°C без руйнування.

9.3.5. Калібровка приладу та його апробація

Прилад для проведення експрес-аналізу вмісту вуглецю в сталях і чавунах був застосований в ливарному цеху Здолбунівського ремонтно-механічного заводу, де використовувався для контролю технологічного процесу та якості випускаємої продукції. Попередньо була проведена його калібровка на еталонних зразках, одержаних із однорідної шихти але із різним вмістом вуглецю. Використовуючи оптичний спектральний і хімічний аналізи було визначено вміст вуглецю в еталонних зразках. Одержані результати досліджень і вимірювань термо-е.р.с. в залежності від вмісту вуглецю представлені на рис. 9.9.



Використовуючи каліброчну характеристику приладу

по шкалі приладу безпосередньо береться відлік вмісту вуглецю (від 0,1% до 3,6%) у відливках із сталі або чавуну в процентах. Надійність використання термоелектричного пристрою випробовувалась на зразках із невідомим вмістом легуючого елементу (вуглецю) із послідуною перевіркою за допомогою інших методів аналізу. В межах точності методів одержали підтвердження поставленої мети.

Слід відмітити, що пристрій має високу точність контролю продукції при незначних затратах часу, що визначається підготовкою виробу до вимірювань та відліком концентрації вуглецю, а обслуговування не потребує особливої підготовки, тому запропонований безруйнівний метод контролю вмісту вуглецю у досліджуваних зразках вигідно відрізняється від відомих і широко використовуваних.

9.3.6. Основні конструкційні і технічні характеристики приладу

На рис. 9.10. приведено зовнішній вигляд приладу для визначення вмісту вуглецю в сталях і чавунах методом термо-е.р.с.

Вимірні мідні робочі електроди із срібними наконечниками пустотілі. Всередину їх вмонтовано нагрівники із ніхромового дроту. Вільний об'єм електродів заповнено термостатуючою рідиною, наприклад, трансформаторним маслом. Використання однобічно розміщених електродів з фіксованою відстанню між ними (65 мм), забезпечує вимірювання термо-е.р.с. на зачищеній поверхні досліджуваних зразків в ідентичних умовах, незалежно від їх форми і геометричних розмірів в певних межах. Обидва термозонда електро-і теплоізолювані від металевої арматури приладу і здатні переміщатись у вертикальному напрямку на 50 мм - верхнє обмеження за товщиною зразків, які можуть мати довільні інші геометричні розміри в горизонтальній площині. Для надійного контакту із електродами досліджуваний зразок має мати зачищену плоску поверхню за розміром не меншу за 20 x 120 мм.

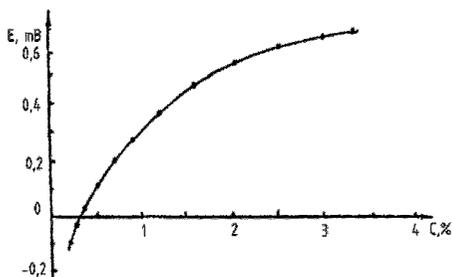


Рис. 9.9. Каліброчна характеристика приладу

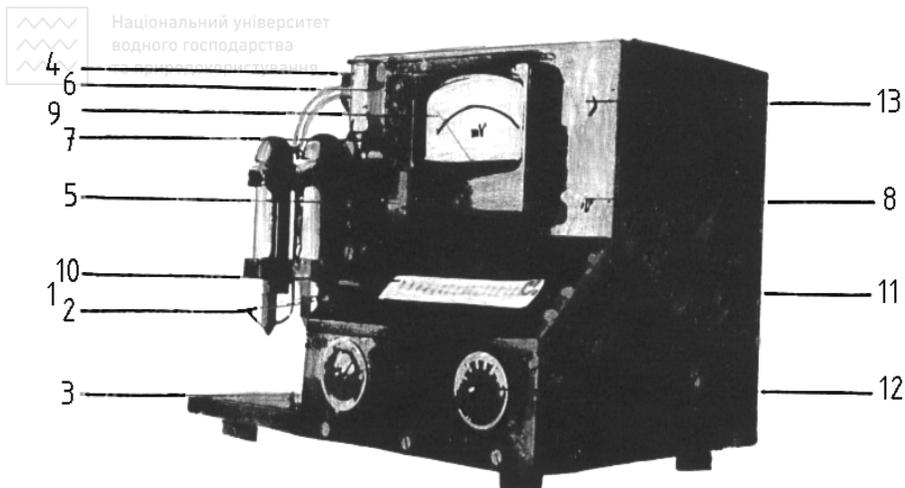


Рис. 9.10. Зовнішній вигляд приладу для визначення вмісту вуглецю в сталях і чавунах:

1 та 2 - термоелектроди; 3 - робоче місце для зразка; 4 - реверсійний механізм; 5 - вмикач електроживлення; 6 - контрольна лампочка; 7 - запобіжник; 8 - перемикач контролю температур; 9 - прилад контролю виходу приладу на робочий режим; 10 - шкала вимірювального приладу; 11 - коректор нуля; 12 - перемикач чутливості; 13 - перемикач полярності термо-е.р.с. (0,1...0,6 і 0,6...3,6 %C)

Встановлення заданої температури на кожному термоелектроді здійснюється за допомогою автономних тиристорних терморегуляторів і підтримується рівним $T_1 = 40^\circ\text{C}$ і $T_2 = 90^\circ\text{C}$ (температура холодного і гарячого робочих електродів відповідно), яка реєструється за допомогою хромель-алюмелевих термопар із використанням мілівольтметра типу М-265М, холодні кінці яких термостатовані.

Термо-е.р.с., яка виникає на контактах між електродами і зразком, вимірюється за допомогою мікроамперметра типу М-95 (шкала на 0,1 мкА) через одну хвилину після дотикання зразка із термозондами, в той час як на проведення хімічного аналізу потрібно затратити порядку двох годин.

Живлення приладу - від електромережі змінної напруги 220В. Габариті приладу: 370 x 310 x 270 мм. Маса приладу - 20 кг.



9.4. Области застосування методу термо-е.р.с.

Вище було розглянуто одну із областей ефективного застосування методу термо-е.р.с. - визначення вмісту вуглецю в сталях і чавунах та виробих із них а також теорія і практика термоелектричної термометрії.

Існує кореляція між структурним станом (фазовий склад, величина зерен, твердість), напругами у металі і термо-е.р.с. Термоелектричним методом можуть бути виявлені зони підвищеного вмісту вуглецю, кремнію, міді та ін. елементів в залежності від складу сплаву і умов кристалізації. Вимірювання контактної термо-е.р.с. можуть бути використані для контролю структури і вмісту легуючих елементів, якості хіміко-термічної обробки, мікроскопічного аналізу структури, дефектоскопії (структуроскопія).

Термоелектричний метод є перспективним для масового неруйнівного контролю якості матеріалів і виробів, досить простим і експресним методом при сортуванні заготовок за марками матеріалу, при визначенні товщини поверхневих шарів виробів, вмісту аустеніту в сталевих деталях довільної форми та ін. Він дозволяє виявити як недогрів, так і перегрів при нагріванні під загартування деталей із заевтектонічних сталей. Отже, дозволяє не просто констатувати брак, а на основі поточних вимірювань величини термо-е.р.с., виконаних безпосередньо після обробки, забезпечити коректування технологічного процесу.

9.5. Питання самоконтролю

1. Области застосування методу термо-е.р.с.
2. Переваги методу термо-е.р.с. для визначення вмісту вуглецю в сталях і чавунах у порівнянні із відомими.
3. Суть явищ Пельтьє, Томсона і Зеебека. Записати формули теплот ефектів і пояснити.
4. Чому явище Томсона є своєрідним ефектом Пельтьє? Яка відмінність між явищами Томсона і Пельтьє та Джоуля-Ленца?
5. Застосування першого і другого законів термодинаміки для визначення співвідношень між коефіцієнтами Пельтьє, Томсона і Зеебека.
6. Закони Магнуса - проміжних температур і проміжних металів та їх практичне застосування.



7. Термоелектричний термометр (термопара) та його схеми. Фізичні основи принципу дії. Переваги використання термопари відносно термометра.

8. Пояснити принципову схему приладу експрес-методу термо-е.р.с. для неруйнівного визначення вмісту вуглецю в сталях та чавунах.

9. Обґрунтування вибору матеріалів для виготовлення робочих електродів, наконечників, термопар і нагрівних елементів.

10. Електрична схема регулятора температур та механічна частина приладу.

11. Калібровка приладу та його апробація, основні конструкційні і технічні характеристики його.

Література

1. Блюменауэр Х. и др. Испытание материалов. Справочник. -М.: Металлургия, 1979.-448с.

2. Коренман И.М. Методы количественного химического анализа. -М.: Химия, 1989. -128с.

3. Газоанализатор типа ГОУ-1. Описание и правила пользования. -Клин: Лаборприбор,1979. -8с.

4.Клюс І.П., Скрипник І.Г., Голонжко В.М. Розробка і апробація експрес-методу та прилад для визначення вмісту вуглецю в сталях, чавунах та виробках із них. Регіональна спеціалізована виставка (каталог учасників) "Енергозберігаюча техніка, технології, пристрої". - Рівне: РДЦНТЕІ, 1999. -25с.

5. Клюс І.П., Скрипник І.Г. , Голонжко В.М. Експрес-метод та прилад для визначення вмісту вуглецю в сталях, чавунах та виробках із них. Інформаційний листок № 42-99.Рівненський ЦНТЕІ, 1999.

6. Калашников С.Г. Электричество. -М. :Наука, 1970.-666с.

7. Вейнберг Ф. Приборы и методы физического металловедения. -М. :Мир, 1973. -427с.

8. Преображенский В.П. Теплотехнические измерения и приборы. -М. Энергия, 1978. -704с.

9. Глазов В.М. и др. Методы исследования термоэлектрических свойств полупроводников. -М. :Атомиздат, 1969. -173с.

10. Рудницкий А.А. Термоэлектрические свойства благородных



11. Прохоренко В.Я., Паздрій Г.П. Фізичні властивості металів. - Львів: ЛДУ, 1976. -93с.

12. Гапчин Б.М., Дудчак Я.Й., Френчко В.С. Молекулярна Фізика.- Львів: Світ, 1990.-240с.

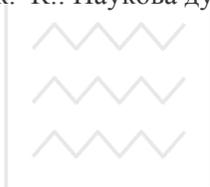
13. Белокур И.П., Коваленко В.А. Дефектоскопия материалов и изделий. -К.: Техніка,1989. –192с.

14. Нечаев Е.А. и др. Об оперативном контроле состава металла методом термо-е.д.с. Приборы и системы управления, №3,1975.

15. Мельниченко Н.А. Тиристорный терморегулятор. ПТЭ, №5,1979.

16. Енохович А.С. Справочник по физике. -М.: Просвещение, 1978.-415с.

17. Геращенко О.А. и др. Температурные измерения. Справочник.-К.: Наукова думка, 1989. –704с.





10. МЕТОД РЕНТГЕНОГРАФІЧНОГО ДОСЛІДЖЕННЯ ФАЗОВОГО СКЛАДУ СИРОВИНИ ТА МАТЕРІАЛІВ

10.1. Структура кристалічних речовин, дифракція рентгенівських променів та суть методу рентгено- графії

В кристалічній речовині просторове розташування атомів і молекул періодичне тобто закономірне. На відомих відстанях і в певних напрямках знаходяться однакові атоми, іони, молекули, тобто є характерним ближній і дальній порядок. Просторову ґратку можна уявити собі як таку, що складається із нескінченно великого числа однакових паралелепіпедів, які називаються елементарними комірками. Форму і розмір елементарної комірки характеризують шістьма постійними: довжинами ребер a , b і c (період ґратки або осьові одиниці) і кутів між ними α , β і γ , які в залежності від їх значень поділяються на сім типів сингоній. В просторовій ґратці через окремі групи атомів можна провести велику кількість паралельних площин. Сукупність паралельних атомних площин називають сімейством атомних площин, а відстань між ними міжплощинною відстанню d . Кількість атомів, які входять в ту чи іншу площину різна і тим більша, чим менша міжплощинна відстань.

Проходження рентгенівського випромінювання крізь кристалічну речовину супроводжується відхиленням його від початкового напрямку. Це явище називається дифракцією рентгенівського випромінювання.

Російський фізик Вульф Г.В. і англійські фізики батько і син Бреґги майже одночасно дали пояснення відхилення рентгенівського випромінювання при проходженні його крізь кристалічну речовину. Вони показали, що розсіювання його атомами можна розглядати як відбивання рентгенівського випромінювання від паралельних атомних площин кристалу. Трьохмірну ґратку можна уявити як таку, що складається із паралельних площин, від яких відбувається відбивання рентгенівських променів (рис. 10.1).

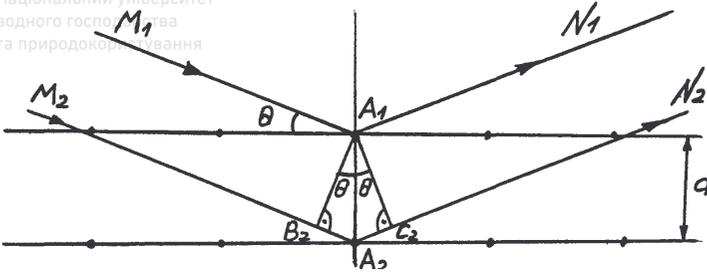


Рис. 10.1. До виводу рівняння Вульфа-Брегга

З рис. 10.1 видно, що промінь $M_1 A_1 N_1$ проходить відстань на $B_2 A_2 + A_2 C_2$ меншу, ніж промінь $M_2 A_2 N_2$. Оскільки $B_2 A_2 = A_2 C_2 = d \sin \theta$, то для виникнення дифракційного ефекту необхідно, щоб:

$$2 d \sin \theta = n \lambda \quad (10.1)$$

де n - порядок відбивання променів, ціле число 1, 2, 3 ...; λ - довжина хвилі рентгенівського променя; d - відстань між площинами; θ - кут між напрямком пучка рентгенівських променів та площини, яка відбиває промені.

Одержане рівняння Вульфа-Брегга є основним розрахунковим рівнянням рентгеноспектрального, рентгеноструктурного та рентгенофазового аналізів.

Відбитий пучок рентгенівських променів, який може бути зареєстрований, виникає лише в тому випадку, якщо буде виконуватись вказана рівність (10.1). Промені відбиті в усіх інших напрямках і під іншими кутами, які не задовольняють рівнянню Вульфа-Брегга, взаємно гасяться.

Для кожної лінії на рентгенограмі (дебасграмі або дифрактограмі) можна визначити відношення міжплощинної відстані відбиваючої серії сіток до порядку відбивання:

$$\frac{d}{n} = \frac{\lambda}{2 \sin \theta} \quad (10.2)$$

Сукупність значень d/n для всіх ліній та їх відносна інтенсивність є кінцевим результатом, який одержується безпосередньо з рентгенограми.



10.2. Застосування методу рентгенографії

Рентгенографічні методи аналізу використовуються для вивчення структури, складу і властивостей різних матеріалів в тому числі і будівельних. Методи є об'єктивні, універсальні, а швидкість, точність і можливість вирішувати різноманітні задачі недоступні для інших методів досліджень надали їм широке поширення.

За допомогою рентгенографічного аналізу досліджують: якісний і кількісний мінералогічний і фазовий склад матеріалів (рентгенфазовий аналіз), тонку структуру кристалічних речовин - форму, розмір і тип елементарної комірки, симетрію кристалу, координати атомів у просторі (рентгеноструктурний аналіз), ступінь досконалості кристалів і наявність в них зональних напруг, розмір мозаїчних блоків в монокристалах, тип твердих розчинів, ступінь їх упорядкованості і границі розчинення, розмір і орієнтацію частинок в дисперсних системах, текстуру речовин і стан поверхневих шарів різних матеріалів, густину, коефіцієнт термічного розширення, товщину листових матеріалів і покриттів, внутрішні мікродфекти у виробках (дефектоскопія), поведінку речовин при низьких та високих температурах і тиску тощо.

10.3. Якісний рентгенфазовий аналіз

Задача якісного рентгенфазового аналізу (ЯРА) полягав у визначенні, тобто ідентифікації кристалічних фаз мінералів, які містяться в досліджуваному матеріалі.

Аналіз заснований на тому, що кожна індивідуальна кристалічна сполука дає свою специфічну або індивідуальну рентгенограму з певним набором ліній (дифракційних максимумів) та їх інтенсивністю. Такі дані приведені в довідниковій літературі або окремих публікаціях.

Суть ЯРА зводиться до співставлення експериментально визначених значень міжплощинних відстаней d/n і відносних інтенсивності ліній I/I_0 із еталонними рентгенограмами. Якщо на одержаній при досліджуванні зразка рентгенограмі присутні дифракційні максимуми (рефлекси або лінії) із значеннями d/n і I/I_0 , характерними для визначеної сполуки, то це означає, що вона присутня в досліджуваному матеріалі. Аналіз значно полегшується, коли відомо наближений хімічний або мінералогічний склад речовини.



починається із знаходження кутів θ , а далі відповідних їм величин міжплощинних відстаней d/n , а також відносних інтенсивностей ліній I/I_0 .

Значенням d/n вираховують із точністю $\pm 0,01\text{Å}$ для кутів $\theta < 60^\circ$ і $\pm 0,001\text{Å}$ для $\theta > 60^\circ$. Відносна інтенсивність ліній I/I_0 оцінюється якісно або здебільше кількісно, наприклад, за десяти- або стобальною шкалою. Одержані результати зводяться в таблицю.

Для аналізу вибирають найбільш інтенсивну лінію на рентгенограмі досліджуваного матеріалу, а при наявності кількох таких ліній із однаковою інтенсивністю беруть лінію із найменшим значенням d/n . За довідниковими даними еталонних речовин відбирають сполуку, яка має на рентгенівській характеристиці інтенсивну лінію із аналогічним значенням d/n . Потім вибирають на рентгенограмі досліджуваної речовини ще 2 - 3 інтенсивні лінії і у випадку їх співпадіння з однією із еталонних рентгенограм співставляють всі решта ліній. Якщо всі лінії еталонної рентгенограми відповідають певним лініям рентгенограми досліджуваного матеріалу, тоді першу сполуку (фазу) можна рахувати знайденою або ідентифікованою. Із залишившихся на рентгенограмі ліній знову вибирають найбільш інтенсивну і всю операцію ідентифікації повторюють. Аналіз продовжується до тих пір, доки всі лінії рентгенограми досліджуваного матеріалу не будуть віднесені до певних сполук, які вже визначатимуть фазовий склад даного досліджуваного матеріалу.

При проведенні ідентифікації фаз потрібно враховувати ряд обставин, що впливають на вірність і точність визначення складу багатофазової суміші досліджуваного матеріалу, а саме:

а) При порівнянні величин d/n на одержаній і еталонній рентгенограмах потрібно мати на увазі, що їх значення в певних межах можуть дещо відрізнятись один від одного. Це пояснюється тим, що можливі не тільки похибки самого аналізу але і тим, що в довідниковій літературі наводяться дані, як правило, для чистих речовин, а в багатофазних сумішах можливе утворення твердих розчинів, що пов'язано із зміною величин міжплощинних відстаней. При відсутності помітної розчинності із достатньою для практики точністю можна прийняти, що допустимі відхилення величин міжплощинних відстаней на рентгенограмі досліджуваної суміші складають $\pm 1\%$ від величини d/n на еталонній рентгенограмі.



б) Ідентифікація фаз рахується надійною, якщо на рентгенограмі досліджуваного матеріалу спостерігається в крайньому разі 3-5 найбільш інтенсивних ліній даної сполуки, проте в ряду випадків і цього може виявитись недостатнім.

в). Кожну фазу можна якісно ідентифікувати даним методом рентгенівського аналізу тільки при її певному мінімальному вмісту у досліджуваній суміші. Ця мінімальна кількість речовини називається чутливістю методу. Чутливість залежить від природи досліджуваної речовини і від складу суміші, в якій вона знаходиться, а також від умов зйомки дифрактограми. Використовуючи метод сучасної дифрактометрії і при вірному виборі режиму зйомки можна істотно підвищити чутливість та забезпечити ідентифікацію деяких мінералів в кількості всього 2...3%.

г). При порівнянні інтенсивності дифракційних максимумів досліджуваної і еталонної рентгенограм слід враховувати, що абсолютні величини, співвідношення інтенсивності і характер піків можуть істотно змінюватись в залежності від складу суміші, розміру кристалів, умов зйомки тощо.

Наприклад, при співпаданні ліній двох фаз їх інтенсивності будуть сумуватись і одержане значення інтенсивності при даній величині d/n фактично нічому відповідати не буде; при невеликому вмісту тої або іншої фази і її слабкі лінії взагалі можуть бути відсутні на рентгенограмі. Проте, хоча сукупність ряду неблагонадійних факторів і може викликати зміну у співвідношенні інтенсивності ліній, в загальному випадку, як правило, співвідношення інтенсивності визначеної фази на рентгенограмі досліджуваної суміші і на еталонній рентгенограмі повинні відповідати одне одному.

Розглянемо приклад ЯРА цементної сировинної суміші. Зйомка проводилась на дифрактометрії типу ДРОН-1,5. Одержана рентгенограма приведена на рис. 10.2, а в табл. 10.1 приведені результати розшифровки рентгенограми тобто визначення кутів θ , значень міжплщинних відстаней d/n і відносних інтенсивності ліній I/I_0 за столбальною шкалою.

Найбільш інтенсивним на рентгенограмі є пік із $d/n = 3,04\text{\AA}$. Відомо, що досліджуваний матеріал належить до цементної сировинної суміші. Тому відбираємо еталонні рентгенограми мінералів, які зустрічаються в таких сумішах із максимальною інтенсивністю лінії із вказаним значенням $d/n = 3,04\text{\AA}$ (враховуючи можливе розходження в

значення величини d/n в межах $\pm 1\%$). До таких мінералів, зокрема, відноситься $CaCO_3$ із найбільш інтенсивною лінією $d/n = 3,035\text{\AA}$.

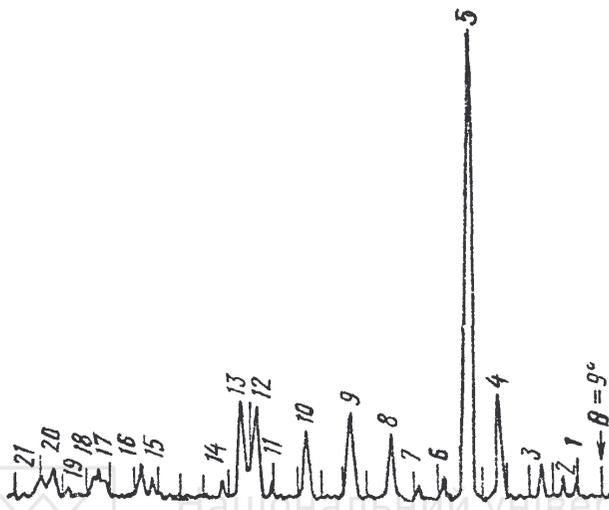


Рис. 10.2. Рентгенограма цементної сировинної суміші:
 цифри відповідають відповідним номерам ліній (табл. 10.1)

Таблиця 10.1

№ ліній	Кут, θ	$\frac{d}{n}$, \AA	$\frac{I}{I_0}$	Фаза що ідентифікується (в дужках – інтенсивності на еталонних рентгенограмах)		
				5	6	7
1	10°00'	4,44	1			Галуазит (с)
2	10°27'	4,25	3		Кварц (с)	
3	10°33'	3,85	10	Кальцит (ср. с)		
4	13°10'	3,35	20		Кварц (с)	
5	14°42'	3,04	100	Кальцит (о. о. с.)		
6	15°45'	2,84	2	Кальцит (о. сл.)		
7	16°42'	2,68	1			Галуазит (сл.)
8	18°00'	2,49	12	Кальцит (ср.)		
9	19°48'	2,28	18	Кальцит (с.)	Кварц (ср.)	
10	21°39'	2,09	14	Кальцит (с.)		
11	23°00'	1,97	1		Кварц (сл.)	
12	23°51'	1,93	18	Кальцит (с.)		Галуазит (сл.)

1	2	3	4	5	6	7
13	24°18'	1,87	18	Кальцит (с.)		
14	25°09'	1,81	2		Кварц (с.)	
15	28°27'	1,62	3	Кальцит (о. сл.)		
16	28°48'	1,60	5,5	Кальцит (ср.)		
17	30°30'	1,52	5	Кальцит (ср.)		
18	30°45'	1,51	4,5			Галуазит (о.с.)
19	31°42'	1,47	1		Кварц (сл.)	
20	32°25'	1,44	5	Кальцит (сл.)		
21	32°54'	1,42	4	Кальцит (о. о. сл.)		

Співставляючи решта ліній кальциту еталонної рентгенограми із лініями на одержаній рентгенограмі із врахуванням їх відносних інтенсивності показує на їх повне співпадіння. Звідси можна зробити висновок, що однією із фаз суміші є кальцит. Виключаємо його лінії із загального набору ліній на одержаній рентгенограмі. Із ліній, які залишились вибираємо найбільш інтенсивну з $d/n = 3,35\text{Å}$, проводимо аналогічну операцію і знаходимо, що вона належить кварцу, оскільки інші лінії цієї сполуки на одержаній і еталонній рентгенограмах добре співпадають. Лінії, що залишились із відносно невеликою інтенсивністю характерні глинистому мінералу галуазиту.

Таким чином аналізуєма сировинна суміш містить CaCO_3 , SiO_2 і глину, причому порівняння інтенсивності зазначених фаз дозволяє зробити висновок про переважний вміст у сировинній суміші CaCO_3 . На основі одержаних результатів можна стверджувати, що досліджували зразок сировинної суміші портландцементу.

10.4. Питання самоконтролю

1. Дати визначення структури речовин в кристалічному стані та їх характеристика.
2. Вивести рівняння Вульфа-Брегга для дифракції рентгенівських променів і пояснити.
3. Яке застосування методу рентгенографії?
4. Суть методу рентгенфазового аналізу та його використання.



Література

1. Ковба Л.М., Трунов В.К. Рентгенфазовий аналіз. -М.: МГУ, 1976.-232 с.
2. Горшков В.Б , Тимашев В.В., Савельев В.Г. Методы физико-химического анализа вяжущих веществ М.: Высш. шк. ,1981.-335 с.
3. Хмельницкий Р.А. Современные методы исследования агрономических объектов. -М.: Высш. шк. ,1991.-256 с.
4. Гинье А. Рентгенография кристаллов. -М.: Физ. мат. лит., 1961.-604с.
5. Михеев В.И. Рентгенометрический определитель минералов. - М.: Науч.-техн. изд-во л-ры по геологии и охране недр, 1957.-868 с.
6. Михеев В.И., Сальдау Э.П. Рентгенометрический определитель минералов.-Л.: "Недра",1965.-363 с.





11. ОПТИЧНА СПЕКТРОСКОПІЯ

За допомогою спектроскопії вивчається якісний та кількісний склад електромагнітного випромінювання, поглинутого, емісійного, розсіяного або відбитого речовиною. Електромагнітне випромінювання, розкладене по довжині хвиль або по енергії, утворює спектр. За областями електромагнітного випромінювання спектроскопію розділяють на основні види:

- резонансна γ – спектроскопія, $\lambda = 10^{-10} \dots 10^{-11}$ м,
- рентгенівська спектроскопія, $\lambda = 10^{-8} \dots 10^{-10}$ м,
- оптична спектроскопія, $\lambda = 10^{-3} \dots 10^{-8}$ м,
- радіоспектроскопія (до неї включається мікрохвильова, електронного парамагнітного резонансу та ядерного магнітного резонансу), $\lambda = 10^{-4} \dots 10^{-2}$ м.

Методи спектроскопії дозволяють визначати якісний і кількісний склад речовини, її будову, властивості та інші параметри в широких межах температур і тисків, в різних агрегатних станах, при низьких та великих концентраціях. В подальшому розглянемо лише оптичну спектроскопію як таку, що знайшла найбільшого застосування. За вивчаємими об'єктами оптична спектроскопія розділяється на атомну та молекулярну. Методами атомної спектроскопії визначаються елементи, із яких складається речовина, а в молекулярній спектроскопії - як ці елементи сполучені між собою в молекулу. Спектральний аналіз дає змогу визначати не тільки якісний, але і кількісний вміст окремих елементів в досліджуваній речовині, тому що інтенсивність спектральних ліній пропорційна концентрації відповідних елементів. Для спектрального аналізу характерна висока чутливість ($10^{-3} \dots 10^{-5}$ %), можливість одночасно визначати значну кількість елементів при дослідженні малої кількості речовини і достатня швидкість проведення досліджень.

Одним із вирішальних факторів, що сприяє вдосконаленню технології виробництва мінеральних і органічних (полімерних) в'язучих, а також підвищенню експлуатаційних властивостей виробів на їх основі, є зниження кількості шкідливих домішок, які містяться у сировинних компонентах. Так, домішки сторонніх сполук, що містяться у вихідній цементній сировині в кількості від 0,001 до 0,1 % істотно впливають на процеси клінкероутворення та фізико-технічні властивості бетонів. У виробництві органічних в'язучих домішкові сполуки,



які входять у склад мономерів в кількості $10^{-2} \dots 10^{-4}$ % вирішально впливають як на процеси полімеризації, так і на властивості полімерних матеріалів.

В силу своєї високої роздільної здатності різні методи спектрального аналізу все більше впроваджуються в практику визначення хімічного складу речовин і дослідження їх будови.

11.1. Атомна спектроскопія

В атомній спектроскопії використовують емісійний спектральний аналіз, фотометрію полум'я і атомно-абсорбційний спектральний аналіз.

11.1.1. Емісійний спектральний аналіз

Під емісійним або атомним спектральним аналізом розуміють метод дослідження елементного складу речовини за спектрами випромінювання його атомів. Атоми і молекули досліджуваної речовини можуть збуджуватись в електричній дузі або іскровим розрядом. Висока температура в джерелах світла приводить до розпаду молекул більшості речовин на атоми. Тому емісійний метод, як правило, є атомним аналізом. Випромінювання атомів всіх елементів, що містяться у пробі, розкладається в спектр за допомогою призми або дифракційної ґратки спектрального приладу і реєструється на фотографічній пластинці або фотоелектричним пристроєм. За окремими лініями в спектрі можна ідентифікувати елементи, які містяться у досліджуваній речовині (якісний спектральний аналіз), а за відносними інтенсивностями спектральних ліній визначати концентрацію елемента у досліджуваному зразку (кількісний аналіз). Слід зауважити, що на інтенсивність спектральних ліній при випаровуванні проби в джерелі світла, окрім концентрації елемента в досліджуваному зразку, впливають багато факторів: температура дугового розряду, швидкість випаровування сполук із розплавів в кратері електроду, хімічні реакції, що протікають в розплаві і в газовій хмаринці дуги, степінь дисоціації молекул і степінь іонізації атомів елементів, умови введення і виходу молекул, атомів і іонів із дугового розряду та ін.

На рис. 11.1 приведена оптична схема спектрографа типу ИСП-30. Світло від джерела випромінювання 1 проходить через трьохлінзовий освітлювач, який складається із конденсорів 2, 3 і 4, ступеневий послаблювач 5, щілину 6 і попадає на дзеркальний коліматорний об'єктив 7, який відхиляє падаючі на нього промені на кут $2^{\circ}17'$. Паралеле-

льний пучок, який поширюється від дзеркального об'єктива, попадає на призму 8, яка розкладає його в спектр. Кварцевий об'єktiv 9 збирає промені у своїй фокальній площині. Дзеркало 10 повертає пучок світла на кут $48^{\circ}11'$. Площина емульсії фотопластинки співпадає із площиною спектру 10 і 11. Прилад дозволяє фотографувати емісійні спектри в області довжин хвиль від 200 до 600нм.

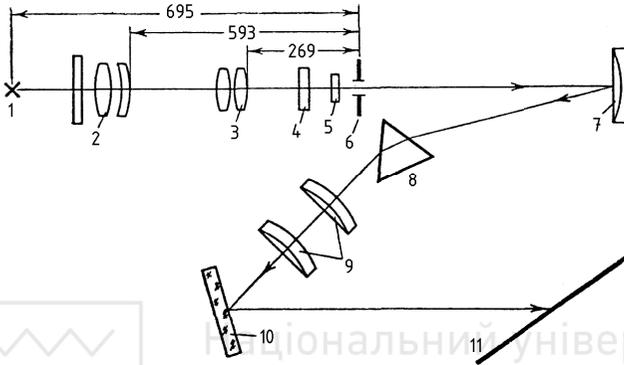


Рис. 11.1. Оптична схема спектрографа ИСП-30:

1-джерело світла; 2,3,4-конденсорні лінзи; 5-ступеневий послаблювач; 6-вхідна щілина; 7-дзеркальний об'єktiv; 8-кварцева призма; 9-кварцевий об'єktiv; 10-дзеркало; 11-фотопластинка

До оптичних спектрографів із середньою роздільною здатністю також відносяться ИСП-28, ИСП-22 та ін. Більші можливості дає використання спектрографа із дифракційною ґраткою, що дозволяє збільшити дисперсію у всьому інтервалі довжин хвиль. Наприклад, спектрограф ДФС-8 із плоскою дифракційною ґраткою призначений для фотографування спектру від 200 до 1000нм. Цей прилад як і ДФС-13 дозволяє найбільш повно визначити склад речовин і вміст домішок, які на спектрографах із середньою дисперсією виявити не вдається.

Для розшифровки спектрограм використовують спектропроектори, вимірювальні мікроскопи, мікрофотометри із спеціальним пристроєм для вимірювання інтенсивності спектральних ліній при кількісному аналізі. При якісному аналізі визначають довжини хвиль виявлених спектральних ліній і порівнюють їх з атласами спектрів і таблицями спектральних ліній, які містять відповідно зображення спектрів елементів із зазначенням довжин хвиль спектральних ліній і довжини хвиль ліній спектрів різних елементів. Спектрограму розшифровують, порівнюючи спектр досліджуваної речовини із найбільш багатокон-

понтентним спектром - спектром заліза, фотографуємим поруч із спектром аналізуємої речовини. При визначенні домішок у будь-якій речовині її спектр розглядають із спектром основи і виявляють лінії, що відсутні в останньому.

Розглянуті прилади призначені для якісного і кількісного емісійного спектрального аналізу мінералів, металів, сплавів, зокрема сталей різних марок на вміст хрому, марганцю, кремнію, молібдену та інших елементів. Об'єкти досліджень можуть знаходитись в твердому або рідкому стані (у розчині), а аналіз має чутливість $10^{-5} \dots 10^{-7} \%$.

Слід зауважити, що атомний спектральний аналіз не дає інформацію про молекулярний склад речовини і про стан іонів у розчині.

11.1.2. Фотометрія полум'я

Полум'я-фотометричний метод аналізу, або "фотометрія полум'я" відноситься до одного із видів емісійного спектрального аналізу. Метод заснований на вимірюванні фотоелектричним способом інтенсивності випромінювання атомів елементів, які збуджуються у полум'ї. Принципова схема полум'я-фотометричного аналізатора типу ФПЛ-1 приведена на рис. 11.2.

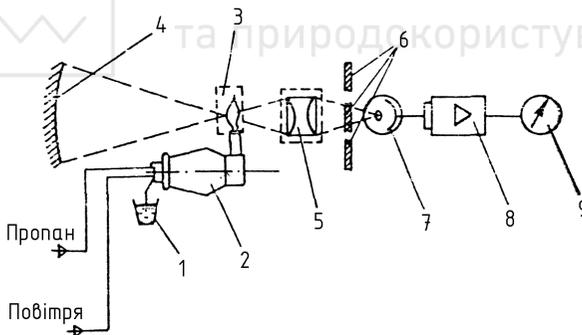


Рис. 11.2. Схема полум'я-фотометричного аналізатора:

1-аналізуєма проба; 2-змішувач; 3-пальник; 4-відбивач; 5-конденсор; 6-інтерференційні світлофільтри; 7-фотоелемент; 8-підсилювач струму; 9-регістратор (гальванометр або самописець)

Суть методу полягає у наступному: аналізуємий розчин 1 за допомогою стислого повітря і спеціального пристрою розпорошується та у вигляді аерозолі подається у полум'я пальника 3. В залежності від складу пальної суміші температура полум'я може підтримуватись від 1800 до 3100⁰С. При цьому відбувається термічна дисоціація молекул



на вільні атоми, останні збуджуються і випромінюють світло. Виникає у полум'ї випромінювання певного елемента виділяється за допомогою світлофільтрів або монохроматора 6 і попадає на фотоелемент або фотоелектричний помножувач 7, який перетворює світлову енергію в електричну. Одержаний струм вимірюється чутливим гальванометром або реєструючим самописцем 9. Величина фотоструму при певних умовах пропорційна інтенсивності випромінювання визначеного елемента, а, відповідно, і концентрації елемента у розчині. Таким чином, відлік по шкалі гальванометра або самописця дає відомості про вміст елемента у розчині. Для проведення кількісного аналізу будують градуирований графік, використовуючи еталонні розчини. Метод фотометрії полум'я використовують, головним чином, для визначення лужних і лужноземельних металів літію, натрію, калію, рубідію, цезію, магнію, кальцію, стронцію, барію із чутливістю від 0,01 до 5,0 мкг/мл елемента у розчині. Вона залежить від багатьох факторів: від використовуваної апаратури, хімічного складу проби, характеристики полум'я та ін. Метод дозволяє визначити ряд елементів з точністю 2...4%.

11.1.3. Атомно-абсорбційний спектральний аналіз

В основу атомно-абсорбційного аналізу покладено вимірювання селективного поглинання випромінювання резонансних ліній атомами визначеного елемента. На рис. 11.3 приведено принципову схему та основні елементи однопроменевого атомно-абсорбційного спектрофотометра.

Для спостереження поглинання світла атомами елемента досліджуваній розчин 10 у вигляді аерозолі вводять у полум'я 4, через яке проходить випромінювання лампи із пустотілим катодом 2, в якому знаходиться визначений елемент. Після чого випромінювання резонансної лінії виділяється монохроматором 11 і попадає на фотопомножувач 12. Вимірюють поглинання пристроєм 14, яке відповідає відношенню інтенсивностей випромінювання, що проходить через полум'я до і після поглинання.

В емісійному спектральному аналізі невелика зміна температури значно змінює концентрацію збуджених атомів та відповідно інтенсивність спектральних ліній. В абсорбційному методі аналізу число атомів, здатних поглинати у полум'ї резонансні лінії, практично дорівнює загальному числу атомів визначеного елемента і мало змінюється при зміні температури. В цьому одна із переваг атомно-абсорбційного методу у порівнянні із емісійним аналізом. Атомно-абсорбційний ме-

ною частотою, характерного для спектра самого джерела (релеєвське розсіювання світла), спостерігаються нові лінії $\nu_{кр}$, зміщені по відношенню до цієї. Таке явище було одночасно відкрите Раманом Ч.В. (Індія) та Ландсбергом Г.С., Мандельштамом Л.І. (Росія) і одержало назву ефекту Рамана або комбінаційного розсіювання (1928р.). Зміщені лінії називаються лініями комбінаційного розсіювання $\nu_{кр}$. Дослідження спектрів комбінаційного розсіювання показало, що різниця положення зміщених і незміщених ліній $\nu_0 - \nu_p$ в більшості випадків виявляються співпадаючими з частотами власних коливань молекул розсіюючої речовини. Частота комбінаційного розсіювання $\nu_{кр}$ відповідає переходам між різними обертовими і коливними рухами в молекулах, різниця енергій між якими визначається по різниці в частотах між цими лініями і релеєвською.

Суть методу полягає у тому, що досліджуваний прозорий зразок освітлюють монохроматичним світлом (рис. 11.4). Розсіяне випромінювання б, яке виникає під прямим кутом до падаючого світла а, вводять в спектрограф і вивчають спектр комбінаційного розсіювання. Це робиться із тією метою, щоб випромінювання від джерела збудження не заважало спостерігати малоінтенсивний спектр комбінаційного розсіювання.

Оптичну схему установки для одержання спектра комбінаційного розсіювання світла приведено на рис. 11.5: 1 - ртутно-кварцова лампа; 2 - тепловий фільтр; 3 - скляний або рідинний монохроматичний світлофільтр; 4 - кювета з досліджуваною рідиною; 5 - вихідна діафрагма (обойма) кювети; 6 – конденсор; 7 - вхідна щілина коліматора; 8 - об'єктив коліматора; 9 - диспергуюча система; 10 - об'єктив фотокамери; 11 - касета з фотоплівкою.

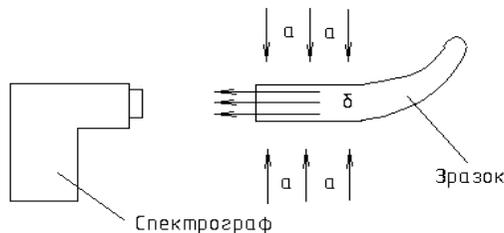


Рис. 11.4. Схематичне зображення приладу по реєстрації комбінаційного розсіювання світла:

а-монохроматичне освітлювання зразка; б-розсіяне світло під прямим кутом до падаючого



Часто використовують для одержання спектрів твердих зразків таблетки з KBr, встановлені під кутом 45° до падаючого лазерного променя. В склад установки для дослідження спектрів комбінаційного розсіювання входить спектрограф або спектрометр, наприклад, типу ИСП-51 або ДФС-24, джерело світла – ртутно-кварцева лампа, еліптична дзеркальна поверхня якої концентрує світло на скляній або кварцовій кюветі із досліджуваною речовиною. В якості ідеальних монохроматичних джерел світла значної інтенсивності використовують різні типи лазерів.

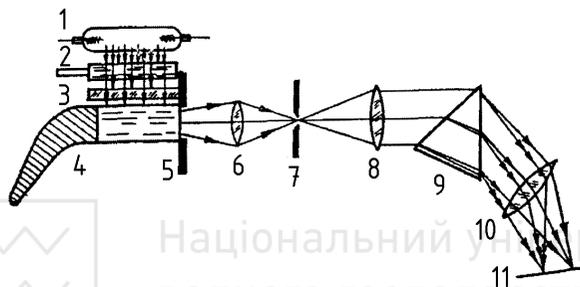


Рис. 11.5. Оптична схема установки по ресструванню спектра комбінаційного розсіювання світла

У спектрографі можна виділити чотири окремі самостійні вузли, як це зображено на рис. 11.6: I - освітлювальна частина, II - коліматор, III - диспергуюча (призмове) частина і IV - фотокамера. Відповідно до цілей використання спектрограф комплектується різними освітлювачами та фотокамерами. Нижче розглянемо той варіант спектрографа ИСП-51, яким одержують спектри комбінаційного розсіювання світла у рідинах.

Основними елементами трипризмового скляного спектрографа є: 1 - освітлювач, 2 - конденсор, 3 - призма порівняння, 4 - вхідна щілина коліматора, 5 - об'єктив коліматора ($F = 304$ мм), 6 - трипризмове диспергуюча система, 7 - знімна діафрагма, 8 - об'єктив фотокамери ($F_1 = 270$ мм), 9 - площина зображення спектра, 10 - додаткове джерело світла для одержання спектра порівняння.

Спектри комбінаційного розсіювання використовують головним чином для дослідження водних розчинів, рідких речовин і монокристалів невеликих розмірів, а проведення вивчення складних молекул



обмежене та недопустиме у випадку сильно забарвлених або флуоресцентних матеріалів, проведення кількісного аналізу також викликає труднощі.

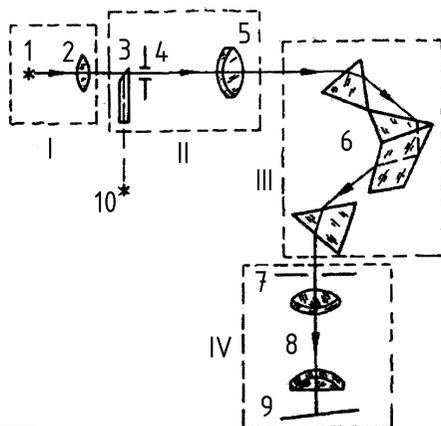


Рис. 11.6. Оптична схема спектрографа ИСП-51

Для вимірювання всіх коливних частот молекули варто використовувати спектри комбінаційного та інфрачервоного випромінювання, які доповнюють один одного. Інформацію, яку дають зазначені методи базується на різних фізичних процесах і залежить від симетрії та полярності молекул. Симетричні коливання і неполярні групи легше вивчати методом комбінаційного розсіювання, а антисиметричні коливання і полярні групи - за допомогою інфрачервоної спектроскопії. Для якісної ідентифікації молекул обидва методи дають чіткі спектри в так званій області „відбитків пальців”.

Для порівняння на рис. 11.7 приведено спектри інфрачервоного (ІЧ) поглинання і комбінаційного розсіювання (КР) 5,5-диметил-4-фенилпиранона-2(5Н).

Очевидно значно більш простий вигляд має спектр КР, проте це ще не означає його переваги. Валентне коливання $C=C$ при 1640 см^{-1} досить інтенсивне в спектрі КР, однак незначне в ІЧ-спектрі. З іншої сторони, валентне коливання $C=O$ при 1700 см^{-1} спостерігається тільки в ІЧ-спектрі, в якому присутні також і смуги поглинання при 750 і 700 см^{-1} , що відповідають монозаміщеному бензолному кільцю.

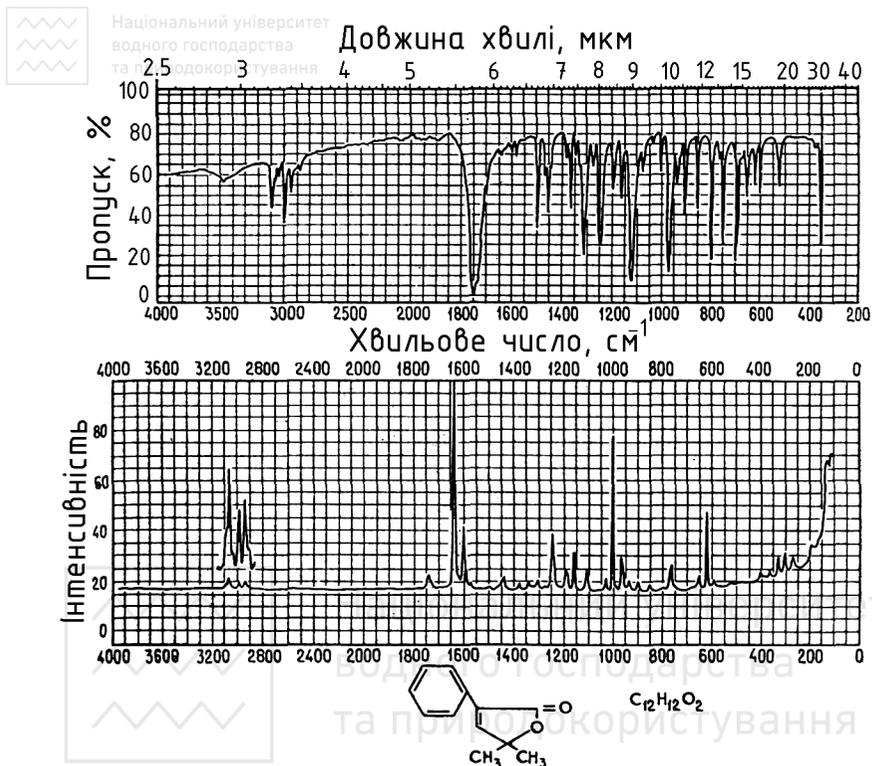


Рис. 11.7. ІЧ- та КР- спектри органічної речовини C₁₂H₁₂O₂

11.2.2. Застосування інфрачервоної спектроскопії

Особливого поширення одержав метод інфрачервоної спектроскопії (ІЧ-спектроскопії). Він відрізняється більшою універсальністю, дозволяючи вивчати речовини у всіх агрегатних станах і, що дуже важливо, безпосередньо вивчати тверді тіла по спектрах відбивання і поглинання. За допомогою ІЧ-спектроскопії можна одержати відомості про структуру речовини, такі параметри молекул, як міжатомні відстані, валентні кути, характер зв'язку, структурної ролі окремих елементів у молекулах, а в приміненні до мінералів - в кристалічній ґратці. Внаслідок того, що інфрачервоний спектр, одержаний для будь-якої речовини, характеризує її однозначно, тому метод використовується для ідентифікації невідомих речовин. При цьому достатньо мати набір спектрів пропускання, знятих із чистих та відомих за складом речовин.

Перевага ІЧ-спектроскопії полягає у можливості безперервного



спостереження за аморфними, погано ідентифікованими або взагалі не фіксуемими рентгенівським методом речовинами. Цей метод займає небагато часу і потребує досить мало матеріалу (1...2 мг).

Розвиток ІЧ-спектроскопії розпочався із вивчення органічних речовин, а подалі застосовувався і для неорганічних речовин в тому числі хімії і технології силікатів, сировинних матеріалів, різних мінеральних добавок, техногенних продуктів. В області в'язучих речовин предметом досліджень є глибоке вивчення механізму гідратаційного твердіння. За допомогою цього методу можливе одночасне визначення незв'язаної води (по деформаційним коливанням при 1629 см^{-1}), а також вільних і асоційованих груп ОН (по валентним коливанням при 3650 см^{-1}). Внаслідок малої розсіюючої здатності атомів водню рентгенівським методом не являється можливим вивчати характер зв'язку води із мінералами. Для виробництва цементу бажано використовувати сировинні компоненти, характеристики яких змінювались би незначно. Оскільки зміни хімічного і мінерального складу їх можуть бути визначені з високою стаціонарною точністю методом ІЧ-спектроскопії, то цей метод може бути використано як доповнюючий до інших методів аналізу сировинних матеріалів.

Значимість методу ІЧ-спектроскопії потребує окремого його розгляду, що і буде зроблено нижче.

11.3. Питання самоконтролю

1. Ознаки розподілу оптичної спектроскопії на атомну та молекулярну.
2. Метод емісійного спектрального аналізу та його застосування.
3. Пояснити оптичну схему спектрографа типу ИСП-30.
4. Метод фотометрії полум'я та його застосування.
5. Пояснити схему полум'я-фотометричного аналізатора.
6. Метод атомно-абсорбційного спектрального аналізу та його застосування.
7. Пояснити схему однопроменевого спектрофотометра для атомно-абсорбційних вимірювань.
8. Метод спектроскопії комбінаційного розсіяння та його застосування.
9. Пояснити схему приладу по реєстрації комбінаційного розсіювання світла.
10. Застосування методу інфрачервоної спектроскопії.



Література

1. Фриш С.Э. Оптические спектры атомов.-М.-Л.:Гос.изд-во физ.мат. л-ры, 1963.-640с.
2. Мальцев А.А. Молекулярная спектроскопия.-М.:МГУ, 1980.-272с.
3. Тарасевич Н.И. Руководство к практикуму по спектральному анализу.-М.: МГУ, 1977. -136 с.
4. Волков М.И. Методы испытания строительных материалов.-М.: Стройиздат, 1974.-304 с.
5. Граселли Дж., Снейвили М., Балкин Б. Применение спектроскопии КР в химии.-М.:Мир,1984.-216 с.
6. Мчедлов-Петросян О.П. Химия неорганических строительных материалов. -М.:Стройиздат, 1988.-304с.
7. Новиков Г.И. Физические методы неорганической химии.-Минск Высш. школа, 1975.-260с.
8. Гурецкий И.Я. и др. Практикум по физико-химическим методам анализа. -М.:Химия, 1987.-248с.
9. Горшков В.С. Тимашев В.В., Савельев В.Г. Методы физико-химического анализа вяжущих веществ.-М.:Высш. школа,1981.-335с.
10. Аксенов С.М., Банкин М.П. Физико-химические методы в агрохимии.- Л.: ЛГУ, 1986.-136с.
11. Карякин А.В., Грибовская И.Ф. Методы оптической спектроскопии и люминесценции в анализе природных и сточных вод.- М.:Химия, 1987.-304с.



12. МЕТОД ІНФРАЧЕРВОНОЇ СПЕКТРОСКОПІЇ У ДОСЛІДЖЕННІ ОРГАНІЧНИХ І НЕОРГАНІЧНИХ РЕЧОВИН

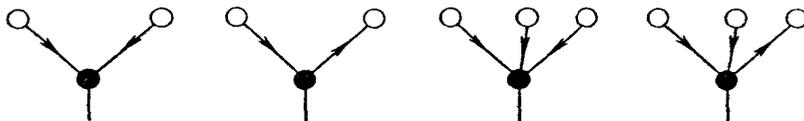
12.1. Взаємодія інфрачервоного випромінювання з речовиною

Метод інфрачервоної спектроскопії заснований на здатності хімічних речовин селективно поглинати промені в інфрачервоній області спектру (інтервал довжин хвиль від 0,75 до 300 мкм). ІЧ-спектри поглинання пов'язані із енергією коливань атомів в молекулах відносно один одного і енергією обертань молекул.

Якщо із молекулою взаємодіє електромагнітне випромінювання, яке має певну енергію, то в залежності від величини цієї енергії відбувається перехід молекули з одного рівня енергії на інший, пов'язаний із збудженням молекули і викликаний поглинанням молекулою певної порції енергії випромінювання. Поглинання спостерігаються лише в тому випадку, коли коливання приводить до зміни розподілу заряду всередині молекули, тобто коли у молекулі змінюється дипольний момент, і чим більша ця зміна, тим сильніше поглинання. Поглинання ІЧ-випромінювання речовиною пов'язане із коливаннями атомів в молекулах, а, отже, із зміною довжин хімічних зв'язків, що з'єднують атоми. Всі коливання зв'язаних атомів підрозділяються на два основних типа: валентні і деформаційні. При валентних коливаннях змінюється в основному довжина зв'язків, а кути між ними залишаються майже незмінними. У випадку деформаційних коливань навпаки – змінюються головним чином кути між ними. На рис. 12.1 схематично представлені валентні коливання для молекул типу $AХ_2$ і $AХ_3$, а на рис. 12.2 - деформаційні коливання для тих самих груп. Стрілками показано напрямок періодичного зміщення атомів. Знаки плюс і мінус відповідають періодичним зміщенням до спостерігача або від спостерігача.

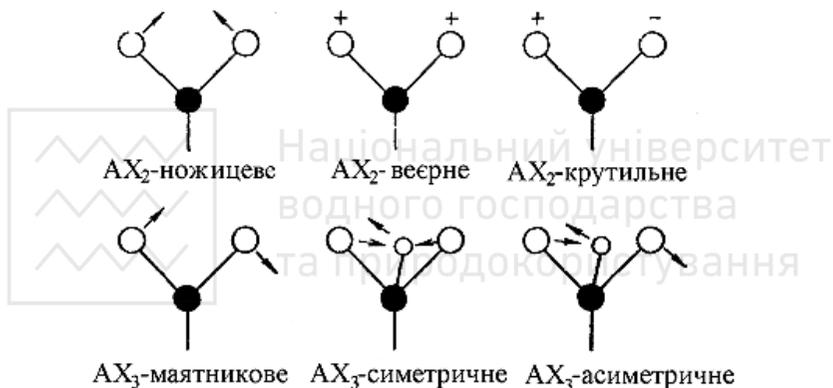
В багатьох роботах по спектроскопії для окремих видів коливань використовують символи: для валентних коливань – ν_s (симетричне), ν_{as} (асиметричне), для деформаційних коливань ножицевих – δ_s (симетричне), δ_{as} (асиметричне), для деформаційних веєрних коливань – γ_{ω} , а також зустрічається позначення δ' або π , для деформацій-

них крутильних коливань – γ_t або τ , для деформаційних маятникових коливань – γ_t , для деформаційних коливань скелету ланцюга – Δ . Прийнято найбільш значиму область спектру, для якої $\nu' = 1300 \dots 700 \text{ см}^{-1}$, називати областю "відбитків пальців".



AX_2 -симетричне AX_2 -асиметричне AX_3 -симетричне AX_3 -асиметричне

Рис. 12.1. Типи валентних коливань



AX_2 -ножицеве AX_2 -всєрне AX_2 -крутильне
 AX_3 -маятникове AX_3 -симетричне AX_3 -асиметричне

Рис. 12.2. Типи деформаційних коливань

Валентні коливання проявляються в більш високочастотній області, ніж деформаційні і найбільш інтенсивні. Експериментальні дослідження показали, що молекули, які мають одні і ті ж хімічні групи, мають деяке число спільних або мало відмінних одна від одної частот. Частоти, які притаманні певним хімічним групам, незалежно від того, в якій молекулі вони знаходяться, називаються характеристичними. Для визначення характеристичних смуг поглинання необхідно співставити спектри можливо більшого числа сполук, що містять дану атомну групу, а також не містять її. Таким чином вивчення спектрів неорганічних та органічних речовин передбачає виявлення характеристичних частот та порівняння спектрів складних речовин із спектрами індивідуальних сполук.

12.2. Способи зображення спектрів пропускання та поглинання

Спектральні дані записуються як залежність коефіцієнта поглинання від довжини хвилі, тобто виражаються за допомогою двох змінних величин-фактора інтенсивності і фактора довжини хвилі. Вибір найбільш придатних виразів для таких двох факторів залежить від умови роботи, області дослідження, а також від подальшого використання одержаних величин.

Хвильовий параметр виражається довжиною хвилі λ (мкм) або хвильовим числом $\nu' = 1/\lambda$ (см^{-1}). В більшості запис спектру проводять в процентах пропускання або процентах поглинання (рис. 12.3).

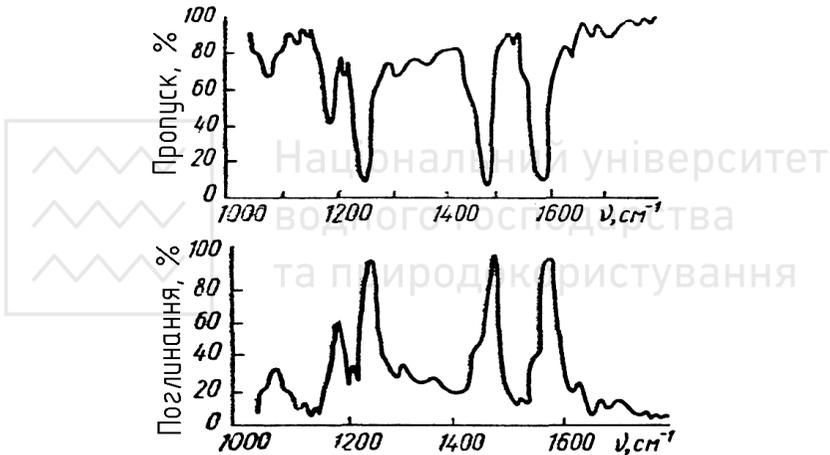


Рис. 12.3. Інфрачервоний спектр пропускання та поглинання дифенилового ефіру

12.3. Апаратура та приготування досліджуваних зразків

12.3.1. Спектрометр

Спектроскопом називають спектральний прилад для спостереження спектрів. В залежності від способу реєстрації спектру розрізняють спектрографи і спектрометри. Спектрограф - прилад, призначений для фотографування різних випромінювань. Спектрометр - спектральний прилад, призначений для реєстрації спектральних кривих і

вимірювань спектральних характеристик. Спектральний прилад із фотометричною насадкою, призначений для вимірювання коефіцієнтів пропускання різних речовин називають спектрофотометром. На рис. 12.4 приведено скелетну схему спектрометра.

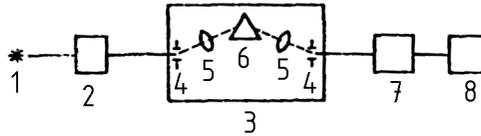


Рис. 12.4.Схема спектрометра:

1-джерело випромінювання; 2-кювета із зразком; 3-монохроматор; 4-вхідна і вихідна щілини монохроматора; 5-фокусуєча оптика; 6-диспергуюча оптика - призма або дифракційна ґратка; 7-приймач випромінювання; 8-реєструючий пристрій

Широкого поширення набули двошпроменеві спектрометри. Вони містять всі вузли, перераховані на рис. 12.4, і ще додатковий пристрій, який дозволяє по чергово одержувати сигнал при проходженні випромінювання через кювету із зразком і кювету порівняння. Внаслідок чого здійснюється автоматичний запис спектру зразка без фону (спектра розчинника, атмосферних парів та ін.).

12.3.2. Джерела інфрачервоного випромінювання

В якості джерела інфрачервоного випромінювання найчастіше всього використовують штифт Нернста і глобар.

Штифт Нернста являє собою циліндр довжиною біля 3 см і діаметром від 1 до 3 мм, виготовлений із суміші оксидів цирконію та ітрію. В холодному стані штифт є ізолятором, для переведення якого у провідник потрібно розігрівати до 2000 К електричною спіраллю або газовим пальником. Якщо необхідне більш довгохвильове інфрачервоне випромінювання, замість штифтової лампи використовують силітовий випромінювач.

Силіт або глобар являє собою стержень із карбїду кремнію, розігріваємий на повітрі електричним струмом. Діаметр стержня може бути від 6 мм до 3...5 см, а довжина - кілька сантиметрів. Робоча температура стержня 1200...1400 К.

12.3.3. Монохроматори та їх оптичні характеристики

Для розкладання складного променистого потоку на його монохроматичні складові використовують монохроматори, основним елементом яких є диспергуюча система у вигляді призми, виготовленої із

матеріалів, прозорих в ІЧ області спектру, або дифракційної ґратки.

В інфрачервоних спектрометрах найчастіше всього використовують трьохгранну призму з кутом заломлення 60^0 . Оскільки скло не є прозорим для ІЧ-випромінювання, то для виготовлення призм використовують кристали LiF, NaCl, KCl, KBr, CsI. Із таких самих матеріалів виготовляють і деякі інші деталі оптичної системи.

Дифракційна ґратка являє собою ряд прозорих щілин, розділених однаковими непрозорими проміжками. Сучасні дифракційні ґратки мають 200, 300, 600, 1200, 1800 і 2400 штрихів на 1 мм.

До оптичних характеристик монохроматора відносяться лінійна дисперсія, роздільна здатність і світлосила.

Лінійна дисперсія $dl/d\lambda$ визначається відстанню dl між двома лініями спектру, які відрізняються за довжиною хвилі на величину $d\lambda$ (рис. 12.5).

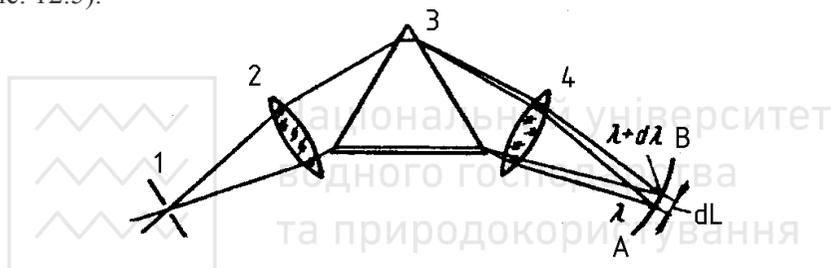


Рис. 12.5. Схема оптичної системи найпростішого монохроматора:

1-вхідна щілина; 2-лінза коліматора; 3-диспергуюча призма; 4-фокусувальна лінза; AB – крива, вздовж якої сфокусовано спектр

Лінійна дисперсія виражається в мм/нм та мм/мкм і показує лінійну ширину одиничного спектрального інтервалу в фокальній площині. Для практичного застосування більш зручною величиною є обернена лінійна дисперсія $d\lambda/dl$, яка показує, який спектральний інтервал має ширину, рівну лінійній одиниці. Так, наприклад, у приладі з оберненою дисперсією 0,1 нм/мм на 1 мм у фокальній площині припадає ділянка довжин хвиль $d\lambda = 0,1$ нм, цей прилад має більш високу дисперсію, ніж прилад, що має 5,0 нм/мм.

Роздільна здатність спектрального приладу $\lambda/d\lambda$ визначається як відношення довжини хвилі λ до різниці довжин хвиль самих близьких ліній однакової інтенсивності, які ще можуть бути розділені приладом при такій довжині хвилі.

Світлосила монохроматора - відношення променевого потоку, який пройшов через вихідну щілину приладу, до яскравості його вхід-



12.3.4. Приймачі випромінювання

Прилади, призначені для прийому і перетворення енергії інфрачервоного випромінювання в електричну енергію, називаються приймачами променевої енергії. При проведенні абсорбційного спектрального аналізу випромінювання джерела світла, розкладеного в спектр у монохроматорі, необхідно прийняти приймачем, а потім зареєструвати. В інфрачервоній області спектру в якості приймача використовують фотоелементи із внутрішнім фотоелементом - фотоопори, балометри (приймачі променевої енергії, принцип дії яких оснований на залежності опору металу або напівпровідника від температури), термоелементи і оптико-акустичні приймачі. Фотоелектрична реєстрація спектрів зводиться до підсилення і реєстрації електричних сигналів, які виникають в термо- або фотоприймачах під дією падаючого випромінювання. Сучасні двохпроменеві спектрофотометри дозволяють автоматично реєструвати інфрачервоні спектри поглинання твердих та рідких речовин в процентах пропускання у різному діапазоні хвилових чисел.

12.3.5. Приготування досліджуваних зразків

Сучасні методи препарування дозволяють готувати зразки твердих, рідких і газоподібних речовин, забезпечуючи одержання надійних із високою ступінню відтворення спектрів.

Універсальний метод приготування зразків твердих речовин - сумісне пресування тонкого порошку проби із будь-якою речовиною, яка при пресуванні дає однорідні пластинки, прозорі в потрібній області спектру, наприклад, із безводним КВг. Оптимальна товщина зразків складає декілька сотих міліметра.

При вимірюванні спектрів рідин оптимальна товщина зразка знаходиться в межах від кількох міліметрів до 0,02 мм, при цьому використовують кювети виготовлені із NaCl, КВг та ін.

Для аналізу газів використовують скляні і металеві кювети, на торцях яких вмонтовані тонкі віконця прозорі у відповідній області спектру, наприклад, із хлоридів лужних і лужноземельних металів.

12.3.6. Інфрачервоний спектрофотометр типу UR -20

Прилад типу UR-20 виробництва підприємства "Карл Цейсс Ієна" відноситься до класу призмених, повністю автоматизованих двохпроменевих спектрофотометрів і призначений для зйомки спектрів пропускання твердих, рідких та газоподібних речовин в інфрачервоній



області спектру від 5000 до 400 см^{-1} ($2\text{...}25\text{ мкм}$). Монохроматор має три призми, які призначені для роботи в слідуючих діапазонах хвильових чисел (довжин хвиль): призма KBr – $400\text{...}800\text{ см}^{-1}$ ($25\text{...}11,75\text{ мкм}$), призма NaCl – $670\text{...}4000\text{ см}^{-1}$ ($14,9\text{...}2,5\text{ мкм}$) і призма – LiF $1600\text{...}5000\text{ см}^{-1}$ ($6,5\text{...}2,0\text{ мкм}$). Оптико-механічну схему приладу приведено на рис. 12.6.

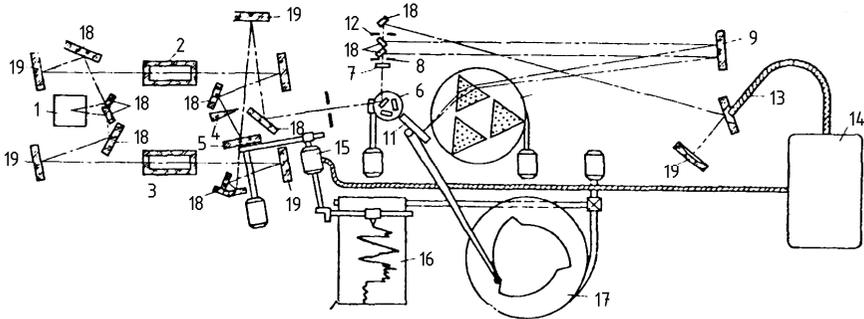


Рис. 12.6. Оптико-механічна схема приладу UR - 20:

1 - джерело випромінювання; 2 і 3 - кюветні відділення; 4 - обертаюче дзеркало; 5 - вимірвальна діафрагма; 6 - попередній диспергатор; 7 - лінза; 8 - вхідна щілина; 9 - дзеркало коліматора; 10 - призми; 11 - дзеркало Літтрова; 12 - вихідна щілина; 13 - приймач випромінювання; 14 - підсилювач; 15 - серводвигун; 16 - самописець; 17 - блок лінійної розгортки хвильових чисел; 18 - дзеркало відбивання; 19 - увігнуте дзеркало

Світло від джерела випромінювання (глобара) 1 проходить кювету порівняння 2 та кювету із досліджуваною речовиною 3. Зображення джерела випромінювання (світловий потік) після проходження кювет проектується системою увігнутих і плоских дзеркал 19 і 18 поблизу площини обертаючого дзеркального сектора-переривача 4. Обертання дзеркала забезпечує почергове надходження світлового потоку із кювети порівняння та досліджуваної речовини через попередній диспергатор 6, лінзу 7, вхідну щілину 8 на монохроматор Літтрова. Потік монохроматизується і поворотом дзеркала Літтрова 11 через вихідну щілину 12 спрямовується на високочутливий і малоінерційний термоелемент-приймач випромінювання 13. Різниця інтенсивностей світлових потоків, які проходять через кювету порівняння і кювету із досліджуваною речовиною, перетворюються термоелементом в змінну напругу, яка після електронного підсилення приводить в рух двигун, що вводить фотометричний клин (послаблювач) в світловий по-



тік, який проходить через кювету порівняння і одночасно механічно зв'язаний з ним штифт самописця 16. Після досягнення оптичної компенсації та вирівнювання інтенсивностей на приймач випромінювання із обох каналів попадає світло однакової інтенсивності. Двохпроменевий метод із модульованим світловим потоком дозволяє одержувати спектри вільні від смуг поглинання атмосферної водяної пари та вуглекислоти. Прилад забезпечує лінійну розгортку спектра за хвильовими числами та реєструвати спектр у процентах пропускання.

12.4. Розшифровка інфрачервоного спектру поглинання

Розвиток інфрачервоної спектроскопії розпочався із вивчення органічних речовин через те, що спектри останніх можна знімати для розчинів і їх розшифровка менш складна, оскільки структура таких сполук містить обмежений набір атомів із слабо взаємодіючими зв'язками. Розшифровка інфрачервоних спектрів неорганічних речовин, особливо мінералів, істотно важча із-за складності спектрів. На відміну від спектрів органічних речовин, в спектрах мінералів спостерігаються широкі смуги поглинання, обумовлені накладанням різних коливань в кристалічній ґратці, оскільки в останній є великий набір зв'язків із взаємодіючими коливаннями. Приведемо кілька прикладів інтерпретації спектрів.

Коли маємо спектр невідомого мінералу, ідентифікація смуг поглинання починається з найбільш сильних і високочастотних смуг в області валентних коливань. По таблицях характеристичних частот смугу поглинання відносять коливанню певного зв'язку. Часто області коливань деяких зв'язків перекриваються, наприклад, в інтервалі $1200...900\text{ см}^{-1}$ є коливання Si-O-, P-O-, S-O- зв'язків. Коли у високочастотній області зв'язок однозначно не визначається, звертаються до області деформаційних коливань і наявність того або іншого зв'язку підтверджується присутністю деформаційної смуги поглинання, що відноситься до даного зв'язку. Наприклад, коли в області $1100...1000\text{ см}^{-1}$ є інтенсивна смуга поглинання то її можна віднести коливанню Si-O- зв'язку тільки тоді, коли в спектрі є достатньо інтенсивна смуга поглинання в області $500...400\text{ см}^{-1}$. При відсутності такої, але появи смуги в області $650...550\text{ см}^{-1}$, можна із впевненістю стверджувати про наявність в структурі мінералу зв'язку P-O і так далі.

Аналогічно поступають і у випадку вивчення спектру відомого



мінералу, тільки розшифровка зводиться до пошуку по таблицях частот певних зв'язків. Після ідентифікації можливо більшого числа смуг по кількості смуг тих чи інших зв'язків, їх положенню в спектрі і взаємній інтенсивності можна судити про локальну симетрію окремих вузлів кристалічної ґратки, координацію елементів тощо.

Метод порівняння спектрів складних речовин із спектрами індивідуальних речовин найчастіше використовується при аналізі мінерального складу гірських порід, для чого необхідно мати набір спектрів індивідуальних речовин і окремих мінералів.

Наведемо приклад вивчення мінерального складу базальтів різних родовищ за їх інфрачервоними спектрами (рис. 12.7). Ці гірські породи складаються в основному з піроксенів, плагіоклазів, магнетиту. Вони можуть містити також карбонати і монтморилоніт. Задача полягає у визначенні фазового складу порід і їх відмінностей в залежності від родовища. Дві перші криві 1 і 2 близькі (хімічний склад їх аналогічний). Решта базальтів, спектри яких приведено на рис. 12.7, відрізняються за мінеральним складом від першого тим, що вони містять деяку кількість монтморилоніту ($(Al, Mg)_2(OH)_2[Si_4O_{10}]_n \cdot nH_2O$) і карбонатів. Частота коливань карбонільної групи лежить біля 1430 см^{-1} , тобто в області, в якій відсутні частоти коливань інших атомних груп, що входять до складу гірської породи. Як видно із спектрів 2, 3, 4 в 1430 см^{-1} з'являється чітка смуга поглинання різної інтенсивності. Це свідчить про наявність у даних базальтах карбонатів, про кількість яких можна судити по інтенсивності смуги поглинання. Порівнюючи смуги поглинання базальтів з еталонними спектрами піроксенів і плагіоклазів з атласу спектрів

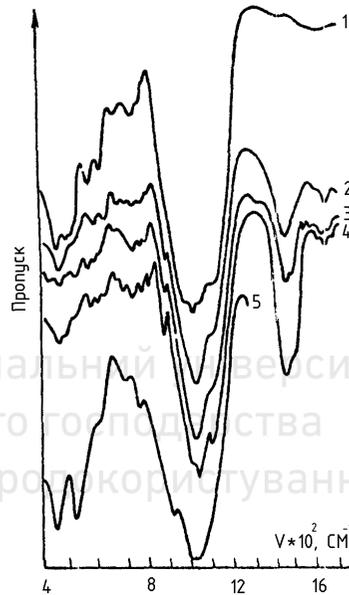


Рис. 12.7. Інфрачервоні спектри поглинання базальтів (1-4) і монтморилоніта (5)

Рис. 12.7, відрізняються за мінеральним складом від першого тим, що вони містять деяку кількість монтморилоніту ($(Al, Mg)_2(OH)_2[Si_4O_{10}]_n \cdot nH_2O$) і карбонатів. Частота коливань карбонільної групи лежить біля 1430 см^{-1} , тобто в області, в якій відсутні частоти коливань інших атомних груп, що входять до складу гірської породи. Як видно із спектрів 2, 3, 4 в 1430 см^{-1} з'являється чітка смуга поглинання різної інтенсивності. Це свідчить про наявність у даних базальтах карбонатів, про кількість яких можна судити по інтенсивності смуги поглинання. Порівнюючи смуги поглинання базальтів з еталонними спектрами піроксенів і плагіоклазів з атласу спектрів



дозволяє групу смуг в області $550...800\text{ см}^{-1}$ віднести до плагіоклазових складових, в області $400...550\text{ см}^{-1}$ - до піроксенових.

Складніша справа із розпізнаванням магнетиту і монтморилоніту. Магнетит в цій області має широкі смуги поглинання слабкої інтенсивності і кількість його в базальтах складає від 3 до 5 мас %. Така кількість недостатня для ідентифікації смуг магнетиту. Найбільш характерною для монтморилоніту (5) є низькочастотна область, де спостерігаються дві достатньо вузькі смуги поглинання при 460 і 520 см^{-1} . Якщо порівняти спектр монтморилоніту із спектрами базальтів, то можна помітити, що на кривій (2) чітко проявляється смуга при 520 см^{-1} . Цей спектр відповідає базальту, в склад якого входить 20 мас. % монтморилоніту. В інших зразках базальтів останній або відсутній, або його значно менше, оскільки індивідуальної смуги поглинання в їх спектрах не спостерігається.

Необхідно відмітити, що не завжди метод порівняння із спектрами індивідуальних сполук і мінералів дає позитивний результат. В цьому випадку виникають певні труднощі.

Збільшення кількості компонентів у складній речовині приводить до значного ускладнення його спектру. З'являються смуги, супроводжуючи коливання різних хімічних груп, присутніх у різних сполуках. Для них часто спостерігаються коливання з близькими по значенням частотами, що приводить до накладання смуг. Крім того, у складній речовині може відбуватись взаємодія між складовими, що також відображається на вигляді спектру.

Метод інфрачервоної спектроскопії застосовується не тільки для

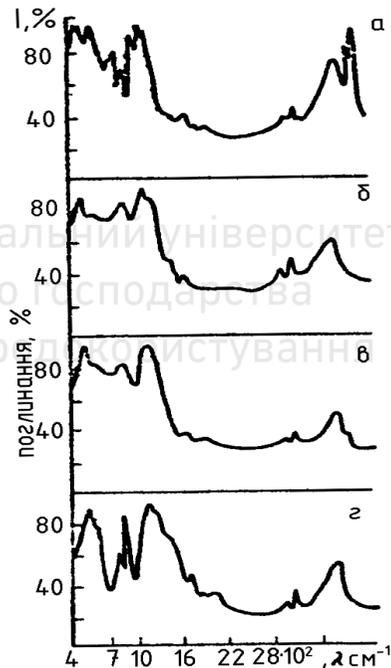


Рис. 12.8. Вплив нагрівання на ІЧ спектри каолініту:

а - вихідний каолініт; б - каолініт при $= 750^{\circ}\text{C}$; в - каолініт при $= 1000^{\circ}\text{C}$; г - аморфний

якісного аналізу мінералів, але і для вивчення процесів дегідратації і дегідроксилювання деяких глинистих мінералів. Так, наприклад, термограма природного каолініту відображає два значних теплових ефекти: ендотермічний з максимумом при 590°C і екзотермічний при 975°C . Перший ефект обумовлений видаленням конституційної води. Другий - утворенням нової кристалічної речовини із продуктів розпаду каолініту. Спектри каолініту вихідного і нагрітого до 750 і 1000°C (рис. 12.8) дуже різко відрізняються один від одного. Смуги поглинання в області 3700 см^{-1} , а також при 910 см^{-1} повністю відсутні в спектрах нагрітих каолінітів. З цього можна зробити висновок, що дані смуги поглинання пов'язані із структурою алюмогідратного шару в каолініті, який в першу чергу зазнав руйнування при нагріванні. Видалення гідроксильних груп із гіббситового шару приводить до корінної перебудови кристалічної структури каолініту.

12.5. Питання самоконтролю

1. Суть методу інфрачервоної спектроскопії та його застосування.
2. Пояснення утворення двох типів коливань зв'язаних атомів – валентних і деформаційних та їх позначення.
3. Що слід розуміти під характеристичними частотами груп атомів та характеристичними смугами поглинання?
4. Способи зображення інфрачервоних спектрів.
5. Призначення спектрометра та опис його схеми.
6. Штифт Нернста і глобар як джерела інфрачервоного випромінювання.
7. Два типи монохроматорів та їх оптичні характеристики. Приймачі випромінювання.
8. Методи приготування досліджуваних зразків.
9. Пояснити оптико-механічну схему приладу UR - 20.
10. Ідентифікація смуг поглинання інфрачервоного спектру невідомої речовини.
11. Ідентифікація смуг поглинання та приклад вивчення мінерального складу базальтів.
12. Ідентифікація смуг поглинання та приклад вивчення дегідратації каолініту.



Література

1. Горшков В.С., Тимашев В.В., Савельев В.Г. Методы физико-химического анализа вяжущих веществ. - М.: Высш. школа, 1981. -335с.
2. Хмельницкий Р.А, Современные методы исследования агрономических объектов, - М.: Высш. школа, 1981. -256с.
3. Гончаров Г.Н., Зорина М.Л., Сухаржевский С.М. Спектроскопические методы в геохимии.-Л.: ЛГУ, 1982. -292с.
4. Мчедлов-Петросян О.П. Химия неорганических строительных материалов. - М.: Стройиздат, 1988. -304с.
5. Гурецкий Й.Я. й др. Практикум по физико-химическим методам анализа. -М.: Химия, 1987. -248с.
6. Кеслер Й. Методы инфракрасной спектроскопии в неорганическом анализе. - М.: Мир, 1969. -286с.
7. Новиков Г.И. Физические методы неорганической химии. - Минск: Высш. школа, 1975.-260с.
8. Беллами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул. - М.: ИЛ, 1963,-590с.
9. Беллами Л. Новые данные по ИК-спектрам. -М.: Мир, 1971. -318с.
10. Наканиси К. Инфракрасные спектры и строение органических соединений,-М.: Мир, 1965.-210с.
11. Накамото К. Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений. - Мир, 1966. -411с.
12. Лоусон К. Инфракрасные спектры поглощения неорганических веществ,- М.: Мир, 1964. -297с.
13. Григорьев А.И. Введение в колебательную спектроскопию неорганических соединений.-МГУ, 1977. -84с.
14. Попов Г.С. й др. Инфракрасные спектры поглощения полимеров и вспомогательных веществ. - Л.: Химия, 1969.-356с.
15. Вечкасов И.А. й др. Приборы и методы анализа в ближней инфракрасной области. - М.: Химия, 1977. -280с.



13. ОПТИЧНА МІКРОСКОПІЯ

13.1. Застосування оптичної мікроскопії

Мікроскопія – загальна назва методів спостереження і дослідження властивостей об'єктів за допомогою мікроскопа.

Мікроскопічний аналіз використовують для прямого або опосередкованого дослідження різних процесів. Найбільш його застосовують для дослідження форми і розмірів кристалів сировинних матеріалів, продуктів їх випалу і продуктів гідратації в'язучих речовин, процесів росту кристалів і їх руйнування, вивчення гірських порід та ідентифікації мінералів встановлення деяких кристалохімічних особливостей будови кристалів, фазових перетворень у речовинах, процесів дифузії. За допомогою оптичного мікроскопа визначають структурні особливості матеріалів - форму і розміри мікрівключень, тріщин і пор, розмір зерен, їх взаємне розташування, мікротвердість кристалів. У петрографії технічного каменю вивчають різні види штучних матеріалів: в'язучі, бетони, шлаки, скло, кам'яні лиття, кераміку. Користуючись оптичною мікроскопією можна встановити причини порушення технологічного процесу виробництва і зміну якості продукції, наприклад, встановити недовипал клінкеру, дисперсність цементу, рівномірність його перемішування з добавками, вивчити структуру бетону – рівномірність розподілу у ньому заповнювачів, пористість та ін.

Розроблено методи, які дозволяють проводити дослідження при низьких і високих температурах, в ультрафіолетовому та інфрачервоному випромінюванні, при впливі ультразвуку та ін.

13.2. Оптична схема і принцип дії мікроскопа та основні його характеристики

Одна із типових схем мікроскопа приведена на рис. 13.1. Об'єкт дослідження 7, розміщений на предметному столику 10, освітлюється штучним світлом від джерела (лампа 1 і лінза-колектор 2) за допомогою дзеркал 4 і конденсора 6. Для збільшення об'єкта використовують об'єктив 8 і окуляр 9. Об'єктив створює дійсне перевернуте і збільшене зображення 7' об'єкта 7. Окуляр створює вторинне збільшене уявне зображення 7 здебільше на відстані найкращого зору $D=250$ мм. Якщо окуляр розмістити так, щоб зображення 7' виявилось перед переднім

фокусом окуляра $F_{ок}$, то зображення, яке створюється окуляром, стає дійсним і його можна одержати на екрані або фотоплівці. Загальне збільшення мікроскопа дорівнює добутку збільшення об'єктива β на збільшення окуляра $\Gamma_{ок}$:

$$\Gamma = \beta \cdot \Gamma_{ок} \quad (13.1)$$

Збільшення об'єктива виражається формулою:

$$\beta = \Delta / f'_{об} \quad (13.2)$$

де Δ - відстань між заднім фокусом об'єктива $F'_{об}$ і переднім фокусом окуляра $F_{ок}$ (так звана оптична довжина тубуса мікроскопа); $f'_{об}$ - фокусна відстань об'єктива.

Збільшення окуляра, подібно збільшенню лупи, виражається формулою:

$$\Gamma_{ок} = 250 / f'_{ок} \quad (13.3)$$

де $f'_{ок}$ - фокусна відстань окуляра; $D=250$ мм - відстань найкращого зору.

Здебільше об'єктиви мікроскопа мають збільшення від 6,3 до 100, а окуляри від 7 до 15. Тому загальне збільшення мікроскопа знаходиться в межах від 44 до 1500. Ірисова полева діафрагма 3 і апертурна 5 використовуються для обмеження світлового пучка променів і зменшення розсіяного світла.

Окрім вказаних вище вузлів, у мікроскопі є також штатив або корпус, предметний столик для кріплення препарату, механізми для грубого і точного фокусування, пристрій для кріплення об'єктивів і тубус для установки окулярів. Використання того або іншого типу конденсора (світлопольні, темнопольні та ін.) залежить від вибору необхідного методу спостереження.

Об'єктиви розрізняються: а) за спектральною характеристикою для видимої області спектру і для ультрафіолетової та інфрачервоної мікроскопії (лінзові і дзеркально-лінзові); б) в залежності від конструкції мікроскопа, а саме від довжини тубуса, на яку вони розраховані; в) від середовища між об'єктивом і препаратом розрізняють на сухі та імерсійні, при яких простір між покрівельним склом і об'єктивом за-

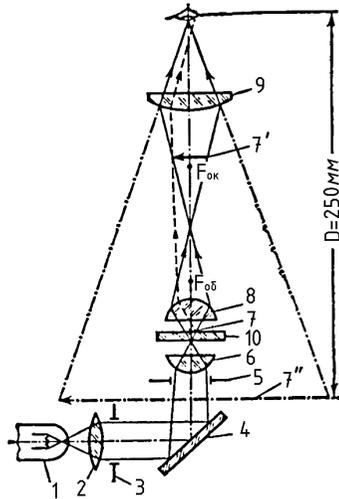


Рис. 13.1. Оптична схема мікроскопа

повнюється рідиною - водою або маслом з метою збільшення роздільної здатності та світлового потоку, що надходить в об'єктив; г) за методом спостереження поділяють на звичайні, фазово-контрастні та ін.

Тип окуляра при даному методі спостереження визначається вибором об'єктива. Окуляри Гюйгенса розраховані для об'єктив-ахроматорів невеликих і середніх збільшень (найбільш прості за конструкцією), окуляри компенсаційні - для апохроматорів, які дають покращену хроматичну корекцію, фотоокуляри - для проекції та ін.

Пристрої для мікроскопа дозволяють покращити можливості досліджень, здійснити різні види освітлення препаратів, визначити розміри об'єктів, фотографувати зразки через мікроскоп, проводити мікроспектрофотометрування та ін.

Важливою характеристикою мікроскопа є його роздільна здатність - величина обернена тій найменшій відстані, на якій два сусідніх елемента структури ще можуть спостерігатись окремо. Внаслідок явища дифракції світла роздільна здатність мікроскопа має обмеження, а для її збільшення простір між предметом і об'єктивом заповнюють рідиною із великим показником заломлення світла (імерсійною рідиною).

13.3. Вимірювання лінійних розмірів об'єкта за допомогою мікроскопа

Лінійні розміри різних елементів структури матеріалів (кристалів, зерен, пор, тріщин та ін.) визначають за допомогою окуляр-мікрометра, який являє собою скляну пластину, на якій нанесена лінійна шкала або сітка, що вкладається в окуляр мікроскопа (рис. 13.2). Ціна поділки окуляр-мікрометра визначається окремо. Для цього на предметний столик мікроскопа поміщають об'єкт-мікрометр у вигляді скляної пластинки, на якій вигравіровано 1 мм, поділений на 100 частин (ціна поділки дорівнює 0,01 мм) і встановлюють його шкалу : паралельно шкалі окуляра-мікрометра. Визначають візуально число поділок об'єкт-мікрометра, що приходить на 10 або 100 поділок окуляр-мікрометра. Оскільки ціна поділки об'єкт-мікрометра відома (0,01

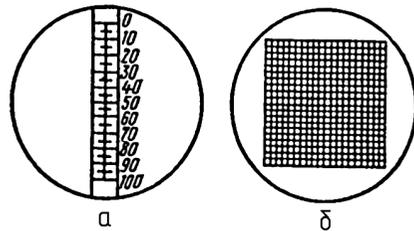


Рис. 13.2. Окуляр-мікрометри:

об'єкт-мікрометра у вигляді скляної пластинки, на якій вигравіровано 1 мм, поділений на 100 частин (ціна поділки дорівнює 0,01 мм) і встановлюють його шкалу : паралельно шкалі окуляра-мікрометра. Визначають візуально число поділок об'єкт-мікрометра, що приходить на 10 або 100 поділок окуляр-мікрометра. Оскільки ціна поділки об'єкт-мікрометра відома (0,01



мм), то можна вирахувати ціну поділки окуляр-мікрометра.

Приклад. При об'єктиві 20^x на 84 поділки об'єкт-мікрометра припадає 100 поділок окуляр-мікрометра. Тоді на одну поділку шкали окуляр-мікрометра припадає $(100:84 = 1:x; x = 0,84)$ 0,84 поділки шкали об'єкт-мікрометра, що складає $0,84 \cdot 0,01 = 0,0084$ мм.

Для визначення розміру зерна або кристала, розміщують його так, щоб перша поділка шкали окуляр-мікрометра співпадала із краєм зерна. Потім підраховують число поділок, які вкладаються по середині його перерізу, і визначають добуток одержаної величини на ціну поділки окуляр-мікрометра.

13.4. Методи мікроскопії

Структуру досліджуваного зразка можна визначити, коли різні його частинки по різному поглинають і відбивають світло або відрізняються одна від одної (або від середовища) показниками заломлення світла. Такі властивості обумовлюють різницю амплітуд і фаз світлових хвиль, що пройшли через різні ділянки препарату, від чого, в свою чергу, залежить контрастність зображення. Тому методи спостереження, які використовують в мікроскопії, вибирають в залежності від характеру і властивостей досліджуваного зразка.

У проведенні мікроскопічних досліджень використовують чотири основних способи підготовки матеріалів: у прозорих шліфах, в імерсійних препаратах, в полірованих шліфах, в прозоро-полірованих шліфах. В перших двох методах використовують прохідне світло, в третьому - відбите, в останньому - прохідне і відбите.

13.4.1. Дослідження матеріалів у прохідному світлі

Метод світлого поля у прохідному світлі використовується при дослідженні прозорих препаратів із включеними до них абсорбуючими (поглинаючими світло) частинками, наприклад, тонкі шліфи мінералів. У відсутності досліджуваного зразка пучок променів із конденсора 6 (рис. 13.1) проходить через об'єктив 8 і дає рівномірне світлове поле поблизу фокальної площини окуляра 9. Якщо у зразку 7 є абсорбуючий об'єкт, то він частково поглинає і частково розсіює падаюче на нього світло (штрихова лінія), що і зумовлює, згідно дифракційної теорії, виникнення зображення. Метод може бути використано і при неабсорбуючих об'єктах, коли вони розсіюють освітлюючий пучок настільки сильно, що значна частина пучка не попадає в об'єктив.

Метод темного поля у прохідному світлі (рис. 13.3) використо-

ується для одержання зображення прозорих неабсорбуючих об'єктів. Світло із освітлювача 1 і дзеркала 2 проходить через конденсор темного поля 3 у вигляді порожнього конуса і безпосередньо в об'єктив 5 не попадає. Зображення створюється тільки світлом, розсіяним мікрочастинками препарату. У полі зору 6 на темному фоні видно світлі зображення частинок, що відрізняються від оточуючого середовища за показником заломлення світла.

Дослідження матеріалів у прохідному світлі проводять на прозорих шліфах і на порошках з імерсійними рідинами. Визначають форму кристалічних розрізів, зафарбування кристалів, плеохроїзм (багатоколірність), спаяність, подвійне промінезаломлення, гасіння і оптичну напругу у кристалах та ін.

Рельєф кристалів. Розглядаючи шліф під мікроскопом можна спостерігати, що одні кристали в ньому здаються випуклими, інші - плоскими, а весь шліф в цілому має нерівну поверхню. Нерівність поверхні що спостерігається зумовлена різницею у показниках заломлення світла кристалами різних мінералів. Кристали із більшим показником заломлення світла мають різко виражений рельєф (опуклість). Коли кристали в шліфу мають близькі показники заломлення світла, як, наприклад, кристали аліту і беліту в клінкері, геленіту і моноалюмінату кальцію у глиноземистому шлаку та ін., тоді відносний рельєф таких мінералів слабо виражений. Навпаки, кристали шпінелю, сульфїду кальцію, оксиди кальцію в таких продуктах мають високий рельєф.

Показник заломлення світла визначають імерсійним методом. Досліджуваний порошок послідовно поміщають в імерсійні рідини з різними показниками заломлення світла і при більших збільшеннях спостерігають лінію Бекке, яка виникає на границі розділу двох прозорих середовищ у вигляді світлої смуги. Поступово піднімаючи тубус мікроскопа, можна бачити переміщення цієї світлої смуги в сторону речовини із більшим показником заломлення світла. Послідовно мі-

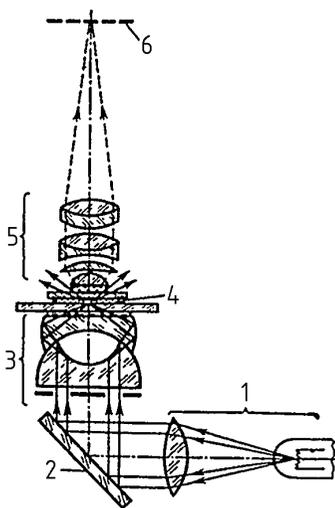


Рис. 13.3. Оптична схема мікроскопа



няючи рідину, фіксують випадок, коли контури зерна зливаються із рідиною та одержують ряд даних, на основі яких вираховують показник заломлення світла.

13.4.2. Дослідження матеріалів у відбитому світлі

Метод світлого поля у відбитому світлі (рис. 13.4) використовують для спостереження непрозорих об'єктів, наприклад, шліфів металів 4. Освітлення препарату здійснюється від освітлювача 1 і напівпрозорого дзеркала 2 зверху через об'єтив 3, який виконує одночасно функції конденсора. Зображення створюється у площині 6 об'єктивом разом із тубусною лінзою 5. Структуру препарату видно внаслідок різниці у відбиваючій здатності його елементів. На світлому полі виділяються неоднорідності, які розсіюють падаюче на них світло.

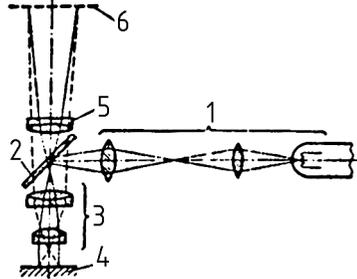


Рис. 13.4. Оптична схема мікроскопа

При спостереженні за **методом темного поля** у відбитому світлі непрозорі препарати, наприклад, шліфи металів, освітлюють зверху спеціальною кільцевою системою, розміщеною навколо об'єктива (епіконденсорем). Дослідження матеріалів у відбитому світлі проводять на полірованих або прозоро-полірованих шліфах. Якщо поліровані шліфи добре виготовлені і протравлені, то у відбитому світлі можна розпізнати мінерали внаслідок їх забарвлення після травлення. При дослідженнях у відбитому світлі можна краще і з більшою об'єктивністю, ніж у прохідному світлі, вивчати кристалічну структуру матеріалів. Це зумовлено тим, що у полірованих шліфах розглядаються розрізи кристалів, які розміщені лише в одній площині, тоді як у прохідному світлі вивчається шар матеріалу завтовшки до 300 мкм, в якому кристали здебільше накладаються один на одній у зв'язку із чим виникають похибки у визначенні границь зерен. У відбитому світлі досить виразно спостерігаються площини двійникування, стають контрастнішими закінчення кристалів і дефекти їх поверхні та виявляється макроструктура зерен за фігурами травлення. При використанні навкісного освітлення і проведення дослідження у темному полі можна одержати і деякі додаткові дані про будову окремих кристалів та зерен. У відбитому світлі більш точні і кількісні визначення вмісту окремих фаз.

У полірованих шліфах можна із більшою об'єктивністю характе-

ризувати пористість матеріалу, оскільки при їх виготовленні не спостерігається забарвлення зерен, утворення тріщин та ін., що має місце при виготовленні прозорих шліфів. У полірованих шліфах чітко спостерігаються пори розміром 0,005...0,008 мм та більших.

Основними кристалооптичними властивостями у відбитому світлі є величини показників відбивання і подвійного заломлення променів світла, які використовуються при геолого-мінералогічному опису порід.

В полірованих шліфах клінкеру вільний оксид кальцію спостерігається без травлення у вигляді округлих зерен з характерним рельєфом, а вільний оксид магнію утворює кутоваті октаедричні кристали або також округлі зерна. При травленні шліфа водою вільні CaO і MgO виявляються більш виразно. У відбитому світлі можна виявити і такі фази клінкеру, ідентифікація яких у прохідному світлі викликає певні труднощі: це лужний алюмінат кальцію, який називається "темною проміжною речовиною", що кристалізується у вигляді призм та має склад NC_8A_3 ($Na_2O \cdot 8CaO \cdot 3Al_2O_3$) і скловидну фазу клінкеру. Користуючись методом мікроскопічного аналізу у відбитому світлі, багатьом дослідникам вдалось встановити велике число структурних різновидностей аліту і беліту.

Поліровані шліфи можна протравлювати одним сильно діючим травником для виявлення однієї або двох фаз, які цікавлять, проте використовується і послідовне протравлення декількома травниками. Так, можна спочатку протравити шліф дистильованою водою для виявлення вільних CaO і MgO, потім вплинути на нього 10%-им розчином NH_4Cl для виявлення аліту і беліту і, накінець, 10%-им водним розчином KOH для виявлення скловидної фази.

Дослідження непрозорих об'єктів у відбитому світлі, наприклад, при вивченні мікро- та макроструктури різних твердих матеріалів проводять також за допомогою **металографічних мікроскопів**, які поділяються на: вертикальні - призначені для візуального спостереження непрозорих мікропрепаратів у звичайному і поляризованому світлі, світлому полі, з прямим і бічним освітленням та фотографуванням об'єкту; горизонтальні - призначені для досліджень у світлому полі при прямому та бічному освітленні, а також у темному полі і поляризованому світлі.

Використовуючи поліровані шліфи, виготовлені за звичайною методикою можна визначати **мікротвердість** кристалів або зерен шляхом вдавлювання алмазної піраміди в кристали із розміром біля

100 мкм. Для визначення мікротвердості, яка характеризується числом твердості, що являє собою відношення навантаження до площі повер-хні відбитку, визначають діагональ відбитку за допомогою мікроскопа. Величина мікротвердості залежить від структури кристалу, типу і сили хімічних зв'язків між іонами, координаційних чисел, виду та кількості дефектів у ґратці та ін.

13.4.3. Метод ультрамікроскопії

Метод ультрамікроскопії засновано на такому ж принципі як і метод темного поля у прохідному світлі. Освітлення препарату в ультрамікроскопах проводиться перпендикулярно до напрямку спостереження. Стає можливим виявити наддрібні деталі об'єкту, розміри яких знаходяться в межах $(2...50)10^{-9}$ м, а це є далеко за межами роздільної здатності звичайних світлових мікроскопів і зумовлено дифракцією світла на частинках, наприклад, колоїдних. При сильному бічному освітленні кожна частинка в ультрамікроскопі відмічається спостерігачем як яскрава дифракційна пляма на темному фоні. Ультрамікроскоп не дає зображень оптичних досліджуваних об'єктів, тому не можна визначити істинні розміри, форму і структуру частинок. Проте, використовуючи цей метод, можна встановити наявність і концентрацію частинок, розрахувати їх середній розмір.

Ультрамікроскоп розробили німецький Фізик Г.Зідентоф і австрійський хімік Р.Зігмонді (1903р.). В запропонованій ними схемі ультрамікроскопа із щілиною (рис. 13.5, а) досліджувана система нерухома.

Кювета 5 із досліджуваним об'єктом освітлюється джерелом світла 1 (2 - конденсор, 4 - освітлювальний об'єктив) через вузьку прямокутну щілину 3, зображення якої проектується у зону спостереження. В окуляр мікроскопа спостереження 6 видно крапкоподібні світні плями від частинок, що знаходяться у площині зображення щілини. Вище і нижче зони освітлення наявність частинок не виявляється.

В ультрамікроскопі із проточною кюветою 5 (рис. 13.5, б) досліджувані

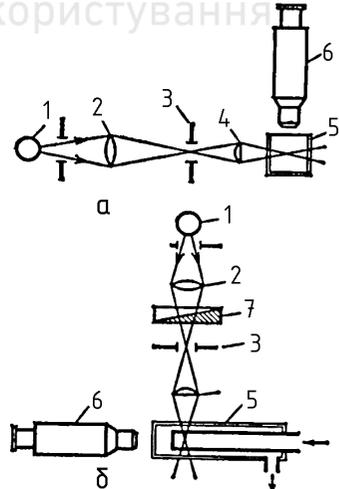


Рис. 13.5. Принципова схема ультрамікроскопа із щілиною (а) і проточною кюветою (б)

частинки рухаються назустріч оку спостерігача. Перетинаючи зону освітлення, вони рееструються як яскраві спалахи візуально або за допомогою фотометричного пристрою. Регулюючи яскравість освітлення частинок рухомим фотометричним клином 7, можна виділити для реєстрації частинки, розмір яких перевищує задані граничні межі. За допомогою даного методу визначають концентрацію золю в межах від 1 до 10^7 частинок в 1 см^3 .

Ультрамiкроскопiю використовують для дослідження дисперсних систем, степеню забруднення оптично прозорих середовищ сторонніми включеннями для контролю чистоти води та ін. рідин.

13.4.4. Метод спостереження об'єктів у поляризованому світлі

Метод спостереження у поляризованому світлі (як у прохідному, так і у відбитому) використовується для дослідження під мікроскопом анізотропних об'єктів, таких як мінерали, руда, зерна в шліфах сплавів та ін.

Лінійно- або плоскополяризоване світло являє собою світлові хвилі із одним-єдиним напрямком коливань вектора напруженості електричного поля \vec{E} і магнітного поля \vec{H} (між собою вони взаємно-перпендикулярні) у площині перпендикулярній до напрямку поширення світла, тобто хвилі із цілком впорядкованим напрямком коливань. В той час як природне світло являє собою сукупність світлових хвиль із всіма можливими напрямками коливань, швидко і невпорядковано міняючими один одного; сукупність ця статистично симетрична відносно хвильової нормалі, тобто характеризується невпорядкованим напрямком коливань.

Оптична анізотропія - це різні оптичні властивості середовища в залежності від напрямку поширення у ньому оптичного випромінювання (світла) та його поляризації. Вона проявляється у подвійному променезаломленню, дихроїзмі, у зміні еліптичної поляризації світла і обертанні площини поляризації, що відбувається в оптично активних речовинах.

За допомогою аналізаторів і компенсаторів, які включені в оптичну систему мікроскопа вивчається зміна поляризації світла, яке пройшло через препарат. Використання фазоконтрастного пристрою дозволяє визначити показники заломлення дрібнокристалічних речовин і проводити вивчення тонких структур (глинистих мінералів та ін.). Поляризоване світло необхідне для визначення оптичної густини. **Оптична густина** D - це міра непрозорості шару речовини завтовшки l



для світлових променів. Вона характеризує послаблення оптичного випромінювання в шарах різних речовин. У випадку невідбиваючого шару оптична густина дорівнює:

$$D = \lg \frac{I_0}{I} = k_\lambda \cdot l \quad (13.4)$$

де I_0 - інтенсивність променя, що падає на поглинаюче середовище; I - інтенсивність випромінювання, яке пройшло поглинаюче середовище; k_λ - показник поглинання середовища для випромінювання із довжиною хвилі λ . Оптична густина зручна для обрахунків, оскільки вона змінюється на декілька одиниць, тоді як величина I_0/I може для різних зразків і на різних ділянках спектру змінюватись на кілька порядків.

13.4.5. Метод дослідження у люмінесцентному світлі та флуоресцентна мікроскопія

Метод дослідження у люмінесцентному світлі засновано на тому, що під мікроскопом вивчається зелено-оранжеве свічення об'єкту, яке виникає при його освітленні синє-фіолетовим або ультрафіолетовим світлом. Для цієї мети перед конденсором і після об'єктиву мікроскопа вводять відповідні світлофільтри. Перший із них пропускає від джерела - освітлювача тільки таке випромінювання, яке викликає люмінесценцію об'єкта, другий (після об'єктива) пропускає до ока спостерігача тільки світло люмінесцентне. Метод використовується у мікрохімічному аналізі, дефектоскопії та ін.

Різні види люмінесценції визначаються характером енергії збудження та хімічними властивостями люмінесцентних речовин. З великого числа люмінесценції найбільше значення має флуоресценція, яка характеризується такими основними властивостями:

- спектром поглинання і флуоресценції,
- виходом флуоресценції,
- тривалістю флуоресценції,
- поляризацією флуоресцентного випромінювання.

Флуоресценція - свічення, яке припиняється зразу після видалення джерела збудження. **Фосфоресценція** - свічення, яке триває певний час після видалення джерела збудження. **Фотолюмінісценція** - люмінесценція, яка збуджується оптичним випромінюванням, це свічення, яке викликається поглинанням променевої енергії.

Люмінесцентний мікроскоп використовується для дослідження речовин, які при впливі на них зовнішньої енергії (енергії збудження) починають випромінювати світло – флуоресциувати. Джерелом збу-

дження свічення досліджуваного зразка може бути нагрівання, потік електронів (катодні промені), ультрафіолетове та рентгенівське опромінювання об'єкту та ін. Випромінювання від джерела (рис. 13.6) проходить світлофільтр 2 для виділення збуджуючого випромінювання, а власна флуоресценція зразка 3 спостерігається після світлофільтра 4 в окуляр 6.

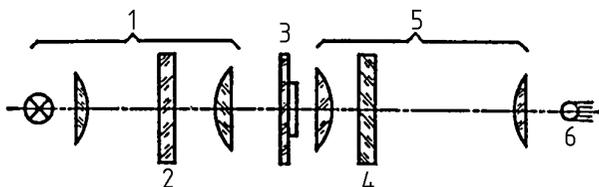


Рис. 13.6. Принципова схема люмінесцентного мікроскопа:

1 - освітлювальна система; 2 - світлофільтр; 3 - об'єкт; 4 - запираючий світлофільтр; 5 - система спостереження; 6 - окуляр

У мікроскопах типу МЛ - 2 і МЛ - 3 флуоресценція збуджується ультрафіолетовим випромінюванням. Вони також обладнані фазово-контрастними пристроями типу К-4 і КФ-5.

За допомогою люмінесцентного аналізу можна визначати хімічний склад речовини в окремих досить малих його ділянках, виявляти дрібні включення, вивчати процес перетворення речовини.

13.4.6. Методи спостереження в ультрафіолетових та інфрачервоних променях

Метод спостереження в ультрафіолетових променях дозволяє збільшити граничну роздільну здатність мікроскопа, пропорційну $1/\lambda$. Цей метод збільшує можливості мікроскопічних досліджень також за рахунок того, що частинки багатьох речовин, прозорі у видимому світлі, сильно поглинають ультрафіолетове випромінювання певних довжин хвиль, а також легко розрізняються в ультрафіолетовому зображенні, яке реєструють фотографуванням або за допомогою електронно-оптичного перетворювача або люмінесцируючого екрану.

Метод спостереження в інфрачервоних променях також потребує перетворювання неспостерігаємого для ока зображення у видиме шляхом його фотографування або за допомогою електронно-оптичного перетворювача. Інфрачервона мікроскопія дозволяє вивчати внутрішню структуру об'єктів, непрозорих у видимому світлі, наприклад, мінералів, деяких кристалів, темного скла та ін.



13.4.7. Методи фазового та інтерференційного контрасту

Метод фазового контрасту використовується для одержання зображень прозорих і безколірних об'єктів, не спостережуваних за методом світлого поля. Метод заснований на тому, що навіть при малій різниці показників заломлення світла об'єкта і середовища світлова хвиля, яка пройшла крізь них, зазнає різні зміни за фазою і набуває, так званий, фазовий рельєф. Такі фазові зміни перетворюються у зміну яскравості ("амплітудний рельєф") за допомогою фазової пластинки (фазового кільця), розміщеної поблизу заднього фокусу об'єктива. Промені, що пройшли через препарат, повністю проходять через фазове кільце, яке змінює їх фазу на $\lambda/4$. В той же час промені, розсіяні у препараті (відхилені), не попадають у фазове кільце і не одержують додаткового зсуву фази. Із врахуванням фазового зсуву в препараті різниця фаз між променями відхиленими і не відхиленими виявляється близькою до 0 або $\lambda/2$. Внаслідок інтерференції світла у площині зображення препарату вони помітно підсилюють або послаблюють один одного, створюючи контрастне зображення структури препарату, у якому розподіл яскравостей відтворює вказаний вище фазовий рельєф. В такий спосіб можна розділяти нерівності мікроструктури розміром 20...50Å, а при використанні спеціальних методів декорування - і більш менші.

Метод інтерференційного контрасту полягає у тому, що кожен промінь, який входить у мікроскоп, роздвоюється: один проходить крізь спостережувану частинку, а другий - повз неї. В окулярній частині мікроскопа обидва променя знову накладаються та інтерферують між собою. Результат інтерференції визначається різницею ходу променів δ , яка виражається формулою:

$$\delta = N\lambda = (n_0 - n_m)d \quad (13.5)$$

де n_0 , n_m - показники заломлення світла відповідно частинки і оточуючого середовища; d - товщина частинки; N - порядок інтерференції.

Принципова схема одного із способів здійснення інтерференційного контрасту приведена на рис. 13.7.

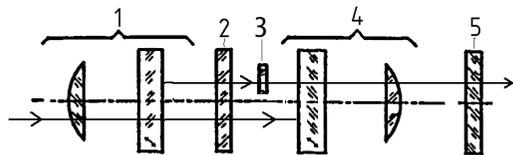


Рис. 13.7. Оптична схема способу інтерференційного контрасту

Конденсор 1 і об'єктив 4 оснащені двоякозаломлюючими пластин-

ками (зазначено на рисунку діагональними стрілками), перша із яких розчіплює вихідний світловий промінь на два променя, а друга з'єднує їх. Один із променів, проходячи через об'єкт 3, запізнюється за фазою (одержує різницю ходу у порівнянні із другим променем). Величина такого запізнення вимірюється компенсатором 5.

У випадку непрозорих об'єктів використовують мікроінтерферометр Лінніка, наприклад, типу МІІІ-4, принципова схема якого приведена на на рис. 13.8.

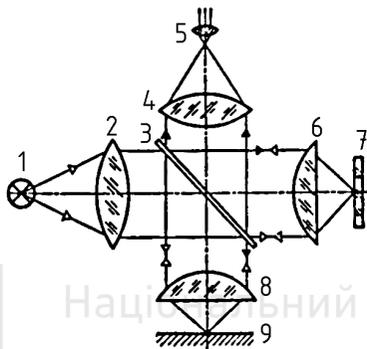


Рис. 13.8. Принципова схема мікроінтерферометра типу МІІІ-4:

1 - джерело світла; 2 - коліматор; 3 - скляна пластинка; 4 - лінза; 5 - окуляр; 6 і 8 - об'єктиви; 7 - еталонне дзеркало; 9 - об'єкт

Паралельний пучок променів від коліматора розділяється пластинкою 3 на два пучка однакової інтенсивності. Пучок порівняння попадає на дзеркало 7 і відбивається знову на пластинку 3. Другий пучок попадає на об'єкт і також відбивається. Відбитий пучок світла несе інформацію про стан відбиваючої поверхні. На пластинці 3 обидва пучка з'єднуються знову в один пучок та інтерферують у фокальній площині лінзи 4. Одержану інтерференційну картину спостерігають через окуляр. За профілем смуг на інтерференційній картині можна визначити глибину тріщин, сходинок та ін. Мікроскоп МІІІ-4 дозволяє визначати товщини від 0,03 до 1 мкм, а також фотографувати зображення.

Метод інтерференційного контрасту у деякому відношенні подібний із методом фазового контрасту - обидва вони засновані на інтерференції променів, які пройшли через мікрочастинку та повз неї. Відмінність інтерференційного методу фазового контрасту полягає головним чином у можливості із високою точністю (до $\lambda/300$) змінювати різницю ходу, що вноситься мікрооб'єктом, використовуючи компен-



сатори. На відміну від методу фазового контрасту інтерференційний не дає ореолів на елементах структури, дозволяє виявити деталі мікроструктури як із малими, так і з великими градієнтами показників світлозаломлення і товщини. Цей метод використовується для дослідження поверхонь сколу, тріщин, ліній ковзання, вимірювання товщини тонких плівок та ін.

Багатопроменеві інтерференційні мікроскопи засновані на тому ж принципі, але розділення одного пучка на кілька пучків ускладнює їх конструкцію, проте збільшує роздільну здатність.

13.4.8. Високо- і низькотемпературна мікроскопія

За допомогою високотемпературного мікроскопа можна проводити дослідження об'єктів у прохідному і відбитому світлі при температурах від 30°C до 3000°C. Нагрівний елемент пічки-камери або нагрівного столика виготовляється із ніхромової (до 1000°C) і платиновородієвої (до 1600°C) спіралей, а більш високі температури досягаються у вакуумних пічках з графітовими, вольфрамовими і молібденовими нагрівниками. В мікроскопах використовуються довгофокусні об'єктиви або застосовується тепловий захист короткофокусних об'єктивів за допомогою проміжної лінзи. Дослідження можна проводити у вакуумі або будь-якому захисному газовому середовищі. Високотемпературна мікроскопія призначена для вивчення температурних перетворень неорганічних і органічних матеріалів, для визначення температур плавлення кристалічних і розм'якшення аморфних речовин, ідентифікації фаз, дослідження мікроструктури металів і сплавів у тому числі під навантаженням (в такому разі мікроскоп забезпечено пристроєм для створення деформацій на стиск і розтяг зразків) та ін.

Низькотемпературний мікроскоп оснащений охолоджувальною камерою з використанням зріджених газів: до -81,5°C фреон, до -151,8°C криптон, до -185,7 °C аргон, до -192,2 °C повітря, до -195,5 °C азот. Найбільш зручним і безпечним є рідкий азот. Створені конструкції охолоджувальних камер, які можуть бути пристосовані до металографічних і поляризаційних мікроскопів і застосовуються для дослідження зміни структури матеріалів у тому числі в процесі їх статичного навантаження, та ін.

13.4.9. Телевізійна мікроскопія

В телевізійній мікроскопії світло, яке пройшло через досліджуваний об'єкт, проектується на трубку фотопомножувача, а виникаюча при цьому напруга підсилюється і використовується при цьому для

керування яскравістю вторинної катодно-променевої трубки, яка дає макро- і мікроскопічні зображення об'єкту. Такий пристрій має дві переваги у порівнянні із звичайним мікроскопом. По-перше, будь-яка відмінність у відбиваючій здатності перетворюється в зміну напруги, яка за допомогою електронного пристрою створює зображення, що дозволяє швидко визначити, наприклад, розмір зерен. По-друге, роздільна здатність і контраст можуть бути збільшені за допомогою відповідної техніки підсилення. На рис 13.9 показано телевізійний скануючий пристрій і вигляд досліджуваної ділянки об'єкта для визначення площі включень, розміру зерен та ін.

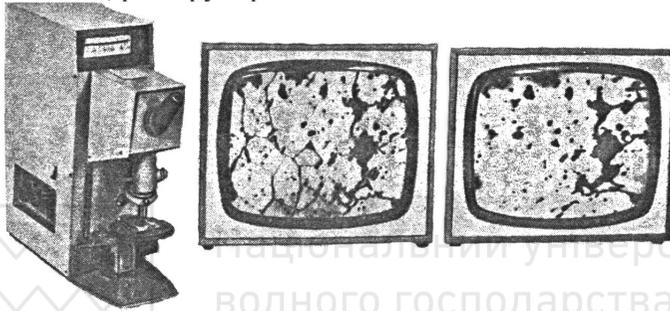


Рис. 13.9. Телевізійний мікроскоп для фазового аналізу

Вигляд досліджуваної ділянки поверхні представлено на лівому екрані, а справа - деталі структури, яка підлягає вимірюванню.

13.5. Питання самоконтролю

1. Оптична схема і принцип дії мікроскопа та основні його вузли.
2. Збільшення та роздільна здатність мікроскопа.
3. Вимірювання лінійних розмірів об'єкта досліджень.
4. Методи досліджень матеріалів у прохідному світлі.
5. Методи досліджень матеріалів у відбитому світлі.
6. Метод ультрамікроскопії.
7. Плоскополяризоване світло, оптична анізотропія, оптична густина. Метод досліджень у поляризованому світлі.
8. Флуоресценція, фосфоресценція, фотолюмінісценція. Метод досліджень у люмінесцентному світлі.
9. Методи спостережень в ультрафіолетових та інфрачервоних променях.
10. Методи фазового та інтерференційного контрасту.
11. Високо- і низькотемпературна мікроскопія.



Література

1. Полякова Н.И. Микроскопы.Л.:1969.
2. Ландеберг Г.С. Оптика.-М.: Физ.-мат. л-ра, 1976. -926с.
3. Мчедлов-Петросян О.П. Химия неорганических строительных материалов.-М.:Стройиздат, 1988.-304с.
4. Горшков В.С., Тимашев В.В., Савельев В.Г. Методы физико-химического анализа вяжущих веществ.-М.:Высш.школа,1981.-335с.
5. Бутт Ю.М., Тимашев В.В. Практикум по химической технологии вяжущих материалов.-М.:Высш.школа, 1973.-504с.
6. Физический энциклопедический словарь. -М.: Советская энциклопедия, 1983.-928с.





14. ЕЛЕКТРОННА МІКРОСКОПІЯ

Електронна мікроскопія - метод досліджень мікроструктури речовини, матеріалів за допомогою електронного мікроскопа, який дозволяє розглядати частинки розміром до $3 \dots 5 \text{ \AA}$. Електронний мікроскоп - єдиний прилад, який дозволяє безпосередньо спостерігати і вивчати найменші частинки речовини - атоми і молекули. Електронна мікроскопія використовується при дослідженні структури будівельних матеріалів на атомно-молекулярному рівні, у вивченні будови мінералів і гірських порід, гідратації і твердіння мінеральних в'язучих, будови і змін під дією зовнішніх чинників на полімерні матеріали та ін. Корисне збільшення електронних мікроскопів наближається до 300000 раз.

14.1. Оптична схема та вузли електронного мікроскопа

Оптичні схеми електронного і оптичного мікроскопів аналогічні, лише тільки елементи оптичного мікроскопа замінені в електронному відповідно електричними елементами (рис. 14.1): замість освітлювача - джерело електронів, так звана "електронна гармата", замість скляних лінз - електронні лінзи (електромагнітні котушки) - конденсорна, об'єктивна і проєкційна. Вони використовуються для фокусування електронних пучків. Вузли мікроскопа утворюють колону, в якій системою форвакуумного і дифузійного насосів підтримується вакуум (тиск до 10^{-6} мм рт. ст.) (0,1...

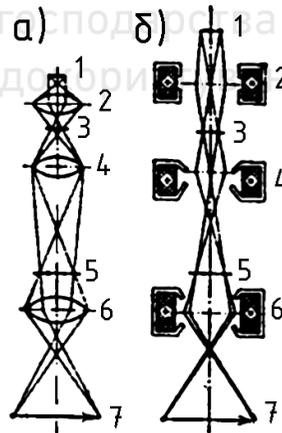


Рис. 14.1. Схеми мікроскопів на просвічування:

а - оптичного, б - електронного, 1 - джерело світла (електронів); 2 - конденсорна лінза; 3 - об'єкт досліджень; 4 - лінза об'єктива; 5 - проміжне зображення; 6 - проєкційна лінза; 7 - остаточне зобра-

Джерелом електронів в електронному мікроскопі є шпилькоподібний або у вигляді голки катод з вольфраму, який розігрівається до температури порядку 2500°C . Термоємисійні електрони формуються в пучок і прискорюються електронною гарматою. Величина прискорюючої напруги визначає товщину об'єкта, яку можна "просвітити" електронним пучком. В 100 кВ за допомогою електронного мікроскопа вивчають об'єкти товщиною від 10 до кількох тисяч Å . Існують мікроскопи з підвищеною прискорюючою напругою до 200 кВ , які призначені для досліджень більш грубих об'єктів. Надвисоковольтні електронні мікроскопи з прискорюючою напругою $0,50\dots 0,65$; $1,0\dots 1,5$ і 3 МВ призначені для досліджень об'єктів завтовшки до $1\dots 10\text{ мкм}$ ($10^4\dots 10^5\text{Å}$).

Конденсорні лінзи визначають величину освітлення об'єкта в широких межах, здійснюючи фокусування розбіжного електронного пучка, генеруемого гарматою. Вони, як правило, електромагнітні, незалежно від типу мікроскопа.

Об'єктивна лінза формує початково збільшене зображення.

Об'єтив являє собою сильну лінзу із малою фокусною відстанню: $2\dots 3\text{ мм}$ для електромагнітних лінз і $6\dots 7\text{ мм}$ для електростатичних. Пучок електронів проходить через досить тонкий досліджуваний зразок, який розміщується близько від фокальної площини лінзи.

Апертурна діафрагма (рис. 14.2) використовується для відсікання променів, які після проходження об'єкта входять в об'єтив під кутом більшим за апертурний, визначаємий діаметром цієї діафрагми, затримується нею і не приймає участі в утворенні зображення. Використання променів з малими апертурами приводить до відносно великої глибини різкості, тобто до здатності об'єктива створювати чітке зображення різних ділянок просторового об'єкта. Мале значення апертури електронних променів в об'єктивній лінзі приводить до необхідності використання освітлювачів з великою електронною яскравістю і їх достатньо вимогливої юстировки.

Проекційна і проміжна лінзи. Первинне зображення досліджуваного об'єкта ще раз збільшується проекційною лінзою, яка створює остаточне зображення на екрані мікроскопа і фіксуєме на фотоплівці. Для одержання більших і повільно регульованих збільшень між об'єктивною і проекційною лінзами розміщують проміжну лінзу. Об'єкт і підкладка, на якій він знаходиться, або різні ділянки досліджуваного

об'єкта розсіюють електрони по-різному. Чим більшу розсіюючу здатність має та або інша ділянка, тим більш темним буде його зображення на екрані, оскільки через апертурну діафрагму пройде менше число електронів. Внаслідок цього на екрані створюється картина об'єкта в цілому. Для одержання чіткого зображення необхідно, щоб предметна площина проміжної лінзи співпадала з площиною зображень об'єктивної лінзи, а площина зображень проміжної лінзи - з предметною площиною проекційної.

Камера спостереження призначена для візуального спостереження остаточного зображення і є з'єднувальною ланкою між проекційною лінзою і фотокамерою. Вона має екран у вигляді алюмінієвої пластинки, на поверхні якої нанесено шар люмінофора.

Фотокамера здійснює реєстрацію електронних зображень на фотопластинках.

Предметний столик призначено для кріплення об'єкта досліджень і його переміщення на 2...3 мм в двох перпендикулярних напрямках.

14.2. Роздільна здатність і збільшення електронного мікроскопа

Роздільна здатність і збільшення - основні характеристики оптичного і електронного мікроскопів. Роздільна здатність - це величина обернена мінімальній відстані між двома точками об'єкта, які роздільно зображаються приладом. Роздільна здатність оптичних мікроскопів обмежена явищем дифракції світла на частинках співрозмірних за розмірами із довжиною світлової хвилі, яка огинає такі частинки, і виявити їх не вдається.

Електронний мікроскоп в загальному аналогічний оптичному, або світловому, але із тією різницею, що для освітлення зразка замість світла із довжиною хвилі біля 5000 Å використовують потік електронів з довжиною хвилі біля 0,05 Å. Це означає, що електронний мікроскоп в потенції може мати роздільну здатність на п'ять порядків вищу, ніж оптичний. Проте, реально із-за обмежень, зумовлених конструкцією електронних лінз і методів препарування зразків, розділення може бути досягнуто лише біля 2 Å, тобто роздільна здатність покращується в 1000 раз.

Відомо ряд методів, які дозволяють визначити збільшення, що дає електронний мікроскоп - це методи стандартних об'єктів, змішень, дифракційної ґратки, мікрочастинок і ниток. Метод стандартних

об'єктів найбільш простий і використовує для приладів будь-якого типу. Його суть полягає у наступному. На оптичному мікроскопі якомога точніше вимірюють діаметр отворів об'єктуотримувача на проміжному екрані $D_{об1}$ і апертурної діафрагми $D_{ан1}$ (поля зору). Після цього їх поміщають в електронний мікроскоп і досягають різкого збільшення об'єктуотримувача на проміжному екрані, а апертурної діафрагми - на кінцевому. По сітці, нанесеної на проміжному екрані, вимірюють діаметр отвору об'єктуотримувача $D_{об2}$, а діаметр зображення апертурної діафрагми $D_{ан2}$ визначають на кінцевому екрані або по фотографічному знімку. Потім розраховують збільшення об'єктивної і проєкційної лінз (першої і другої ступені):

$$\text{Збільшення об'єктивної лінзи } M_1 = D_{об2}/D_{об1} \quad (14.1)$$

$$\text{Збільшення проєкційної лінзи } M_2 = D_{ан2}/D_{ан1} \quad (14.2)$$

Загальне збільшення дорівнює добутку збільшень, яке дає обома ступенями $M = M_1 \cdot M_2$. (14.3)

Похибка у визначенні збільшення за цим методом дорівнює приблизно 10%, а для інших методів вона знаходиться в межах від 1 до 3%.

14.3. Типи електронних мікроскопів

Електронні мікроскопи поділяють на магнітні (електромагнітні і магнітостатичні), електростатичні і комбіновані. Магнітні (головним чином електромагнітні) мікроскопи складають порядку 95% від усіх, що використовуються в наш час.

За принципом дії і способом дослідження об'єктів розрізняють такі типи електронних мікроскопів: на просвічування, на відбивання, емісійні, растрові і тіневі. Найбільш поширені мікроскопи на просвічування, які мають високу роздільну здатність та універсальність.

За роздільною здатністю електронні мікроскопи розділяють на три класи: перший - роздільна здатність 8...15 Å, другий - 20...30 Å, третій - 50...150 Å. Для розширення діапазону досліджень деякі моделі електронних мікроскопів оснащені пристроями для нагрівання або охолодження об'єкту досліджень, для механічного впливу на зразок.

В електромагнітному електронному мікроскопі на просвічування (рис. 14.1) пучок електронів спочатку фокусується на об'єкті конденсорною лінзою, а потім проходить обмежувальну апертурну діафрагму і попадає в об'єктивну лінзу, яка створює на проміжному екрані перше збільшене зображення об'єкта. Через невеликий отвір цього екрану і проєкційну лінзу, яка створює вторинне збільшення зображення

об'єкта частина потоку електронів створює зображення на другому екрані. Під екраном для фотографування зображення об'єкта розміщена касета з фотопластинкою або фотоплівкою.

В емісійному електронному мікроскопі зображення об'єкта здійснюється електронами, які випромінюються об'єктом внаслідок його нагрівання (термоелектронна емісія), освітлення (фотоелектронна емісія) або іонами (вторинна емісія).

Зображення у мікроскопі на відбивання одержується у розсіяних (відбитих) променях.

В основу тіневих електронних мікроскопів покладено принцип тінового відображення досліджуваного об'єкта. В якості точкового джерела освітлення використовується електронний зонд.

В скануючих (растрових) електронних мікроскопах зображення створюється шляхом розгортки елементів об'єкта також електронним зондом - дуже тонким електронним пучком з перерізом порядку 0,1...0,01 мкм (за принципом одержання телевізійного зображення). Метод одержав назву растрової електронної мікроскопії і буде розглянуто окремо, оскільки поруч із електронною мікроскопією на просвічування, найбільш поширених.

14.4. Методи досліджень в електронній мікроскопії

В електронній мікроскопії розрізняють прямі методи досліджень (на просвічування) і опосереднені (за допомогою реплік - відбитків із поверхні зразка). Прямі методи застосовують лише для тонкодисперсних матеріалів і тонких плівок. Мала товщина зразка необхідна для того, щоб досягнути прозорості його для електронів. Чим більша товщина і густина об'єкта, тим сильніше відхилення електронів, а зображення одержується лише за рахунок електронів, які пройшли об'єкт або відхилились під малим кутом. Крім того, для досліджень прямими методами зразки повинні бути стійкими до впливу високих температур і вакууму та необхідною контрастністю.

Об'єкт вносять у мікроскоп на діафрагмі - круглій металевій пластинці діаметром 2...3 мм із отвором діаметром 0,1...0,2 мм посередині або металевій сітці, здебільше із міді, відстань між дротинками якої не більша за 0,1 мм. Зразок попередньо наносять на тонку плівку-підкладку, включають його у склад плівки, закріплюють безпосередньо на сітці або діафрагму (волокнисті зразки) або кріплять на сітках із волокнистих частинок. Плівки (підкладки) бувають лакові, вугільні, кварцові, оксидні або титанові. Репліки, що використовують в якісних



методах досліджень, бувають лакові, кварцові, вуглецеві. Плівки і репліки повинні бути прозорі для електронів, достатньо міцні і не мати при даному збільшенні помітної власної структури.

До основних прямих методів досліджень відносять світлопольний і темнопольний. В спеціальних методах досліджень використовують панорамний, стереоскопічний, фазовоконтрастну мікроскопію, метод муара, іонного травлення, декорування.

Розглянемо одержання світлопольного зображення (рис.14.2,а).

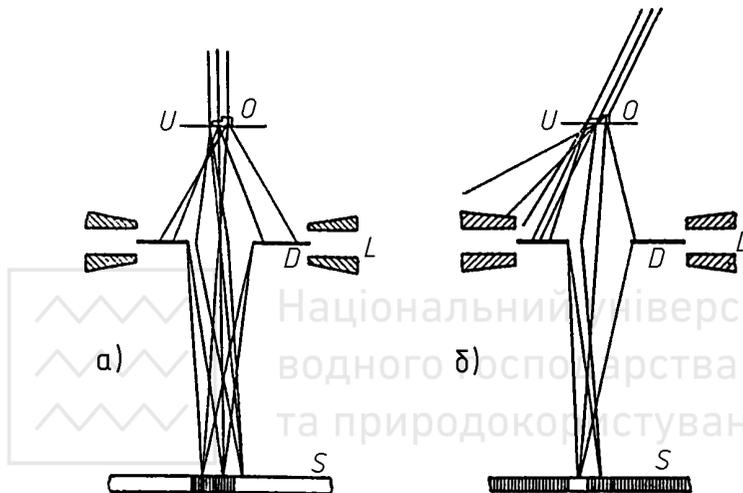


Рис. 14.2. Одержання світлопольного (а) і темнопольного (б) електроннооптичного зображення предмета

Нехай за предметом O , на який падає паралельний пучок монохроматичних електронів, поміщені електронна лінза L і апертурна діафрагма D . Остання затримує електрони, які розсіялись предметом на кут більший, ніж апертурний. Предмет знаходиться на дуже тонкій плівці U , слабо розсіюючій електрони. Внаслідок неоднорідності предмета його різні ділянки розсіюють електрони по-різному, причому, чим сильніше розсіюються ті, що пройшли через дану деталь предмета електрони, тим менша їх частина пройде через апертурну діафрагму. Тому, якщо за допомогою лінзи L одержати на флуоресцентному екрані S електронно-оптичне зображення предмета, то найменша густина падаючих на екран електронів буде в місцях, відповідаючих його найбільш розсіюючим щільним і грубим деталям, а ці місця на екрані будуть більш темними. Навпаки, менш розсіюючі деталі предмета будуть представлені на екрані більш світлими ділянками. Оскільки менш

за все розсіює електрони підтримуюча зразок плівка, то її зображення на флуоресцентному екрані буде яскравіше всього, утворюючи навколо зображення предмета світлий фон (поле).

При другому способі одержання зображення пучок електронів спрямовується на предмет під деяким кутом до головної оптичної осі електронно-оптичної системи так, щоб невідхилені електрони не попали в отвір діафрагми і повністю затримувались нею (рис. 14.2,б). Через отвір діафрагми проходять тільки ті електрони, які достатньо відхилились від свого початкового напрямку, а основна частина електронів, що пройшли тільки через підкладку U , не попадає в отвір діафрагми. У створенні зображення приймають участь лише ті електрони, які зазнають достатньо сильне розсіювання в самому предметі. В цьому випадку зображення найбільш щільних і грубих деталей виглядає темніше, а фон зумовлений електронами, розсіяними підкладкою для зразка, буде найбільш темним. Таке зображення називається темнопольним.

Темнопольне зображення досліджуваного об'єкта більш контрастне, ніж світлопольне, проте розділення при темнопольному зображенні дещо гірше.

Спеціальні методи досліджень об'єктів істотно розширили можливості електронного мікроскопа.

Панорамна зйомка потребує виготовлення великого числа фотографій з одного препарату при постійних умовах - іноді більше 100. Спостерігаємі деталі структури часто не вкладаються в одне поле зору, тому розглядають перекриваючі знімки окремих ділянок значної площі препарату, змонтовані в одну панораму, яка дає цілісну і більш ясну картину.

Стеріомікроскопічний метод дозволяє визначити структуру поверхні досліджуваного матеріалу, висоту і орієнтацію окремих аморфних і кристалічних фаз, характер розміщення кристалів та ін. Електронно-мікроскопічний відбиток стереоскопічної структури об'єкта одержується шляхом фотографування його під різними кутами із послідовним суміщенням двох знімків в стереоскопі.

Фазовоконтрасна мікроскопія використовується для підвищення контрасту зображення, яка визначається різною здатністю в розсіюванні електронів окремими складовими частинами (кристалами та ін.) препарату.

Часто недостатня контрастність окремих фаз об'єкта не дозволяє у повній мірі використати роздільну здатність електронного мікроскопа.



Для підвищення контрастності зображення в електронному мікроскопі використовують відтінення об'єкта, суть якого полягає у тому, що на досліджуваній прозорий препарат або його відбиток у вакуумі під гострим кутом напорошують тонкий шар метала із великим атомним номером (наприклад, хром, золото, уран та ін.), який розподіляється на поверхні препарату нерівномірно: підвищені місця поверхні покриваються більше, ніж тріщини. Внаслідок цього, на фотографії більш чітко чорно-біле зображення об'єкта.

Контрастність зображення підвищується без використання плівки-підкладки, тобто при нанесенні матеріалу безпосередньо на сітку. Підсилюється контрастність окремих фаз і при штучному їх "фарбуванні" шляхом введення в об'єкт частинок деяких металів, спроможних давати інше розсіяння електронів, ніж сама фаза.

В електронному мікроскопі підвищити контрастність можна, скориставшись способами світлової мікроскопії, наприклад, травленням препарату.

Метод муара - опосереднений метод структурного аналізу, який заснований на явищі інтерференції електронних променів, дифрагованих від двох один на одного кристалічних ґраток із близькими кристалграфічними параметрами. Інтерферуючі промені утворюють складну картину (муарові візерунки), яку можна розшифрувати, знаючи показники однієї з кристалічних ґраток. Цей метод дозволяє досліджувати структуру кристалічних тіл і, зокрема, характер розподілу різного роду дислокацій в кристалічній ґратці.

Метод іонного травлення полягає у тому, що ретельно відполірована поверхня досліджуваного зразка піддається бомбардуванню у вакуумі тими або іншими іонами: інертного газу, кисню, ртуті та ін. За допомогою іонного травлення проводять очищення поверхні шліфа від забруднень, які виникають в процесі шліфування і полірування, а також для видалення оксидної плівки; для виявлення межі кристалів і їх внутрішньої структури; для зміни структури поверхневого шару речовини з метою ініціювання рекристалізації, окислення, відновлення та ін. Його можна застосовувати до будь-яких мінералогічних об'єктів.

Метод декорування полягає у тому, що на поверхню конгломерату або монокристала способом вакуумного розпилення наноситься невелика кількість речовини, хімічно інертної до досліджуваного матеріалу. Внаслідок цього напилена речовина, кількість якої менша, ніж потрібно для утворення суцільної мономолекулярної плівки, концент-

рується тільки на активних ділянках поверхні об'єкта (дефектах, вузлах та ін.), утворюючи зародки кристалів і роблячи ці ділянки видимими, "декоруючи" їх. Найбільшого поширення одержав метод декорування мінералогічних об'єктів золотом. Товщина металевої плівки, нанесеної у вакуумі на поверхню зразка, складає 0,5...1,0 нм. Потім наносять вугільну плівку (репліку), яку відокремлюють від об'єкта разом із декоруючими кристаликами золота. Методика дозволяє виявити точкові дефекти, дислокації, особливості кристалічної поверхні та ін.

14.5. Методи препарування зразків для досліджень

В електронно-мікроскопічних дослідженнях спосіб виготовлення зразків відіграв вирішальну роль в об'єктивності і відтворенні, а це накладає певні вимоги:

- Об'єкт виготовляють у вигляді достатньо тонкої плівки або окремо диспергованих частинок. Максимальна товщина об'єкта для неорганічних речовин 10...20 нм, а для органічних 90...100 нм. Зразки із великою товщиною викликають сильну хроматичну аберацию, а дуже тонкі або із малою густиною не забезпечують достатньої контрастності зображення.

- Об'єкт повинен мати достатню міцність і не зазнавати змін у вакуумі під дією електронного бомбардування.

- Об'єкт не повинен заряджатись або іонізуватись, оскільки це приводить до спотворення зображення, яке створюється пучком електронів.

- Об'єкт повинен бути чистим, без забруднень домішками сторонніх речовин, бо інакше, внаслідок великого збільшення, зображення спотворюється. Чистота і якість об'єкта перед його поміщенням в електронний мікроскоп повинна контролюватись за допомогою світлооптичного мікроскопа.

- Методи препарування об'єкта повинні бути м'якими, а вплив на зразок мінімальний.

Всі методи препарування зразків для електронно-мікроскопічних досліджень поділяють на дві групи. Зразок поміщають в мікроскоп безпосередньо або виготовляють копію об'єкта - відбиток його поверхні (репліку).

В першому випадку (прямий метод) препарат досліджуваного матеріалу поміщають в мікроскоп на сітці або діафрагмі і кріплять в гільзу об'єктуотримувача мікроскопа. Здебільше використовують плетену мідну сітку з $10\ 000\ \text{отв}/\text{см}^2$, з якої штампують кружки необхід-

ного діаметра. Рідше користуються діафрагмою у вигляді круглої металеві пластинки діаметром 2 або 3 мм, в центрі якої є отвір діаметром 0,1...0,2 мм. Використовують також метод досліджень, коли об'єкт поміщають на плівку-підкладку, роль якої аналогічна предметному склу в оптичному мікроскопі. Плівки повинні бути достатньо міцними і не мати помітної власної структури при заданому збільшенні мікроскопа. Виготовляють їх як із органічних, так і неорганічних речовин: колодія, формвара, цапонлака, кварцу, оксиду алюмінію, вугілля, металеві та ін. Використовують також плівки-підкладки із отворами, які виготовляють із органічних матеріалів і металеві. В такому способі ділянки препарату, розміщені над отворами, дають зображення більш високого розділення, ніж ділянки над матеріалом плівки.

В другому випадку (опосереднений метод) репліку з поверхні масивних об'єктів виготовляють з матеріалу, який не має при даному збільшенні власної структури, прозорий для електронів і не руйнується під їх впливом у вакуумі. Відбитки рельєфу поверхні зразка повинні бути тонкими і точними. Одержують їх переважно за допомогою лаку, кварцу і вугілля. Існують також методи виготовлення реплік з порошків, суспензій, волокон, ультратонких зрізів та ін.

14.6. Растрова електронна мікроскопія

Загальна ідея роботи растрового (скануючого) електронного мікроскопа була сформульована М.Кноллем (1935р.), а перший надійно діючий прилад описано М.Арденне в 1938р. для роботи у режимі на просвічування, а також В.К.Зворикінім та ін. в 1942р.

14.6.1. Суть методу електронної растрової мікроскопії

Растровий (скануючий) мікроскоп не є звичайним електронним мікроскопом, в якому зображення створюється електронними лінзами за допомогою електронів, які пройшли через об'єкт. В приладах такого типу не використовуються електронно-оптичні системи для утворення і зміни масштабу зображення. Зображення будується по точкам і є результатом взаємодії електронного пучка з поверхнею зразка. Область спостереження послідовно опромінюється переміщуємим пучком електронів мікроскопа подібно скануванню в телебаченні, а відповідне зображення синхронно і синфазно будується таким самим чином. Електронний зонд, скануючий по об'єкту має невелику потужність і тому при його взаємодії з поверхнею зразка не відбувається його руйнування або нагрівання. Електронні лінзи, тим не менше, складають важли-

ву частину електронно-оптичної колони мікроскопа, проте вони використовуються для формування електронного пучка-зонда, тобто для проектування зменшеного зображення кінчика нитки катода на поверхню непрозорого для електронів зразка.

14.6.2. Електронні растрові мікроскопи на просвічування і відбивання

Скануючий мікроскоп, в якому використовуються електрони, які пройшли через об'єкт, називається електронний растровий мікроскоп на просвічування, а в якому використовуються відбиті від об'єкта електрони називається відповідно - на відбивання (рис. 14.3). Роздільна здатність скануючих електронних мікроскопів в основному визначається поперечним перерізом зонда розгортки. Такого типу мікроскопи мають на два порядку більшу глибину різкості, яка досягає 0,6...0,8 мм, ніж в електронних мікроскопах на просвічування, а зображення на екрані сприймається як трьохмірне. Досліджуваний зразок не потребує спеціальної підготовки: він поміщається в прилад в тому стані, який необхідний задумом досліду.

Растрові електронні мікроскопи із розжарювальним катодом призначені для дослідження масивних об'єктів із розділенням, істотно більш низьким, ніж в електронних мікроскопах на просвічування, а саме - від 50 до 200 Å. Прискорюючу напругу можна регулювати в межах від 1 до 30...50 кВ. На рис. 14.4 приведено принципову схему растрового електронного мікроскопа.

За допомогою двох або трьох електронних лінз на поверхню зразка фокусується вузький електронний зонд. Магнітні відхилюючі катушки розгортають зонд по заданій площі на об'єкті. При взаємодії електронів зонда із об'єктом виникає декілька видів випромінювання

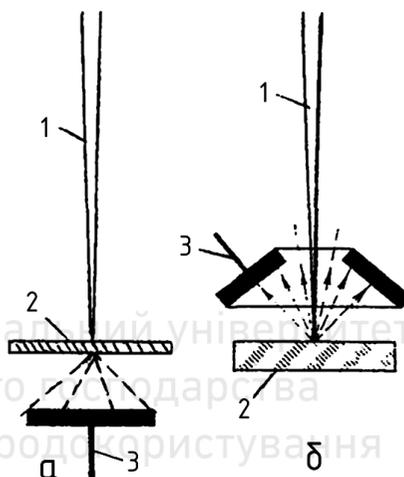


Рис. 14.3. Принципова схема скануючого мікроскопа:

а - на просвічування; б - на відбивання;
1 - електронний пучок; 2 - об'єкт; 3 - колектор електронів

(рис. 14.5) – вторинні і відбиті електрони; електрони, які пройшли через об'єкт (якщо він тонкий), рентгенівське випромінювання (гальмівне і характеристичне); світлове випромінювання та ін.

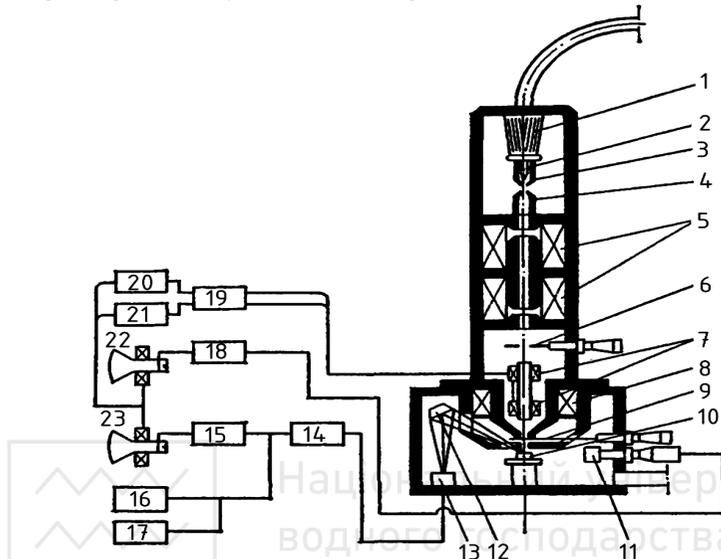


Рис.14.4. Принципова схема растрового електронного мікроскопа:

1 – ізолятор електронної гармати; 2 – V-подібний розжарювальний катод; 3 – фокусуєчий електрод; 4 – анод; 5 – конденсорні лінзи; 6 – діафрагма; 7 – двохрівнева відхиляюча система; 8 – об'єктив; 9 – діафрагма; 10 – об'єкт; 11 – детектор вторинних електронів; 12 – кристалічний спектрометр; 13 – пропорційний лічильник; 14 – попередній лічильник; 15 – блок підсилення; 16,17 – апаратура для реєстрації рентгенівського випромінювання; 18 – блок підсилення; 19 – блок регулювання збільшення; 20, 21 – блоки горизонтальної і вертикальної розгортки; 22, 23 – електронно-променеві трубки

Будь-яке із випромінювань може реєструватись відповідним детектором, перетворюючим випромінювання в електричні сигнали, які після підсилення попадають в електронно-променеву трубку і модулюють її пучок. Розгортка пучка електронно-променевою трубкою проводиться синхронно з розгорткою електронного зонда в растровому електронному мікроскопі, і на екрані електронно-променевої трубки спостерігається збільшене зображення об'єкта. Збільшення мікроскопа дорівнює відношенню висоти кадру на екрані трубки до ширини скануючої поверхні об'єкта. Фотографують зображення безпосередньо з екрана трубки. Збільшення зображення можна визначити як відно-

шення шляху, який пройшов пучок в записуючій системі, до відстані, пройденій синхронно відхиленим освітлюючим об'єкт скануючим пучком за один і той самий проміжок часу. Воно знаходиться в межах від 12 000 до 15 000 з розділенням біля 10 нм, що майже на два порядку нижче, ніж у сучасного електронного мікроскопа на просвічування.

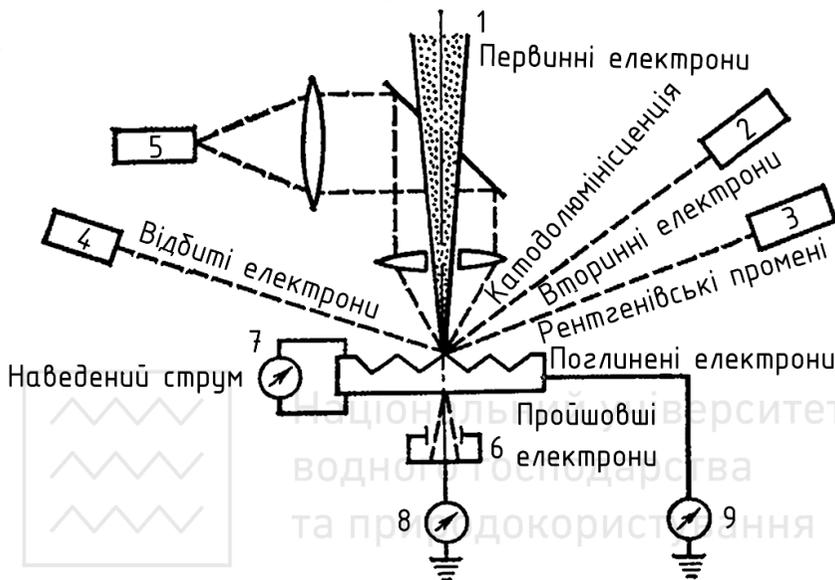


Рис. 14.5. Фізичні явища, які виникають при взаємодії електронного пучка з об'єктом та схема їх реєстрації:

1 - первинний пучок електронів; 2 - детектор вторинних електронів; 3 - детектор рентгенівського випромінювання; 4 - детектор відбитих електронів; 5 - детектор світлового випромінювання; 6 - детектор електронів, які пройшли через зразок; 7 - прилад для вимірювання наведеного на об'єкт електричного потенціалу; 8 - прилад для реєстрації струму проїшовших через об'єкт електронів; 9 - прилад для реєстрації струму поглинутих в об'єкті електронів

Основна перевага растрової електронної мікроскопії є висока інформативність приладу, зумовлена можливістю спостерігати зображення, використовуючи сигнали різних детекторів, що дозволяє досліджувати мікрорельєф, проводити структурний аналіз, розподіл хімічного складу по суб'єкту, проводити контроль технологічних процесів та ін.

Висока для растрового електронного мікроскопа роздільна здатність реалізується при формуванні зображення за допомогою вторин-

них електронів. Вона знаходиться в оберненій залежності від діаметра зони, з якої ці електрони емітують. Розмір зони залежить від діаметра зонда, властивостей об'єкта, швидкості електронів первинного пучка та ін. При великій глибині проникнення первинних електронів вторинні процеси, які розвиваються у всіх напрямках, збільшують діаметр зони і роздільна здатність зменшується. Детектор вторинних електронів складається із фотоелектронного помножувача і електронно-фотонного перетворювача, основним елементом якого є сцинтилятор. Число сигналів сцинтилятора пропорційне числу вторинних електронів, вибитих в даній точці об'єкта. Після фото-електронного підсилювача сигнал модулює пучок електронно-променевої трубки, величина якого залежить від топографії зразка, наявності локальних електричних і магнітних мікрополей, величини коефіцієнта вторинної електронної емісії, а також від хімічного вкладу зразка в даній точці.

Відбиті електрони захоплюються напівпровідниковим (кремнієвим) детектором. Контраст зображення зумовлюється залежністю коефіцієнта відбиття від кута падіння первинного променя і атомного номера елемента. Розділення у зображенні, одержаному у відбитих електронах нижче, ніж в одержаному за допомогою вторинних електронів (іноді на порядок величини). Із-за прямолінійності руху електронів до колектора інформація про окремі ділянки, від яких відсутній прямий шлях до колектора, губиться (виникає тінь). На контраст скануючого зображення в мікроскопі вирішальний вплив дає топографія поверхні об'єкта і його хімічний склад. Оскільки кількість відбитих електронів залежить від хімічного складу і мікрорельєфу (топографії) поверхні, то можна одержати два відповідних зображення: 1 - розподіл хімічних елементів по поверхні зразка, 2 - мікрорельєф поверхні зразка. Одержання зображення здійснюється за допомогою спеціальних парних детекторів відбитих електронів за принципом зображення на рис.14.6.

Зразок I складається із кількох частин різного хімічного складу. Детектори А і Б розміщені симетрично до падаючого пучка електронів, будуть фіксувати однакову кількість відбитих електронів і давати синхронні сигнали на реєструючу систему (лінії I_A , I_B). При русі пучка по зразку, на екрані одержується зображення, яке узгоджене з характером зміни хімічного складу матеріалу. Навпаки, зразок II хімічно однорідний, але має нерівну поверхню. Це приводить до несиметричного відбиття електронів від різних точок поверхні. Таким чином, в детектори А і Б буде попадати різна кількість відбитих електронів і їх

вихідні сигнали будуть різними за фазою (лінії Π_A , Π_B). При відніманні таких сигналів буде враховуватись вплив хімічного складу речовини і одержана різниця (лінія Π_{A-B}) дасть зображення мікрорельєфу поверхні. При додаванні сигналу (лінія I_{A+B}), навпаки, буде виключатись вплив рельєфу поверхні і одержане зображення буде характеризувати нерівномірність хімічного складу речовини.

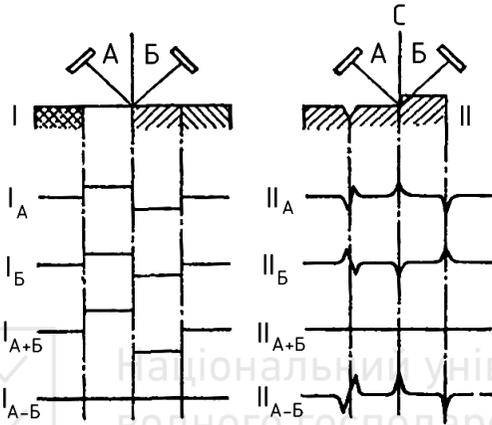


Рис. 14.6. Принципова схема одержання зображень розподілу елементів і мікрорельєфу поверхні у відбитих електронах за методом сканування:

I - зразок матеріалу, який складається з чотирьох частин різного хімічного складу; II - зразок гомогенного за хімічним складом матеріалу, але з виступами на поверхні; I_A , I_B , Π_A , Π_B - сигнали від детекторів A і B; I_{A+B} , Π_{A+B} - додавання величин сигналів; I_{A-B} , Π_{A-B} - віднімання величин сигналів

Рентгенівське характеристичне випромінювання виділяється або рентгенівським кристалічним спектрометром, або енергодисперсним датчиком-напівпровідниковим детектором (здебільше з чистого кремнію, легованого літієм). В першому випадку рентгенівські кванти після відбивання кристалом спектрометра реєструються газовим пропорційним лічильником, а в другому - сигнал, знімаємий з напівпровідникової пластини, підсилюється малощумною системою підсилення. Сигнал модулює пучок електронно-променевої трубки, і на екрані виникає картина розподілу того або іншого хімічного елемента на поверхні об'єкта. На растровому електронному мікроскопі проводять локальний рентгенівський кількісний аналіз: реєструють число імпульсів рентгенівських квантів від ділянки, на якій зупинено зонд, і порівню-

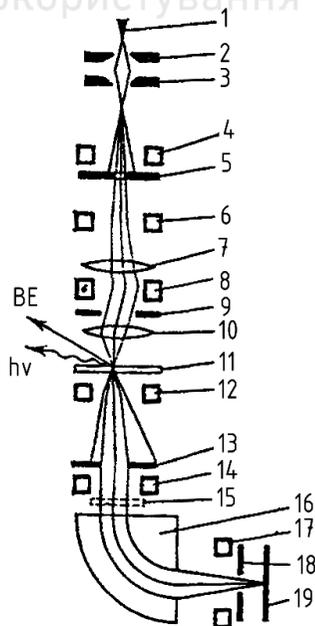


ють це число з еталонним. Енергодисперсний датчик реєструє всі елементи від Na до U при високій чутливості. Кристалічний спектрометр з набором кристалів із різними міжплощинними відстанями може ідентифікувати елементи від Be до U. Істотний недолік растрового електронного мікроскопа - велика тривалість процесу зняття інформації при дослідженні об'єктів. Порівняно високу роздільну здатність можна одержати, використовуючи електронний зонд достатньо малого діаметра, але при цьому зменшується сила струму зонда, внаслідок чого різко зростає вплив дробового ефекту, знижуючого відношення корисного сигналу до шуму. Щоб відношення сигнал/шум не падало нижче заданого рівня, необхідно вповільнити швидкість сканування для накопичення в кожній точці об'єкта достатньо великого числа первинних електронів і відповідно кількості вторинних). Внаслідок високої роздільної здатності реалізується лише при малих швидкостях розгортки. Іноді один кадр формується на протязі 10...15 хв.

Растрові електронні мікроскопи на просвічування мають таку ж високу роздільну здатність як і електронні мікроскопи на просвічування. В приладах використовують автоемісійні гармати, які забезпечують великий струм зонда малого діаметра (2...3 Å). Діаметр зонда зменшують дві магнітні лінзи (рис. 14.7).

Рис. 14.7. Принципова схема растрового електронного мікроскопа на просвічування:

1 - автоемісійний катод; 2 - проміжний анод; 3 - анод; 4 - відхиляюча система для юстування пучка; 5 - діафрагма "освітлювача"; 6, 8 - системи відхилення для розгортки електронного зонда; 7 - магнітна довгофокусна лінза; 9 - апертурна діафрагма; 10 - магнітний об'єктив; 11 - об'єкт; 12, 14 - системи відхилення; 13 - кільцевий колектор розсіяних електронів; 15 - колектор нерозсіяних електронів; 16 - магнітний спектрометр; 17 - відхиляюча система для відбору електронів з різною втратою енергії; 18 - щілина спектрометра; 19 - колектор; BE - вторинні електрони; $h\nu$ - рентгенівське випромінювання





На першій попадають не розсіяні електрони, і після перетворення та підсилення відповідних сигналів на екрані електронно-променевої трубки з'являється так зване темнопольне зображення. За допомогою мікроскопа можна досліджувати більш грубіші об'єкти, ніж з використанням електронного мікроскопа на просвічування, оскільки зростання числа не пружно розсіяних електронів з товщиною не впливає на розсіяння (після об'єкта оптика в растровому електронному мікроскопі на просвічування відсутня). За допомогою аналізатора енергії електрони, які пройшли через об'єкт, розділяються на пружно і непружно розсіяні пучки. Кожен пучок попадає на свій детектор, і на електронно-променевій трубці спостерігається відповідне зображення, яке містить додаткову інформацію про розсіюючі властивості об'єкта. Висока роздільна здатність мікроскопа досягається при повільній розгортці, оскільки для зонда діаметром лише 2... 3 Å струм одержується досить малим.

14.6.3. Растрова мікроскопія спеціального призначення

Розроблено конструкції електронних мікроскопів для аналітичних досліджень, емісійні, дзеркальні та ін. Підвищення роздільної здатності в зображеннях неперіодичних об'єктів до 1 Å і більше дозволяє реєструвати не тільки важкі, а і легкі атоми і візуально спостерігати та вивчати будову органічних речовин, що є важливим для області полімерних матеріалів. Особливо перспективним для дослідження складних об'єктів є поєднання скануючого мікроскопа з мас-спектрометром, що дозволяє одночасно із "зображенням" зразка встановити хімічний склад окремих ділянок. У мікроскопах спеціального призначення є приставки для нагрівання і деформації досліджуваного зразка, може використовуватись рентгенівський мікроаналізатор, проводиться електронний мікрокристалохімічний аналіз та ін.

14.7. Приклади використання електронної мікроскопії

За допомогою електронно-мікроскопічних досліджень методом суспензій можна вивчати глинисті і високодисперсні неглинисті мінерали фракцій менших за 1 мкм. За одержаними даними на основі характеристик морфологічних особливостей частинок і агрегатів проводиться ідентифікація окремих груп мінералів. Так, наприклад, для калієвої групи характерна шестигранна форма у площині плівки-

підкладки і чіткі контури кристалів (рис. 14.8).

Розміри і товщина частинок можуть змінюватись від кількох мікрон до 0,2...0,1 мкм, а товщина - від непрозорої для електронного променя до майже прозорих тонких листків. Величина частинок і їх товщина змінюються довільно: іноді зустрічаються крупні кристали каолініта та малої товщини і відносно грубі дрібні кристали, які дають чорне зображення. Кристали каолініта із добре вираженою гексагональною формою зустрічаються рідко, здебільше вони мають добре виражених лише кілька граней, проте цього достатньо для їх ідентифікації.

Галузит (рис. 14.9) найбільш часто зустрічається у вигляді паличкоподібних, трубчастих частинок, які добре діагностуються в електронному мікроскопі. Проте в деяких роботах є відомості про їх пластинкоподібний габітус.

Для мінералів групи гідрослюди найбільш характерна пластинкоподібна форма частинок із згладженими контурами, більш-менш ізометричними у площині плівки-підкладки (рис. 14.10) і рідше видовженими, трісковидними, що характеризує різні політипні модифікації гідрослюди.

Електронно-мікроскопічна картина мінералів монтмориллонітової групи залежить головним чином від катіона, який знаходиться у поглинаючому комплексі. Для монтмориллонітів, насичених іонами натрію, характерні дуже дрібні, майже прозорі частинки, які навіть при виготовленні зразка із суспензії можуть зливатись один із одним на плівці-підкладці, утворюючи своєрідну, майже прозору

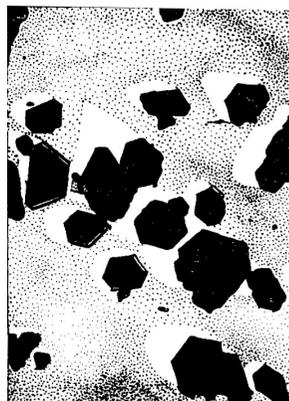


Рис. 14.8. Каолініт



Рис. 14.9. Галузит



Рис. 14.10. Мінерали групи гідрослюди



плівку з окремими більш темними плямами згущення (рис. 14.11).

Навпаки, монтмориллоніти, насичені кальцієм, магнієм, утворюють крупні, непрозорі в центральних частинах агрегати із своєрідними розширеними шиповидними відростками. В загальному випадку нечіткість, розмитість контурів, хлоп'яподібність агрегатів, більш грубших посередині і тонкіших до периферії, характерні ознаки монтмориллоніта.

Ідентифікація мінералів і визначення складу із асоціацій краще всього здійснюється за допомогою комплексу методів і в першу чергу рентгенівського.

В електронній мікроскопії об'єктом досліджень здебільше є тверді тіла. В електронних мікроскопах на просвічування електрони з енергіями від 1 кеВ до 5 МеВ проходять через об'єкт, тому досліджують зразки у вигляді тонких плівок, фольги (рис. 14.12), зрізів та ін. завтовшки від 1 нм до 10 мкм (від 10 \AA до 10^5 \AA).

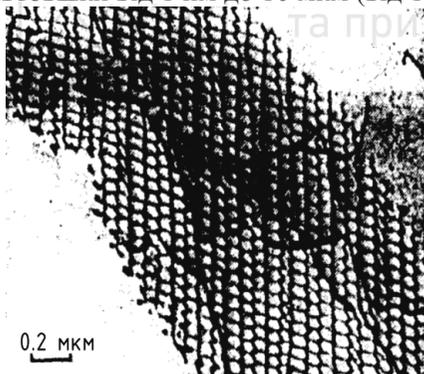


Рис. 14.12. Одержане в електронному мікроскопі на просвічування зображення сітки дислокацій на границях зерен в тонкій молібденовій фользі, деформованій при високотемпературному нагріванні

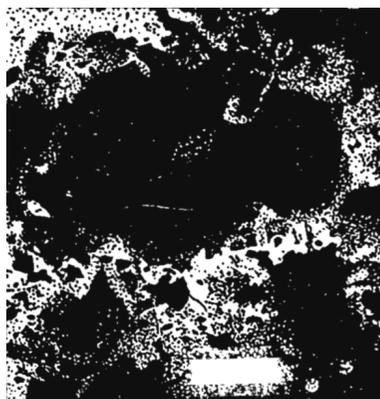


Рис. 14.11. Монтмориллоніт

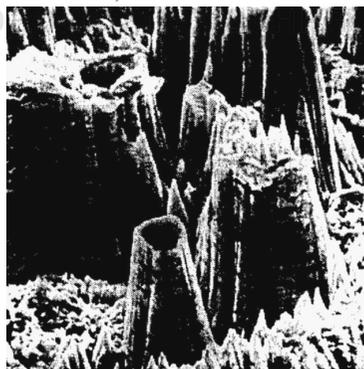


Рис. 14.13. Зображення попередньо відполірованого, а потім обробленої іонним бомбардуванням поверхні монокристала міді. Знято в растровому електронному мікроскопі. Збільшення 3000



Поверхневу і приповерхневу структуру масивних тіл товщиною істотно більшою за 1 мкм досліджують за допомогою растрового електронного мікроскопа (рис. 14.13).

Метод декорування дозволяє досліджувати не тільки геометричні структури поверхонь, але і мікрополя, зумовлені дислокаціями (рис. 14.14), скупченням точкових дефектів, сходинок росту кристалічних граней, доменної структури та ін. В цьому випадку на поверхню зразка спочатку напорошується дуже тонкий шар декоруючих частинок (атоми Au, Pt, молекули напівпровідників або діелектриків), які осідають переважно на ділянках концентрацій мікрополів, а потім знімається репліка із включеними декоруючими частинками.

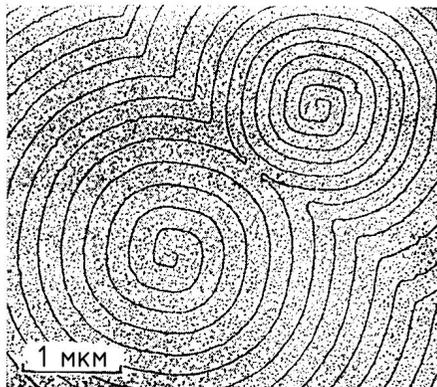


Рис. 14.14. Гвинтові дислокації на поверхні кристала NaCl, зазначеного термічного травлення при температурі 773 К. Зображення одержано методом декорування

14.8. Питання самоконтролю

1. Електронна мікроскопія, можливості та застосування.
2. Порівняти оптичні схеми оптичного і електронного мікроскопів.
3. Основні елементи та вузли електронного мікроскопа.
4. Роздільна здатність та збільшення електронного мікроскопа.
5. Типи електронних мікроскопів за принципом дії та роздільною здатністю.
6. Суть прямих і опосереднених методів досліджень в електронній мікроскопії.
7. Спеціальні методи досліджень.
8. Методи препарування зразків для досліджень.
9. Суть методу електронної і растрової мікроскопії та принципова схема скануючого мікроскопа.
10. Електронні растрові мікроскопи на просвічування і відбивання.
11. Роздільна здатність скануючих електронних мікроскопів.
12. Фізичні явища, які виникають при взаємодії електронного пучка з об'єктом та схема їх реєстрації.



13. Збільшення скануючих електронних мікроскопів.
14. Скануюча електронна мікроскопія на вторинних електронах, відбитих електронах і рентгенівському характеристичному випромінюванні.
15. Растрова електронна мікроскопія спеціального призначення.
16. Приклади застосування електронної і растрової мікроскопії.

ЛІТЕРАТУРА

1. Ландсберг Г.С. Оптика. – М.: Физ.-мат.л-ра, 1976. – 926с.
2. Калашников С.Г. Электричество. – М.: Физ.-мат.л-ра, 1970. – 667с.
3. Мчедлов-Петросян О.П. Химия неорганических строительных материалов. – М.: Стройиздат, 1988. – 304с.
4. Горшков В.С., Тимашев В.В., Савельев В.Г. Методы физико-химического анализа вязущих веществ. – М.: Высш. школа, 1981. – 335с.
5. Хмельницкий Р.А. Современные методы исследования агрономических объектов. – М.: Высш.школа, 1981. – 256с.
6. Бутт Ю.М., Тимашев В.В. Практикум по химической технологии вяжущих материалов. – М.: Высш. школа, 1973. – 504с.
7. Волков М.И. Методы испытания строительных материалов. – М.: Стройиздат, 1974. – 301с.
8. Физический энциклопедический словарь. – М.: Советская энциклопедия, – 1983. – 928с.
9. Вейнберг Ф. Приборы и методы физического металловедения. – М.: Мир, 1974. – 363с.
10. Одри М. Глоера Практические методы в электронной микроскопии Т.2. – Л.: Машиностроение, 1980. – 375с.
11. Кан Р. Физическое металловедение. Т.2. – М.: Мир, 1968. – 490с.



ПЕРЕДМОВА	3
1. ОСНОВНІ ПОНЯТТЯ ТА ВИЗНАЧЕННЯ	4
1.1. Фізико-хімічний аналіз	4
1.2. Хімічні, фізичні і фізико-хімічні методи аналізу.....	12
1.3. Фізико-хімічні і фізичні методи досліджень.....	14
2. МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ ДИСПЕРСНИХ МАТЕРІАЛІВ	18
2.1. Седиментаційний метод визначення дисперсного складу матеріалів.....	18
2.1.1. Опис експериментальної установки	21
2.1.2. Порядок обробки результатів вимірювань.....	22
2.1.3. Питання самоконтролю.....	23
2.2. Визначення питомої поверхні дисперсних матеріалів	23
2.2.1. Суть методу та опис приладу ПСХ-2. Робоча формула	25
2.2.2. Прилад Блейна.....	27
2.2.3. Питання самоконтролю.....	28
Література.....	28
3. МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ СТРУКТУРИ ПОРОВОГО ПРОСТОРУ БУДІВЕЛЬНИХ МАТЕРІАЛІВ	30
3.1. Будова пористого матеріалу	30
3.1.1. Пікнометричний метод визначення істинної густини речовини	33
3.1.2. Визначення середньої густини твердих тіл за допомогою гідростатичного зважування	34
3.1.3. Визначення загальної, відкритої та закритої пористості твердих тіл.....	35
3.1.4. Питання самоконтролю.....	36
Література.....	37
3.2. Метод визначення показників пористості матеріалів за кінетикою їх водопоглинання.....	37
3.2.1. Порядок обробки результатів вимірювань.....	39
3.2.2. Питання самоконтролю.....	41
Література.....	41
4. ВИЗНАЧЕННЯ В'ЯЗКОСТІ РЕЧОВИН В РІДКОМУ СТАНІ ТА ДОСЛІДЖЕННЯ РЕОЛОГІЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ СТРУКТУРОВАНИХ ДИСПЕРСНИХ СИСТЕМ	42



4.1. Визначення умовної в'язкості рідин.....	42
4.1.1. Опис експериментальної установки	44
4.2. Дослідження в'язкості рідин методом Пуазейля і Стокса	45
4.3. Дослідження в'язкості рідин методом Швидковського	48
4.3.1. Опис експериментальної установки	51
4.4. Дослідження реологічних властивостей структурованих дисперсних систем.....	56
4.4.1. Опис експериментальної установки	59
4.5. Визначення граничної напруги зсуву формовочних мас конічним пластоміром.....	61
4.5.1. Опис експериментальної установки	62
4.6. Питання самоконтролю	63
Література.....	64
5. ТЕРМІЧНІ МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ МАТЕРІАЛІВ.....	65
5.1. Простий термічний аналіз (ТА).....	65
5.2. Диференціальний термічний аналіз (ДТА)	67
5.3. Термогравіметричний аналіз (ТГ) та диференціально-термогравіметричний аналіз (ДТГ) матеріалів	68
5.4. Ідентифікація олігомерів та полімерів як приклад застосування термографії.....	70
5.5. Питання самоконтролю	70
Література.....	71
6. МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ ТЕПЛОФІЗИЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ МАТЕРІАЛІВ	72
6.1. Теплопровідність як явище переносу енергії.....	72
6.1.1. Вимірювання теплопровідності методом відносного горизонтального шару	74
6.1.2. Опис експериментальної установки	76
6.2. Питома теплоємність будівельних матеріалів	77
6.2.1. Визначення питомої теплоємності матеріалів калориметричним методом змішування	78
6.2.2. Опис експериментальної установки	80
6.3. Калориметричні методи	81
6.3.1. Тепловиділення	81
6.3.2. Теплота гідратацій цементу	81
6.3.3. Види калориметрії	83
6.3.4. Термосний метод калориметрії	83
6.3.5. Ізотермічний метод калориметрії.....	87
6.3.6. Адіабатичний метод калориметрії	88



6.3.7. Метод розчинення.....	90
6.3.8. Диференціальна мікрокалориметрія	91
6.4. Питання самоконтролю	93
Література.....	93
7. УЛЬТРАЗВУКОВІ МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ ВЛАС- ТИВОСТЕЙ МАТЕРІАЛІВ	95
7.1. Основні положення.....	95
7.2. Суть та застосування ультразвукового імпульсного методу для дослідження міцності бетону.....	97
7.3. Питання самоконтролю	99
Література.....	99
8. ДОСЛІДЖЕННЯ ЕЛЕКТРОФІЗИЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ СИРОВИНИ ТА МАТЕРІАЛІВ	101
8.1. Метод електропровідності	101
8.1.1. Вимірювання електропровідності матеріалів контактним методом	101
8.1.2. Вимірювання електропровідності матеріалів безелектрод- ним методом	109
8.2. Метод діелектрометрії.....	115
8.2.1. Відносна діелектрична проникність речовини та діелектричні втрати.....	115
8.2.2. Застосування методу діелектрометрії.....	117
8.2.3. Установка для вимірювання ємності та діелектричних втрат на змінному струмі	118
8.3. Питання самоконтролю	120
Література.....	121
9. ЗАСТОСУВАННЯ МЕТОДУ ТЕРМО-Е.Р.С. ДЛЯ ВИЗНА- ЧЕННЯ ВМІСТУ ВУГЛЕЦЮ В СТАЛЯХ І ЧАВУНАХ ТА ФІЗИЧНІ ОСНОВИ ТЕОРІЇ І ПРАКТИКИ ТЕРМОЕЛЕКТ- РИЧНОЇ ТЕРМОМЕТРІЇ.....	122
9.1. Фізичні основи термоелектричних ефектів.....	122
9.1.1. Ефект Пельтьє	122
9.1.2. Ефект Томсона.....	123
9.1.3. Ефект Зеебека	125
9.2. Закони термоелектричних ефектів та їх застосування.....	127
9.3. Конструкція приладу експрес-методу термо-е.р.с. для визна- чення вмісту вуглецю в сталях і чавунах та виробих із них ..	132



9.3.1. Принципова і електровимірювальна схема та функціональна робота приладу	132
9.3.2. Електрична схема тиристорного регулятора температур робочих електродів	133
9.3.3. Механічна частина приладу	134
9.3.4. Обґрунтування вибору матеріалів для виготовлення робочих електродів, наконечників, термопар і нагрівних елементів	135
9.3.5. Калібровка приладу та його апробація	137
9.3.6. Основні конструкційні і технічні характеристики приладу ..	138
9.4. Області застосування методу термо-е.р.с.....	140
9.5. Питання самоконтролю	140
Література.....	141
10. МЕТОД РЕНТГЕНОГРАФІЧНОГО ДОСЛІДЖЕННЯ ФАЗОВОГО СКЛАДУ СИРОВИНИ ТА МАТЕРІАЛІВ	143
10.1. Структура кристалічних речовин, дифракція рентгенівських променів та суть методу рентгенографії ..	143
10.2. Застосування методу рентгенографії	145
10.3. Якісний рентгенфазовий аналіз	145
10.4. Питання самоконтролю	149
Література.....	150
11. ОПТИЧНА СПЕКТРОСКОПІЯ	151
11.1. Атомна спектроскопія	152
11.1.1. Емісійний спектральний аналіз	152
11.1.2. Фотометрія полум'я.....	154
11.1.3. Атомно-абсорбційний спектральний аналіз.....	155
11.2. Молекулярна спектроскопія	156
11.2.1. Спектроскопія комбінаційного розсіювання	156
11.2.2. Застосування інфрачервоної спектроскопії	160
11.3. Питання самоконтролю	161
Література.....	162
12. МЕТОД ІНФРАЧЕРВОНОЇ СПЕКТРОСКОПІЇ У ДОСЛІДЖЕННІ ОРГАНІЧНИХ І НЕОРГАНІЧНИХ РЕЧОВИН	163
12.1. Взаємодія інфрачервоного випромінювання з речовиною ..	163
12.2. Способи зображення спектрів пропускання та поглинання ..	165
12.3. Апаратура та приготування досліджуваних зразків	165
12.3.1. Спектрометр	165



12.3.2. Джерела інфрачервоного випромінювання.....	166
12.3.3. Монохроматори та їх оптичні характеристики	166
12.3.4. Приймачі випромінювання	168
12.3.5. Приготування досліджуваних зразків.....	168
12.3.6. Інфрачервоний спектрофотометр типу UR -20	168
12.4. Розшифровка інфрачервоного спектру поглинання.....	170
12.5. Питання самоконтролю.....	173
Література.....	174
13. ОПТИЧНА МІКРОСКОПІЯ	175
13.1. Застосування оптичної мікроскопії.....	175
13.2. Оптична схема і принцип дії мікроскопа та основні його характеристики.....	175
13.3. Вимірювання лінійних розмірів об'єкта за допомогою мікроскопа	177
13.4. Методи мікроскопії	178
13.4.1. Дослідження матеріалів у прохідному світлі	178
13.4.2. Дослідження матеріалів у відбитому світлі	180
13.4.3. Метод ультрамікроскопії	182
13.4.4. Метод спостереження об'єктів у поляризованому світлі	183
13.4.5. Метод дослідження у люмінесцентному світлі та флуоресцентна мікроскопія	184
13.4.6. Методи спостереження в ультрафіолетових та інфрачервоних променях.....	185
13.4.7. Методи фазового та інтерференційного контрасту	186
13.4.8. Високо- і низькотемпературна мікроскопія	188
13.4.9. Телевізійна мікроскопія	188
13.5. Питання самоконтролю	189
Література.....	190
14. ЕЛЕКТРОННА МІКРОСКОПІЯ.....	191
14.1. Оптична схема та вузли електронного мікроскопа	191
14.2. Роздільна здатність і збільшення електронного мікроскопа	193
14.3. Типи електронних мікроскопів.....	194
14.4. Методи досліджень в електронній мікроскопії.....	195
14.5. Методи препарування зразків для досліджень	199
14.6. Растрова електронна мікроскопія.....	200
14.6.1. Суть методу електронної растрової мікроскопії	200
14.6.2. Електронні растрові мікроскопи на просвічування і відбивання	201



Національний університет

водного господарства

та природокористування

14.6.3. Растрова мікроскопія спеціального призначення.....	207
14.7. Приклади використання електронної мікроскопії.....	207
14.8. Питання самоконтролю.....	210
Література.....	211



Національний університет
водного господарства
та природокористування



Національний університет
водного господарства
та природокористування

Навчальне видання

Леонід Йосипович Дворкін

Ігор Гаврилович Скрипник

**ФІЗИКО-ХІМІЧНІ І ФІЗИЧНІ МЕТОДИ
ДОСЛІДЖЕНЬ БУДІВЕЛЬНИХ**



МАТЕРІАЛІВ

Навчальний посібник

Національний університет
водного господарства
та природокористування

Друкується в авторській редакції

Технічний редактор

О. Вовк

Комп'ютерний набір і верстка

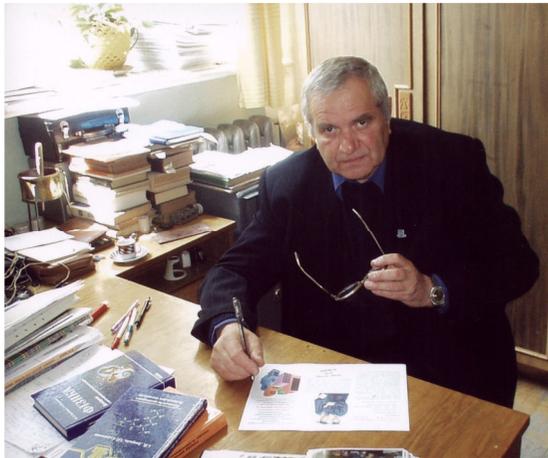
С. Харчишин, І. Якимчук

Коректор

О. Перова



Заслужений діяч науки і техніки України, академік Академії будівництва України, доктор технічних наук, завідувач кафедри технології будівельних виробів і матеріалознавства ФБА НУВГП, професор **Дворкін Л.Й.**



Фізик, кандидат хімічних наук, винахідник СРСР, доцент кафедри технології будівельних виробів і матеріалознавства ФБА НУВГП **Скрипник І.Г.**



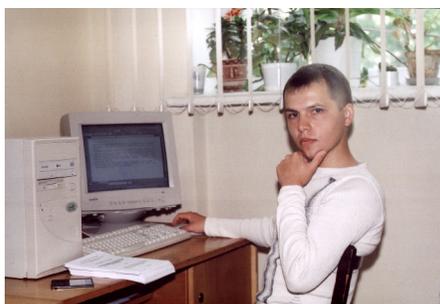
Національний університет
водного господарства
та природокористування

В лабораторії фізико-хімічних і фізичних досліджень кафедри ТБВіМ ФБА НУВГП



Пошукач вченого ступеню кандидата технічних наук при кафедрі технології будівельних виробів і матеріалознавства ФБА НУВГП **Вовк О.В.**

Студенти 5 курсу стаціонарної форми навчання спеціальності ТБКВіМ ФБА НУВГП



Сергій Харчишин



Ігор Якимчук