

Л. Й. Дворкін, О. А. Сятковський, Р. М. Макаренко, О. І. Кротюк

Лабораторні випробування мінеральних в'язучих матеріалів

За редакцією доктора технічних наук, професора Л. Й. Дворкіна

Навчальний посібник

Київ – 2026

УДК 691 (075.9)

Д24

Рецензенти:

Толмачев С. М. – доктор технічних наук, професор.
Харківський національний автомобільно-дорожній університет.

Шинкевич О. С. – доктор технічних наук, професор.
Одеська Державна Академія Будівництва та Архітектури.

*Рекомендовано вченою радою Національного університету
водного господарства та природокористування*

**Л. Й. Дворкін, О. А. Сятковський, Р. М. Макаренко, О.І.
Кротюк**

Лабораторні випробування мінеральних в'язучих матеріалів.
Навчальний посібник, -К,: Каравела, 2026. 219с.

У посібнику розглянуті методи випробування мінеральних в'язучих матеріалів. Зроблено огляд ключових Державних стандартів України і методик визначення основних показників, що визначають якість в'язучих речовин, а також розчинів і бетонів на їх основі. В окремому розділі висвітлені сучасні фізико-хімічні методи визначення складу і структури в'язучих матеріалів.

Навчальний посібник призначений для студентів, що навчаються у вищих навчальних закладах за напрямком «Будівництво».

В посібнику наведено основні нормативні дані, що регламентують вимоги до мінеральних в'язучих матеріалів.

ЗМІСТ

ПЕРЕДМОВА.....	5
1. ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА МЕТОДІВ АНАЛІЗУ В'ЯЖУЧИХ РЕЧОВИН	6
1.1. Методи лабораторних аналізів	6
1.2. Фізико-хімічний аналіз	7
1.3. Огляд ключових стандартів	15
2. МЕТОДИ ХІМІЧНОГО АНАЛІЗУ В'ЯЖУЧИХ РЕЧОВИН.....	38
2.1. Гравіметричні методи.....	38
2.2. Титрометричні методи	39
2.3. Фотометричні методи.....	42
3. АНАЛІЗ ОСНОВНИХ ЯКІСНИХ ПОКАЗНИКІВ В'ЯЖУЧИХ РЕЧОВИН	48
3.1. Густина і пористість	48
3.2. Дисперсність.....	57
3.3. Нормальна густина та строки тужавлення	65
3.4. Рівномірність зміни об'єму.....	72
3.5. Реологічні властивості	74
3.6. Водоутримуюча здатність і водовідділення.....	82
3.7. Кількість хімічно зв'язаної води і ступінь гідратації.....	87
3.8. Міцність	89
3.9. Ультразвукові методи визначення міцності.....	105
3.10. Механічні неруйнівні методи визначення міцності	111
3.11. Пружні властивості	116
3.12. Теплоємність і тепловиділення	121
3.13. Усадочні і температурні деформації. Набрякання.....	131
3.14. Морозостійкість.....	138
3.15. Водо і газопроникність	151
3.16. Стиранність і ударна стійкість.....	157
3.17. Адгезійна міцність	165
3.18. Корозійна стійкість.....	169
3.19. Активність мінеральних добавок	181
4. МЕТОДИ ФІЗИКО-ХІМІЧНИХ ДОСЛІДЖЕНЬ В'ЯЖУЧИХ РЕЧОВИН І МАТЕРІАЛІВ НА ЇХ ОСНОВІ.....	185

4.1. Термічні методи аналізу.....	185
4.2. Рентгенографічний метод аналізу	193
4.3. Оптична мікроскопія.....	199
4.4. Електронна мікроскопія.....	204
4.5. Спектроскопія.....	209
ЛІТЕРАТУРА.....	219

ПЕРЕДМОВА

Найважливішою складовою навчальної дисципліни «В'язучі матеріали» є лабораторний практикум. Оволодіння сучасними методами випробування в'язучих матеріалів, бетонів та розчинів на їх основі необхідно для набуття високої кваліфікації бакалаврам та магістрам будівельникам і особливо коли вони навчаються за освітньою програмою «Технологія будівельних матеріалів та виробів».

На сучасному етапі розвитку будівельної галузі іде процес адаптації національних стандартів до Європейських норм і важливо в лабораторному практикумі оволодіти новими методиками випробування в'язучими речовинами і матеріалами на їх основі у відповідності з сучасними нормованими вимогами до них.

В даному посібнику викладені методики випробування основних властивостей мінеральних в'язучих матеріалів і при необхідності матеріалів на їх основі. Автори старались охопити широкий круг властивостей в'язучих речовин, що визначають їх якість і лаконічно, доступно викласти необхідні методики у відповідності з діючими нормативними вимогами.

Кожен параграф посібника закінчується контрольними питаннями, їх мета сприяти кращому засвоєнню викладеного матеріалу.

Автори сподіваються, що даний посібник в комплексі з виданим раніше підручником (Л.Й Дворкін «Будівельні вя'зучі матеріали, К: Кондор 2019) дасть можливість студентам оволодіти як теоретичними основами курсу, так і практичними методами випробування вя'зучих матеріалів.

Автори вдячні колективу кафедри «Технологія будівельних виробів і матеріалознавства» Національного університету водного господарства та природокористування який сприяв роботі над посібником, а також рецензентам за зроблені зауваження, які були враховані.

1. Загальна характеристика методів аналізу в'язучих речовин і матеріалів на їх основі.

1.1 Методи лабораторних аналізів .

Лабораторні аналізи в'язучих речовин і матеріалів на їх основі включають хімічні, фізичні і фізико-хімічні методи. *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. *Фізичні методи* ґрунтуються на вимірюванні різних фізичних параметрів, що визначають досліджувані властивості. 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. Методи широко використовуються для аналітичного контролю виробництва. Вони часто відрізняються 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 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 методи всіх зазначених видів.

Контрольні питання:

1. На які три основні групи поділяються методи лабораторних аналізів в'язучих речовин і в чому полягає принцип хімічних методів?

2. Яка відмінність між гравіметричними та волюмометричними методами хімічного аналізу?

3. У чому полягає суть фізико-хімічних методів і чому вони широко використовуються для автоматичних вимірювальних процесів?

4. Які особливі переваги притаманні фізичним та фізико-хімічним методам аналізу порівняно з класичними методами?

1.2 Фізико-хімічний аналіз

Фізико-хімічний аналіз – це сукупність методів, які базуються на вимірюванні фізичних властивостей речовин, що змінюються в результаті хімічних реакцій, або взаємодій. Цей вид аналізу є теоретичною і практичною основою для рішення багатьох питань технології будівельних матеріалів, для вибору раціональних схем і режимів виробництва.

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, утворюючи неоднорідну суміш. Для гетерогенної схеми характерна наявність поверхонь розділу між фазами, які відрізняються властивостями.

Фаза – це гомогенна частина гетерогенної системи, що знаходиться в одному і тому ж агрегатному стані з однаковими фізичними та хімічними властивостями і яка має границю (поверхню) розділу. Так, наприклад, в цементному клінкері основними фазами є аліт, беліт, трикальцієвий алюмінат, а також кальцієві алюмоферіти. Крім того, як окремі фази у клінкері

можуть бути присутні клінкерне скло, кристалічний різновид MgO , вільний CaO та ін.

Поліморфізм називають здатність речовин змінювати свою кристалічну структуру (кристалізуватись у різних модифікаціях) при зміні зовнішніх умов. Різні модифікації прийнято позначати грецькими буквами α , β , γ , ..., при чому перші букви, як правило, відносяться до модифікацій, стійких при більш високих температурах.

Як приклади модифікацій окремих фаз, що присутні у в'язучих матеріалах, можна привести α і β напівгідрати $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$, α , β і γ – двухкальцієвий силікат (C_2S).

α і β $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ входять у відповідно високоміцний і будівельний гіпс.

α - напівгідрат утворюється у атмосфері насиченій парою, або в рідких середовищах ($t=115^\circ\text{C}$),

β – напівгідрат утворюється у атмосфері ненасиченій парою ($t=107^\circ\text{C}$);

α - C_2S утворюється при $t>1420^\circ\text{C}$; β - C_2S утворюється при $t=500\text{--}1250^\circ\text{C}$; γ - C_2S утворюється при $t<500^\circ\text{C}$.

Розглянемо найпростішу діаграму стану двокомпонентної системи A - B , яка характеризується повною взаємною розчинністю в рідкій фазі та відсутністю розчинності у твердих фазах (рис. 2.1, а). Діаграма поділяється лініями ліквідуса T_aE і T_bE та лінією солідуса FG на чотири області. У межах області I , обмеженої знизу кривими ліквідуса, існує лише одна рідка фаза, склад якої змінюється від A до B . Рідини області I мають два ступені свободи ($f=2+1-1=2$). Точки в областях II та III відповідають таким значенням температури та концентрації системи, при яких можуть існувати дві фази: тверда – кристали компонента A в області II , компонента B в області III та рідка – розплав. За цих умов система має один ступінь свободи ($f=2+1-2=1$).

В умовах, які відповідають точці E , можуть одночасно існувати три фази, що складаються з двох компонентів як у твердому, так і рідкому стані, і система є нонваріантною ($f=2+1-3=0$). Вміст двох компонентів, що відповідає цій точці, називається *евтектичним складом*, або *евтектикою*. Евтектична

температура – найнижча з усіх температур, при яких система може існувати в рідкому стані.

В області IV, розташованій нижче лінії солідуса, система знаходиться лише у твердому стані.

За діаграмою стану за допомогою графічних (*правила тяги*) та аналітичних способів можна розв'язати задачі визначення складів сумішей. Наприклад, визначимо склад розплаву речовин A і B , взятих у певному співвідношенні, при температурі T . Відповідно до правила тяги добуток маси кристалів B на плече TP дорівнює добутку маси розплаву, що залишився, L на плече PS :

$$B \cdot TP = L \cdot PS \quad (1.1)$$

Кількість масових частин $B=L \cdot PS/TP$, а розплаву $L=100-B$. Підставивши значення L у вираз (1.1), матимемо:

$$B = (100 - B)PS/TP \quad (1.2)$$

Замірявши на діаграмі відрізки PS і TP можна знайти спочатку кількість кристалів речовини B , що виділяється при температурі T в точці P , а потім розплаву L (в мас. %).

Діаграми систем, що складаються з двох компонентів, що утворюють між собою одну або кілька хімічних сполук, мають деякі особливості. Так, система на рис. 1.2, б має дві евтектичні точки O і O_1 та один максимум AB , що означає утворення хімічної сполуки. Перша евтектична точка O відповідає евтектиці речовин A і AB , друга O_1 – речовин AB та B . Пряма XY поділяє діаграму на дві частини, які можна розглядати як окремі самостійні діаграми двокомпонентних систем. Якщо на діаграмі є два або більше максимума, то це означає, що дані компоненти утворюють відповідну кількість хімічних сполук.

На діаграмі стану системи з хімічною сполукою, яка плавиться з розкладанням, ліквідус характеризується "прихованим максимумом" (пунктирні лінії на рис. 2.1), який відображає недосягну для плавлення цієї сполуки температуру. Точка n (рис. 2.1, ж), що характеризує склад розплаву, який виникає при розкладанні хімічної сполуки, називається *точкою перитектики*.

Під час поліморфних перетворень, тобто перетворень, пов'язаних із зміною кристалічної структури речовин при зміні

зовнішніх умов, на діаграмі з'являються додаткові горизонтальні лінії, які визначають області стійкості окремих модифікацій.

Діаграми двокомпонентних систем, які утворюють безперервний ряд твердих розчинів, не мають мінімумів на кривих плавлення. Нижче лінії солідуса і вище лінії ліквідуса система однофазна і є твердим або рідким розчином.

На діаграмі (рис. 1.1, г) представлені відповідні області, які виникають при утворенні твердих розчинів обмеженої розчинності (область S_1 – тверді розчини компонента B у компоненті A , S_2 – A у B).

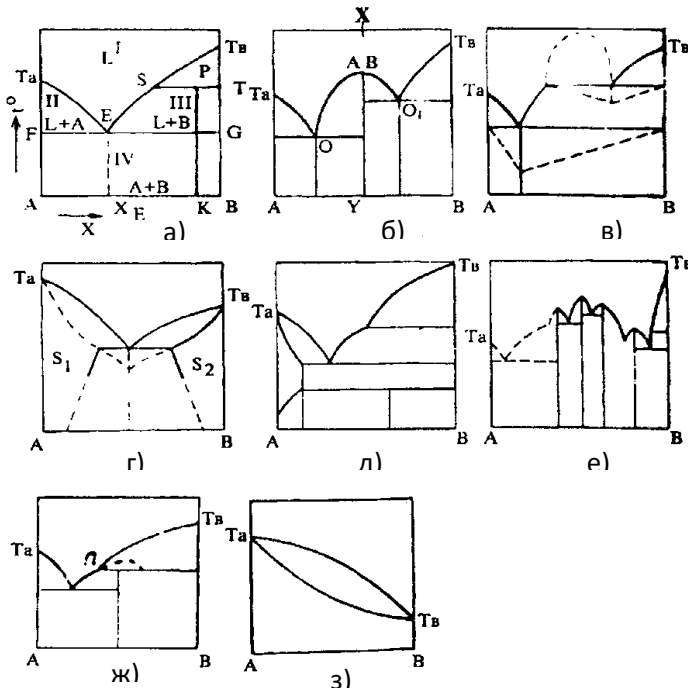


Рис. 1.1. Основні види діаграм стану двокомпонентних систем:

- а – проста евтектика (повна розчинність у рідкій фазі та відсутність розчинності у твердих фазах); б – хімічна сполука; в – обмежена розчинність у рідкому виді; г – обмежена розчинність у твердому виді; д – поліморфні перетворення; е – кілька хімічних сполук; ж – хімічна сполука, яка плавиться з розпадом; з – безперервний ряд твердих розчинів

На рис. 1.2 наведено діаграму стану двокомпонентної системи $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$. Діаграма складається з восьми областей: I – розплав обох компонентів; II – суміш розплаву з кристалами кристобаліту – одного з поліморфних різновидів кремнезему, що знаходиться в стабільному стані при температурах $1470^\circ\text{C} \dots 1728^\circ\text{C}$; III – розплав із змінним вмістом кристалів муліту (муліт – мінерал $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$); IV – суміш розплаву з кристалами корунду ($\alpha - \text{Al}_2\text{O}_3$); V – суміш розплаву та твердого розчину муліту; VI – твердий розчин муліту; VII – суміш твердого розчину муліту та кристалів корунду; VIII – суміш кристалів кристобаліту та муліту.

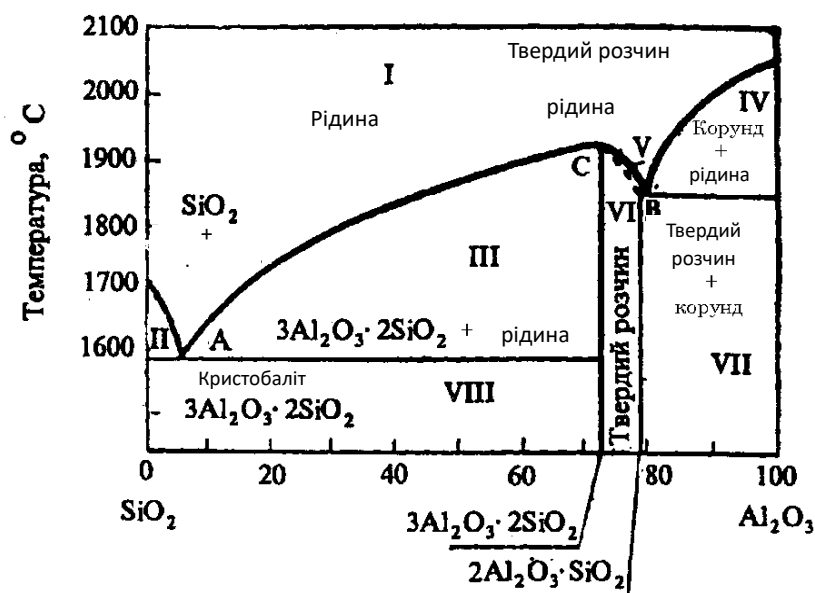


Рис. 1.2. Діаграма стану системи $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$

У системі $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ є дві евтектичні точки – A при 1585°C , і B при 1850°C і один максимум C відповідає складу мулиту з температурою плавлення 1910°C .

У трикомпонентних системах склади показують за допомогою рівностороннього трикутника концентрації (рис. 1.3). Вершини трикутника ABC означають 100% відповідного компонента. Точки всередині трикутника відображають певні співвідношення трьох компонентів.

Так, на рис. 1.3 склад, який заданий точкою D , характеризується таким вмістом компонентів: 40% A , 30% B , 30% C . На рис. 1.4 представлені приклади використання трикутника концентрацій для зображення хімічного складу золи від спалювання вугілля різних басейнів.

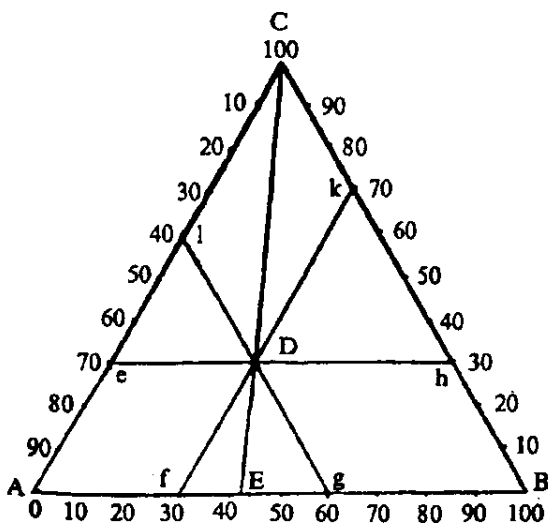


Рис. 1.3. Рівносторонній трикутник концентрацій

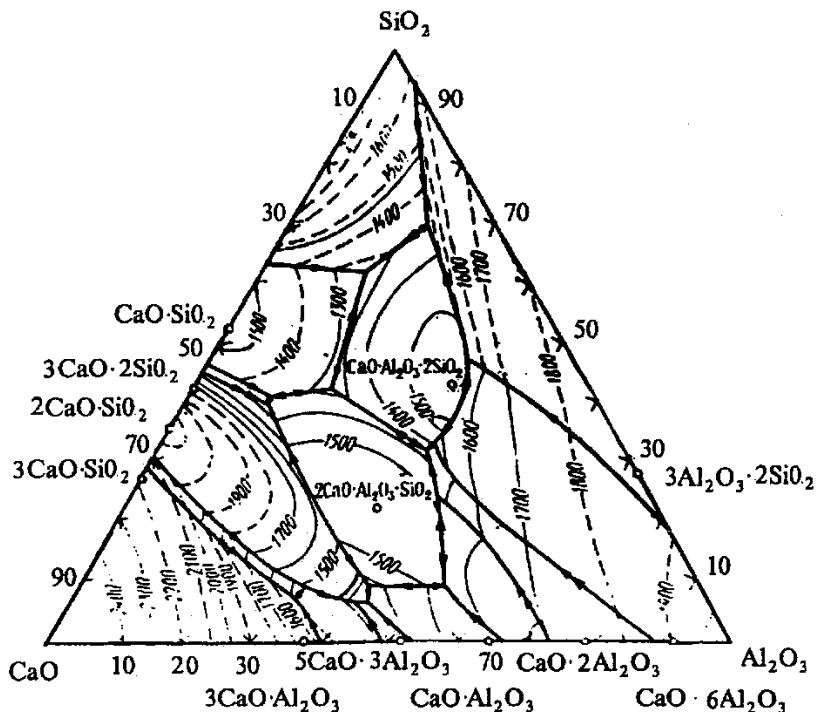


Рис. 1.5. Діаграма стану системи $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$.

Серед подвійних сполук особливо важливими є $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$, $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$, $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ – мінерали портландцементного клінкеру; $\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ – основний мінерал глиноземистого цементу; $3\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$ – муліт, що входить у керамічні вироби і надає їм вогнетривкість, підвищені електроізоляційні властивості і т.п.

На діаграмах потрійних систем відзначають температури плавлення чистих компонентів, а також подвійних та потрійних евтектик. Для визначення температур кристалізації на діаграму наносять ізотерми – лінії однакової температури.

Контрольні питання:

1. Що таке фізико-хімічний аналіз та чим відрізняються термодинамічна і фізико-хімічна системи?
2. Дайте визначення поняттю «фази» та перелічіть основні фази, що присутні у цементному клінкері.
3. Що таке поліморфізм, як позначаються поліморфні модифікації та за яких умов утворюються різні модифікації двокальцієвого силікату?
4. Опишіть будову діаграми стану двокомпонентної системи з простою евтектикою: що таке лінії ліквідуса та солідуса, і що характеризує евтектичну точку?
5. Сформулюйте правило важеля (правило тяги) та поясніть, як за його допомогою розрахувати масу кристалів і розплаву при заданій температурі?
6. Які особливості мають діаграми стану систем з утворенням хімічних сполук та що таке точка перитектики?
7. Як за допомогою рівностороннього трикутника концентрацій визначається склад у трикомпонентних системах?
8. Які потрійні та подвійні хімічні сполуки утворюються в системі $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ та яке їхнє значення для будівельних матеріалів?

1.3 Огляд ключових стандартів

В'яжучі речовини є базовими компонентами більшості будівельних матеріалів і виробів у яких вони визначають процеси формування структури, тверднення та набуття експлуатаційних властивостей. Різноманітність мінеральних в'яжучих, таких як цементи, вапно, гіпс та композиційні матеріали на їх основі, зумовлює необхідність чіткого нормативного регулювання їх складу, властивостей і методів оцінювання якості.

Стандарти у сфері в'яжучих речовин виконують ключову роль у забезпеченні стабільності властивостей матеріалів, їх взаємозамінності та сумісності в будівельних системах. Вони встановлюють єдині підходи до класифікації, номенклатури

показників технічних вимог і методів випробувань, що дозволяє об'єктивно порівнювати результати досліджень та гарантувати відповідність продукції встановленим вимогам.

Особливе значення стандарти мають при розробленні та дослідженні нових або модифікованих в'язучих матеріалів і композицій на їх основі, оскільки слугують методологічною основою для вибору показників якості, умов випробувань та інтерпретації отриманих результатів. Застосування національних і гармонізованих з європейськими стандартів забезпечує узгодженість наукових досліджень із чинною нормативною базою та практичними вимогами будівельної галузі.

У даному посібнику розглянуто ключові стандарти, що регламентують вимоги до основних видів мінеральних в'язучих речовин, методів їх випробувань та критеріїв відповідності, які використовуються як нормативна основа для проведення експериментальних досліджень і аналізу отриманих результатів.

ДСТУ Б В.2.7-91-99 «В'язучі мінеральні. Класифікація»
Стандарт встановлює класифікацію мінеральних в'язучих матеріалів за походженням, хімічним складом та умовами тверднення, що забезпечує уніфікацію термінів і систематизацію в'язучих у будівництві.

Цей стандарт є базовим нормативним документом, який систематизує в'язучі речовини. Стандарт визначає основні критерії, за якими ця класифікація відбувається. Саме ці критерії є основними технічними властивостями що підлягають лабораторному контролю.

У табл. 1.1 наведено основні показники, які визначають критерії оцінки мінеральних в'язучих матеріалів, та сучасні методики їх визначення.

Табл. 1.1 Основні показники якості мінеральних в'язучих та методи їх лабораторного контролю

Основні технічні властивості (показники якості)	Опис показника	Методики що застосовуються для визначення
1. Тонкість помелу (питома поверхня)	Характеризує ступінь подрібнення в'язучого. Контролюється за залишком на ситі (наприклад, 008, 009) або за питомою поверхнею (метод Блейна, повітропроникність).	ДСТУ EN 196-6 (для цементів) ДСТУ Б В.2.7-82 (для гіпсу)
2. Нормальна густота (водопотреба)	Кількість води, необхідної для отримання тіста стандартної консистенції. Є базовим параметром для визначення термінів тужавлення та рівномірності зміни об'єму.	ДСТУ EN 196-3 (для цементів) ДСТУ Б В.2.7-82 (для гіпсу) ДСТУ Б В.2.7-90 (для вапна)
3. Терміни тужавлення	Час від початку замішування до: а) початку тужавлення (втрата пластичності); б) кінця тужавлення (повне затвердіння тіста).	ДСТУ EN 196-3 (прилад Віка — для цементів) ДСТУ Б В.2.7-82 (для гіпсу)
4. Рівномірність зміни об'єму	Здатність в'язучого тверднути без деформацій, тріщин та викривлень внаслідок хімічних процесів (наприклад, гашення вільного вапна або магнезії).	ДСТУ EN 196-3 (кільця Ле Шательє — для цементів) ДСТУ Б В.2.7-90 (для вапна)
5. Границя міцності (активність в'язучого)	Визначає клас або марку в'язучого. Контролюють: — на стиск (основний показник); — на згин (додатковий). Випробовують у стандартному віці (2, 7, 28 діб для цементів; 2 год для гіпсу).	ДСТУ EN 196-1, ДСТУ Б В.2.7-187 (для цементів), ДСТУ Б В.2.7-82 (для гіпсу), ДСТУ Б В.2.7-90 (для вапна)

ДСТУ Б В.2.7-193:2009 «Будівельні матеріали. Матеріали в'яжучі: гіпс, вапно і композиції на їх основі. Номенклатура показників». Встановлює перелік основних показників якості для гіпсових, вапняних та композиційних в'яжучих матеріалів, що застосовуються при їх оцінюванні та порівнянні.

Стандарт систематизує характеристики якості для нецементних мінеральних в'яжучих матеріалів. Він є важливим для використання при:

1. Розробці нових технічних умов (ТУ) або технічних специфікацій на продукцію.
2. Проведенні випробувань.
3. Екологічній та санітарній оцінці матеріалів.

У табл. 1.2 наведено основні показники, які визначають критерії оцінки та класифікації в'яжучих матеріалів.

Табл. 1.2 Основні показники, які визначають критерії оцінки та класифікації в'яжучих матеріалів

Група показників	Найменування показника	Характеристика	Методика визначення (посилання на стандарти)
1. Зовнішній вигляд	Колір та однорідність	Визначає декоративні властивості та відсутність видимих забруднень.	Візуально (порівняння з еталоном при денному освітленні).
2. Фізичні властивості	Тонкість помелу	Впливає на швидкість реакції та пластичність.	Ситовий метод
	Насипна густина	Потрібна для розрахунку об'єму бункерів та транспортування.	Пікнометричний метод
	Вологість	Контроль умов зберігання.	Ваговий метод (висушування у сушильній шафі).

Група показників	Найменування показника	Характеристика	Методика визначення (посилання на стандарти)
3. Технологічні властивості	Терміни тужавлення	Визначає "час життя" матеріалу.	Прилад Віка з голкою.
	Водоутримуюча здатність	Для композицій. Здатність розчину утримувати воду.	Метод з фільтрувальним папером.
	Рухливість	Визначає консистенцію розчину.	Розплив циліндра Суттарда або розтікання конуса.
4. Механічні властивості	Границі міцності (стиск, згин)	Головний показник, що визначає марку матеріалу.	Руйнування зразків-балочок на пресі.
	Міцність зчеплення (Адгезія)	Для встановлення межі взаємодії з основою.	Метод відриву пластини.
5. Санітарно-гігієнічні	Питома ефективна активність природних радіонуклідів	Перевірка радіаційної безпеки.	Гамма-спектрометрія зразка у свинцевому контурі.
	Виділення шкідливих речовин	Перевірка на емісію токсинів (аміак, формальдегід) — актуально для композицій з полімерними добавками.	Санітарно-хімічні методи (хроматографія, газоаналізатори).

ДСТУ Б EN 197-1:2015 «Цемент. Частина 1. Склад, технічні умови та критерії відповідності». Регламентує класифікацію, склад, технічні вимоги та критерії відповідності звичайних цементів, а також основні показники якості та правила оцінювання відповідності продукції.

Цей стандарт є ідентичним європейському стандарту EN 197-1. Його впровадження змінило можливий підхід до маркування цементу в Україні, а саме перехід від марок (M400/M500) до класів міцності.

Стандарт охоплює 27 різних типів звичайних цементів, групуючи їх за складом та міцністю.

Стандарт поділяє всі цементи на 5 основних типів залежно від вмісту портландцементного клінкеру та додаткових наповнювачів. Позначення:

- СЕМ I (Портландцемент): "Чистий" цемент. Містить 95-100% клінкеру і 0-5% допоміжних компонентів.
- СЕМ II (Портландцемент з мінеральними добавками): містить клінкер (65-94%) та добавки (шлак, зола, вапняк тощо).
- СЕМ III (Шлакопортландцемент): містить підвищену кількість доменного шлаку (36-95%). Використовується для масивних конструкцій та агресивних середовищ.
- СЕМ IV (Пуцолановий цемент): містить підвищену кількість (до 55%) пуцоланових добавок, золи-винесення.
- СЕМ V (Композиційний цемент): містить композиційні мінеральні добавки що складаються з доменного шлаку та близьких до них речовин.

Для окремих типів виділяють підкласи (групи), наприклад для цементу СЕМ II:

А - низький вміст добавок (6-20%);

В - високий вміст добавок (21-35%).

Також літерами позначають тип добавки:

Замість традиційних "марок" (M300, M400, M500), стандарт вводить класи міцності, що базуються на випробуванні у віці 28 діб і характеризують мінімальну гарантовану міцність цементу:

Клас 32,5 (мін. міцність 32,5 МПа);

Клас 42,5 (мін. міцність 42,5 МПа);

Клас 52,5 (мін. міцність 52,5 МПа).

Для кожного класу міцності визначено два підкласи залежно від ранньої міцності (міцність у віці 2 або 7 діб):

N (Normal) — Нормальна рання міцність.

R (Rapid) — Висока рання міцність (швидкотужавіючий).

У табл. 1.3. наведено основні показники, які визначають критерії оцінки та класифікації цементів, та сучасні методики їх визначення, згідно даного стандарту.

Табл. 1.3 Основні показники якості цементів та методи їх лабораторного контролю

Група властивостей	Основні технічні властивості (показники якості)	Опис та вимоги	Методика випробування
1. Механічні властивості	Міцність на стиск	Визначається на зразках-призмах у певному віці. 1. Рання міцність: у віці 2 доби (або 7 діб для класів 32,5 N). 2. Стандартна міцність: у віці 28 діб (визначає клас міцності: 32,5; 42,5; 52,5).	ДСТУ EN 196-1
2. Фізичні властивості	Терміни тужавлення	Контролюється лише початок тужавлення. (наприклад, ≥ 75 хв для класу 32,5).	ДСТУ EN 196-3
	Рівномірність зміни об'єму	Визначається як розширення. Зразки не повинні розширюватися більше ніж на 10 мм (перевірка на наявність вільного оксиду кальцію/магнію, що викликає тріщини).	ДСТУ EN 196-3

Продовження табл. 1.3

Група властивостей	Основні технічні властивості (показники якості)	Опис та вимоги	Методика випробування
3. Хімічні властивості	Втрати при прожарюванні	Показує ступінь карбонізації або гідратації цементу (наявність води та CO_2).	ДСТУ EN 196-2
	Нерозчинний залишок	Визначає кількість домішок, що не розчиняються в кислоті (контроль чистоти клінкеру та правильності дозування добавок).	ДСТУ EN 196-2
	Вміст сульфатів	Контроль вмісту гіпсу, який додають для регулювання тужавлення. Надлишок призводить до руйнування каменю.	ДСТУ EN 196-2
	Вміст хлоридів	Критичний показник для армованого бетону, оскільки хлориди викликають корозію арматури.	ДСТУ EN 196-2
	Пуцоланічні властивості	Тільки для пуцоланових цементів (СЕМ IV). Перевірка здатності в'язучого реагувати з вапном у водному середовищі.	ДСТУ EN 196-5

ДСТУ EN 14647:2022 «Цемент кальцієво-алюмінатний. Склад, технічні умови та критерії відповідності». Визначає вимоги до кальцієво-алюмінатних цементів, їх склад, основні властивості та правила оцінювання відповідності.

Це специфічний стандарт, який стосується глиноземистого цементу (у європейській термінології — кальцієво-алюмінатного). Це матеріал спеціального призначення: вогнетривкий, стійкий до корозії та дуже швидкий у наборі міцності.

У табл. 1.4 наведено основні показники, які визначають критерії оцінки та класифікації кальцієво-алюмінатного цементу, та сучасні методики їх визначення.

Табл. 1.4 Основні показники якості кальцієво-алюмінатного цементу та методи їх лабораторного контролю

Група властивостей	Технічні властивості	Опис та вимоги	Методика випробування
1. Хімічні властивості	Вміст оксиду алюмінію (Al_2O_3)	Головна класифікаційна ознака. Визначає термостійкість та швидкість твердіння.	ДСТУ EN 196-2 (хімічний аналіз цементу).
	Вміст сульфідів	Специфічна вимога для цього цементу.	ДСТУ EN 196-2
2. Фізичні властивості	Терміни тужавлення	Визначає початок та кінець тужавлення.	ДСТУ EN 196-3 (прилад Віка).
	Рівномірність зміни об'єму	Перевірка відсутності деформацій.	ДСТУ EN 196-3 (кільця Ле Шательє).

Продовження табл. 1.4

Група властивостей	Технічні властивості	Опис та вимоги	Методика випробування
3. Механічні властивості	Міцність на стиск	Контроль здійснюється у дуже ранньому віці, оскільки цемент набирає майже всю міцність за добу.	ДСТУ EN 196-1 (виготовлення та випробування балочок на пресі).
	Конверсія (стійкість міцності в часі)	Унікальна проблема глиноземистого цементу. При високій вологості та температурі $> 720^{\circ}\text{C}$ його кристалічна решітка перебудовується ("конвертує"), що може призвести до падіння міцності.	Спеціальний метод (випробування зразків після витримання у теплій воді для прискорення конверсії).

ДСТУ Б В.2.7-181:2009 «Будівельні матеріали. Цементи лужні. Технічні умови». Регламентує вимоги до лужних цементів, їх склад, основні властивості та сфери застосування, а також методи оцінювання відповідності.

У табл. 1.5 наведено основні показники, які визначають критерії оцінки та класифікації лужних цементів, та сучасні методики їх визначення.

Табл. 1.5 Основні показники якості лужних цементів та методи їх лабораторного контролю

Основні технічні властивості	Опис та вимоги	Методика випробування
1. Тонкість помелу	Визначається за залишком на ситі № 008 (80 мкм). Для лужних цементів тонкість має бути вищою, ніж для звичайних, щоб забезпечити реакцію.	ДСТУ Б В.2.7-188/ ДСТУ EN 196-6 (ситовий метод або метод повітропроникності Блейна).
2. Густина лужного компонента	Специфічний показник. Якщо затворювачем є рідке скло або розчин соди, обов'язково контролюють його густину (звичай 1150–1300 кг/м³) перед замішуванням.	Ареометр (вимірювання густини рідини зануренням приладу).
3. Нормальна густина	Визначають співвідношення сухої суміші та лужного розчину для отримання тіста стандартної консистенції.	ДСТУ Б В.2.7-185/ ДСТУ EN 196-3. Занурення пестика приладу Віка.
4. Терміни тужавлення	Визначає початок та кінець тужавлення.	Прилад Віка. Використовується голка, методика аналогічна портландцементу, але замішування відбувається на лужному розчині.

Продовження табл. 1.5

Основні технічні властивості	Опис та вимоги	Методика випробування
5. Рівномірність зміни об'єму	Перевірка відсутності деформацій (тріщин) при твердінні. Зразки кип'ятять у воді.	Метод кілець Ле Шательє (ДСТУ EN 196-3).
6. Границя міцності на стиск (марка цементу)	Визначає марку (від М300 до М1200). Випробовують зразки-балочки 40×40×160 мм.	ДСТУ Б В.2.7-187 (метод руйнування балочок на пресі. Використовується фіксоване рідинно-в'язуче відношення).
7. Коефіцієнт хімічної стійкості	Визначається здатність протистояти кислотам або агресивним водам. Відношення міцності зразків після агресивного середовища до міцності водного твердіння.	Метод витримування в агресивних середовищах.
8. Вогнетривкість (Жаростійкість)	Тільки для жаростійких видів. Здатність зберігати міцність після нагрівання (до 800–1000°C).	Визначення залишкової міцності після випалу нагрівання в муфельній печі.

ДСТУ Б В.2.7-82:2010 «Будівельні матеріали. В'язучі гіпсові. Технічні умови». Визначає технічні вимоги до гіпсових в'язучих матеріалів, їх фізико-механічні показники, вимоги до сировини, виробництва та контролю якості.

Цей стандарт є основним нормативним документом в Україні, що регулює якість будівельного, формувального та високоміцного гіпсу. Головна особливість стандарту полягає в

тому, що він об'єднує в собі і технічні вимоги і методи випробувань.

У табл. 1.6 наведено основні показники, які визначають критерії оцінки та класифікації гіпсових в'язучих, а також сучасні методики їх визначення.

Табл.1.6 Основні показники якості гіпсових в'язучих та методи їх лабораторного контролю

Основні технічні властивості	Опис та вимоги	Методика випробування
1. Тонкість помелу	Характеризується залишком матеріалу на ситі з розміром отворів 0,2 мм. Вимоги: I (грубий): залишок $\leq 23\%$ II (середній): залишок $\leq 14\%$ III (тонкий): залишок $\leq 2\%$	Ситовий метод (просіювання наважки 50 г через сито № 02 вручну або на механічній установці).
2. Нормальна густота	Кількість води (у % від маси гіпсу), необхідна для отримання тіста стандартної плинності.	Метод розпливу циліндра (Суттарда). Визначають діаметр розпливу тіста з латунного циліндра (d=50 мм, h=100 мм). Нормальна густота відповідає діаметру розпливу (180 $\pm$ 5) мм.
3. Терміни тужавлення	Час перебігу реакції гідратації.	Прилад Віка (для гіпсу). Використовується голка та стрижень вагою 300г. Голка має менший діаметр ніж для випробування цементу процедура проходить швидше.

Продовження табл. 1.6

Основні технічні властивості	Опис та вимоги	Методика випробування
4. Границя міцності на стиск	Основний критерій для присвоєння марки (наприклад, Г-5 означає 5 МПа).	Випробування пресом. Формують 3 балочки (40×40×160 мм). Вік випробування: через 2 години після замішування.
5. Границя міцності на згин	Додатковий показник міцності. Випробовують цілі балочки перед тим, як проводити випробування міцності при стиску..	Метод триточкового згину. Використовується прилад для згину балочок (аналогічний цементному). Вік випробування: 2 години.
6. Вміст металевих домішок (для формувально го гіпсу)	Контроль наявності частинок металу в масі в'язучого.	Метод магнітної сепарації. Вилучення домішок постійним магнітом та їх зважування (мг на 1 кг в'язучого).

ДСТУ Б В.2.7-90:2011 «Вапно будівельне. Технічні умови».

Установлює вимоги до будівельного вапна, включаючи класифікацію, хімічний склад, фізичні властивості, умови постачання та методи контролю.

Цей стандарт є основним документом, який регламентує якість вапна, що використовується у будівництві, виробництві будівельних матеріалів (силікатна цегла, ніздрюваті бетони) та сухих сумішей.

Стандарт розділяє вапно на дві великі групи за умовами тверднення:

- повітряне: твердне лише в сухому середовищі. Поділяється на кальцієве, магнезійне та доломітове;

- гідравлічне: здатне тверднути як на повітрі, так і у воді.

У табл. 1.7 наведено основні показники, які визначають критерії оцінки та класифікації вапна, а також сучасні методики їх визначення.

Табл. 1.7 Основні показники якості вапна та методи їх лабораторного контролю

Основні технічні властивості	Опис та вимоги	Методика випробування
1. Активність вапна (Вміст активних $\text{CaO} + \text{MgO}$)	Найголовніший показник якості. Визначає кількість оксиду кальцію/магнію, здатного до реакції гашення. Чим вища активність (70–90%), тим вищий сорт вапна.	Метод титрування. Наважку вапна розчиняють і титрують соляною кислотою (HCl) у присутності індикатора (фенолфталеїну) до зміни кольору.
2. Вміст CO_2	Показує наявність недовипалу (сирого каменю) або карбонізації вапна при зберіганні. Високий вміст CO_2 свідчить про низьку якість (баласт).	Об'ємний (газометричний) метод. Розкладання наважки кислотою та вимірювання об'єму газу CO_2 , що виділився, у кальциметрі.
3. Час та температура гашення	Визначає швидкість реакції з водою. За цим показником вапно ділять на: — Швидке (≤ 8 хв); — Середнє (≤ 25 хв); — Повільне (> 25 хв).	Калориметричний метод (термос). Вимірювання підвищення температури водного розчину під час реакції гашення вапна в спеціальному посуді Дьюара (термосі) протягом часу.

Основні технічні властивості	Опис та вимоги	Методика випробування
4. Рівномірність зміни об'єму	Перевірка на відсутність зерен перепалу, які гасяться дуже повільно.	Метод коржів. З вапняного тіста роблять коржі, які після попереднього витримування піддають пропарюванню. Оглядають на наявність тріщин та викривлень.
5. Тонкість помелу / Вміст непогашених зерен	Для меленого та гашеного вапна. Визначає крупність частинок та наявність грубих домішок, що не прореагували.	Ситовий аналіз. Промивання або просіювання проби через набір стандартних сит (наприклад, № 063 та № 008) і зважування залишку.
6. Вологість	Тільки для гашеного вапна (пушонки).	Ваговий метод. Висушування наважки у сушильній шафі до постійної маси.
7. Границя міцності на стиск	Тільки для гідралічного вапна.	Випробування зразків-балочок (призм). Виготовлення призм 40×40×160 мм із розчину (1:3). Специфічний режим твердіння (вологе повітря → вода).

ДСТУ EN 459-1:2019 «Вапно будівельне. Частина 1. Визначення, специфікації та критерії відповідності». Містить класифікацію будівельного вапна, вимоги до його складу,

властивостей і критерії відповідності згідно з європейськими нормами.

Це основний європейський стандарт, який кардинально змінює підхід до класифікації вапна. На відміну від старих норм, він чітко розмежовує вапно за хімічною природою та гідравлічними властивостями, вводячи нові позначення, які прийняті в європейських країнах.

У таблиці 1.8 наведено основні показники, які визначають критерії оцінки та класифікації вапна, та сучасні методики їх визначення.

Таблиця 1.8 Основні показники якості вапна та методи їх лабораторного контролю

Група властивостей	Технічні властивості	Опис та вимоги	Методика випробування (Згідно з ДСТУ EN 459-2)
1. Хімічні вимоги	Вміст оксидів (CaO+MgO)	Базовий показник для повітряного вапна	Кислотне титрування (аналіз загального вмісту оксидів).
	Вміст вільного вапна	Показує кількість саме активної речовини. Критично важливо для гашеного вапна.	Цукровий метод / Метод сахарози (екстракція вільного вапна розчином сахарози та титрування).
	Вміст CO ₂	Індикатор недопалу (залишку сировини) або повторної карбонізації. Лімітується для всіх типів.	Газометричний метод (вимірювання об'єму виділеного газу при реакції з кислотою).
	Вміст SO ₃ (сульфатів)	Обмежується (зазвичай до 2%), оскільки сульфати можуть викликати деструкцію розчинів.	Гравіметричний метод

Продовження табл. 1.8

Група властивостей	Технічні властивості	Опис та вимоги	Методика випробування (Згідно з ДСТУ EN 459-2)
2. Фізичні вимоги	Рівномірність зміни об'єму	Перевірка на відсутність розширення, яке викликає тріщини (через перепал).	Метод Ле Шательє (аналогічно цементу, використовують пружні розрізні кільця, які кип'ятять).
	Тонкість помелу	Визначається залишком на ситах (зазвичай 0,09 мм та 0,2 мм).	Повітряно-струменеве просіювання або мокрий спосіб.
	Реакційна здатність	Характеризує швидкість гасіння.	Тест на гашення. Вимірювання температурної кривої у посудині Дьюара.
3. Механічні вимоги	Міцність на стиск	Визначає клас гідравлічного вапна (2; 3,5 або 5 МПа) у віці 28 діб. Також нормується діапазон міцності.	Випробування на балочках (за методикою EN 196-1, але з іншим водотвердим відношенням та режимом зберігання).
4. Додаткові	Терміни тужавлення	Лише для гідравлічного вапна. Початок тужавлення має бути не менше 1 години.	Прилад Віка (аналогічно цементу).
	Вміст повітря	Обмежує надмірне втягування повітря (не більше певної %, щоб не знизити міцність).	Використання порометра. (метод стиснення повітря).

ДСТУ EN 13279-1:2022 «Гіпсові в'яжучі та гіпсові штукатурки. Частина 1. Визначення та вимоги». Регламентує класифікацію, вимоги до складу та основних властивостей гіпсових в'яжучих і штукатурок відповідно до європейських стандартів.

Цей європейський стандарт кардинально відрізняється від ДСТУ Б В.2.7-82 тим, що класифікує матеріали не за маркою міцності (Г-5, Г-10), а за призначенням та способом нанесення.

У табл. 1.9 наведено основні показники, які визначають критерії оцінки та класифікації гіпсових в'яжучих, та сучасні методики їх визначення.

Табл. 1.9 Основні показники якості гіпсових в'яжучих та методи їх лабораторного контролю

Група властивостей	Технічні властивості	Опис та вимоги	Методика випробування (згідно з ДСТУ EN 13279-2)
1. Хімічні властивості	Вміст триоксиду сірки (SO ₃)	Визначає чистоту гіпсового в'яжучого.	Гравіметричний метод (осадження сульфат-іонів).
2. Фізичні властивості	Терміни тужавлення	Час початку твердіння.	Метод Віка (модифікований). Використовується конічний пенетрометр. Час вимірюють від моменту контакту суміші з водою.
	Тонкість помелу	Розмір частинок, що впливає на гладкість поверхні. Визначається як залишок на ситах (зазвичай 5000, 200 або 100 мкм).	Ситовий аналіз. Просіювання повітряно-струменевим методом або промивання водою/спиртом.

Продовження табл. 1.9

Група властивостей	Технічні властивості	Опис та вимоги	Методика випробування (згідно з ДСТУ EN 13279-2)
3.Механічні властивості	Міцність на розтяг при згині	В'яжучі та штукатурки випробовують у вигляді балочок (40×40×160 мм).	Метод триточкового згину. Використовується прес для випробування на згин.
	Міцність на стиск	Основний показник механічної стійкості.	Випробування на пресі.
	Зчеплення з основою (адгезія)	Визначає силу, необхідну для відриву затверділого шару від основи.	Метод відриву пластини.
	Поверхнева твердість	Для спеціальних видів. Стійкість поверхні до пошкоджень (подряпин, ударів).	Метод Шора або Кульковий метод (вдавлювання сталеві кульки під навантаженням).
4. Пожежні властивості	Реакція на вогонь	Гіпсові матеріали зазвичай класифікуються як Клас А1 (Негорючі) без випробувань, якщо вміст органіки < 1%.	Єврокласифікація (Якщо органіки > 1%, проводять вогневі випробування).

ДСТУ EN 13282-1:2021 «В'яжучі дорожні гідралічні. В'яжучі дорожні гідралічні нормального тверднення».

Цей стандарт регулює спеціальний клас в'яжучих матеріалів які розроблені спеціально для дорожнього будівництва.

В'яжучі класифікують за класом міцності на стиск у віці 56 діб (оскільки вони набирають міцність повільніше за бетон, але довше).

Зазвичай це суміші клінкеру з іншими компонентами (шлак, зола, вапно), де вміст клінкеру може бути меншим, ніж у цементі, але достатнім для гідратації. Для дорожніх в'яжучих стандартною є міцність на 56-ту добу, тоді як для цементу — на 28-му. Це пов'язано з тим, що дорожні основи працюють в умовах ґрунту і набирають міцність довше.

Вимоги до початку тужавлення значно м'якші (мінімум 150 хв проти 45-60 хв у цементу).

У табл. 1.10 наведено основні показники, які визначають критерії оцінки та класифікації дорожніх в'яжучих, та сучасні методики їх визначення.

Табл. 1.10 Основні показники якості дорожніх в'яжучих та методи їх лабораторного контролю

Група властивостей	Технічні властивості	Опис та вимоги стандарту	Методика випробування
1. Механічні властивості	Міцність на стиск	Основний показник класифікації.	ДСТУ EN 196-1 (стандартний метод руйнування балочок, як для цементу).
2. Фізичні властивості	Тонкість помелу	Визначається як залишок на ситі 90 мкм. Впливає на активність в'яжучого при змішуванні з ґрунтом.	ДСТУ EN 196-6.

Продовження табл. 1.10

Група властивостей	Технічні властивості	Опис та вимоги стандарту	Методика випробування
2. Фізичні властивості	Терміни тужавлення	Час початку твердіння.	ДСТУ EN 196-3 (прилад Віка).
	Рівномірність зміни об'єму	Контроль відсутності небезпечного розширення, яке може підняти дорожнє полотно.	ДСТУ EN 196-3 (кільця Ле Шательє).
3. Хімічні властивості	Вміст сульфатів (SO ₃)	Обмежується, щоб запобігти утворенню етрингіту, який руйнує структуру ущільненого ґрунту.	ДСТУ EN 196-2 (гравіметричний аналіз).
	Вміст вільного кальцію	Для в'язучих, що містять вапно.	ДСТУ EN 459-2.

Контрольні питання:

1. Яку ключову роль виконують стандарти у сфері в'язучих речовин стосовно властивостей матеріалів?
2. Які п'ять основних технічних властивостей мінеральних в'язучих підлягають лабораторному контролю згідно з ДСТУ Б В.2.7-91-99?
3. На які 5 основних типів поділяються звичайні цементи за складом згідно з ДСТУ Б EN 197-1:2015?
4. Які класи міцності цементу введено стандартом ДСТУ Б EN 197-1 замість традиційних марок?

5. Що означають індекси «N» та «R» у класифікації цементів?
6. Який хімічний показник є головною класифікаційною ознакою для кальцієво-алюмінатного цементу?
7. Що таке «конверсія» у контексті глиноземистого цементу і як вона впливає на міцність?
8. Який специфічний параметр необхідно контролювати для лужних цементів, якщо затворювачем є рідке скло або розчин соди?
9. У якому віці проводять випробування границі міцності на стиск для гіпсових в'язучих згідно з ДСТУ Б В.2.7-82?
10. Яким методом визначають нормальну густоту гіпсового в'язучого і якому показнику вона відповідає?
11. На які дві групи поділяється будівельне вапно за умовами тверднення згідно з ДСТУ Б В.2.7-90?
12. Який показник є найголовнішим для оцінки якості вапна і яким методом його визначають?
13. У чому полягає кардинальна відмінність класифікації гіпсових матеріалів за європейським стандартом ДСТУ EN 13279-1 порівняно з ДСТУ Б В.2.7-82?
14. Чому для дорожніх в'язучих (ДСТУ EN 13282-1) стандартною вважається міцність на 56-ту добу, а не на 28-му?
15. Яка мінімальна вимога до початку тузавлення встановлена для дорожніх в'язучих?

2. Методи хімічного аналізу в'язучих речовин

Хімічні методи відносяться до методів аналізу в'язучих речовин, які широко застосовуються в сучасних умовах. До них можна віднести гравіметричні, титриметричні, фотометричні, газо- і іонообмінні методи.

2.1. Гравіметричні методи

До гравіметричних відносять методи хімічного аналізу, що ґрунтуються на кількісному визначенні компонентів речовини, шляхом їх переведення у тверду фазу з подальшим зважуванням осаду або продукту прожарювання. Гравіметрично для в'язучих речовин можна визначити вміст оксидів кальцію, магнію та сульфатів а також втрати при прожарюванні та вміст нерозчинного залишку.

Метод включає осадження речовини, фільтрування та промивання осаду, висушування або прожарювання його до постійної маси, зважування залишку та розрахунок масової частки компонентів.

Приклад. Визначити для портландцементу втрати при прожарюванні.

Наважку приблизно 1 г з середньої проби нагрівають у попередньо зваженому платиновому або фарфоровому тиглі в муфельній печі при 950-1000°C до постійної маси з витримкою протягом 30хв. Повторне прожарювання відбувається протягом 5хв.

Втрати при прожарюванні в.п.п. розраховують за формулою:

$$\text{в.п.п.} = \frac{\varphi_1 \cdot 100}{\varphi} \%, \quad (2.1)$$

де φ_1 – різниця в масі тигля з наважкою до і після прожарювання; φ_0 – маса повітряно-сухої наважки.

При перерахунку повітряно-сухої наважки на суху φ користуються формулою:

$$\varphi = \frac{\varphi_0(100-W)}{100}\%, \quad (2.2)$$

де W – вміст гігроскопічної вологи, %.

Відхилення в результатах паралельних визначень втрати при прожарюванні не повинні перевищувати $\pm 0,15\%$.

Контрольні питання:

1. На чому базуються гравіметричні методи хімічного аналізу та які саме компоненти і характеристики в'язучих речовин можна визначити цим способом?
2. З яких основних етапів складається загальна процедура гравіметричного аналізу та які умови необхідні для визначення втрат при прожарюванні портландцементу?
3. Як виконується розрахунок втрат при прожарюванні і перерахунок повітряно-сухої наважки на суху, та яке допустиме відхилення встановлено для паралельних визначень?

2.2. Титрометричні методи

Найбільш поширеними класичними методами хімічного аналізу в'язучих речовин є титрометричні методи, що базуються на вимірюванні об'єму реактиву, який витрачається на реакцію з речовиною що визначають. Цей процес називають *титруванням*. У процесі титрування до розчину, концентрацію якого визначають, поступово додають розчин з відомою концентрацією (робочий розчин – *титрант*) до досягнення так званої точки еквівалентності. У цій точці кількість доданого титранту хімічно еквівалентно (стехіометрично дорівнює) кількості речовини, що визначається. На практиці її встановлюють через кінцеву точку титрування (КТТ) яка фіксується візуально (зміна кольору індикатора) або інструментально (зміна рН, електропровідності).

Основні види титриметричного аналізу класифікують за типом хімічної реакції, що відбувається при титруванні. Використовують кислотне – основне, комплексонометричне (з використанням *комплексонів* – органічних поліамінокарбонових кислот, які утворюють водорозчинні комплексні кислоти, наприклад Трилон Б), окисне-відновне (обмін електронами між окисником і відновником), осаджувальне (утворення малорозчинного осаду) титрування.

Приклад:

Визначення вмісту гідроксиду кальцію $\text{Ca}(\text{OH})_2$ у вапняному в'язучому.

Наважку вапна (до 1 г.) заливають 100 мл. дистильованої води, фільтрують розчин і до фільтру додають 2-3 краплі фенолфталеїну, титрують 0,1 н HCl до зникнення малинового кольору.

Реакція: $\text{Ca}(\text{OH})_2 + 2\text{HCl} \rightarrow \text{CaCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$

Розрахунок: масову долю $\text{Ca}(\text{OH})_2$ W , % розраховуємо за формулою:

$$W = \frac{V \cdot N \cdot 0,0375 \cdot 100}{m} \quad (2.3)$$

де V – об'єм HCl , витрачений на титрування, мл.,

N – нормальність HCl (0,1 н),

m – маса наважки,

0,0375 – еквивалентна маса $\text{Ca}(\text{OH})_2$ що відповідає 1 мл 1н HCl .

В табл. 2.1 приведені приклади можливих аналізів в'язучих речовин за допомогою різних типів титрування.

Таблиця 2.1

Приклади титриметричних аналізів в'язучих речовин

№	Мета визначення	Тип титрування	Основна реакція
1	Визначення вмісту CaO у складі вапна або цементу	Кислотно-основне	$\text{CaO} + 2\text{HCl} \rightarrow \text{CaCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$
2	Визначення вмісту MgO в цементі	Комплексоно-метричне (комплексон ЕДТА етилендіамінтетраоцтова кислота)	$\text{Mg}^{2+} + \text{ЕДТА}^{4-} \rightarrow [\text{MgЕДТА}]^{2-}$
3	Визначення вмісту сірчаного ангідриду SO_3	Комплексонометричне	$\text{Ba}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} \rightarrow \text{BaSO}_4$ (надлишок Ba^{2+} титрують ЕДТА)
4	Визначення лужності	Кислотне-основне	$\text{NaOH} + \text{HCl} \rightarrow \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$
5	Визначення вмісту вуглекислоти (CO_2)	Кислотне-основне	$\text{CO}_2 + 2\text{NaOH} \rightarrow \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O}$

З титриметричних методів хімічного аналізу до експресних належить *комплексометричний метод*, при використанні якого відпадає необхідність виділення в осад компонента, що визначається, його промивання і прожарювання.

Контрольні питання:

1. Що таке точка еквівалентності і чим вона відрізняється від кінцевої точки титрування?
2. Які чотири основні види титриметричного аналізу виділяють за типом хімічної реакції?

3. Які методи фіксації кінцевої точки титрування існують на практиці?

4. Для визначення яких компонентів в'язучих речовин, застосовують комплексонометричний метод?

5. Чому комплексонометричний метод вважається експресним і які етапи аналізу він дозволяє виключити?

2.3. Фотометричні методи

До експресних методів хімічного аналізу відносяться фотометричні методи, що базуються на використанні залежності між інтенсивністю поглинання або випромінювання світла і концентрацією речовини в розчині або в газовому середовищі. Кількість енергії світла вимірюється за допомогою різних фотоелектронних приладів. До різновидів фотоелектронних приладів відносяться фотоколориметричний, турбідиметричний методи а також метод полум'яної фотометрії.

Для хімічного аналізу, що базується на вимірюванні світла або електрохімічних параметрів застосовують фотоколориметри (для вимірювання поглинання світла), електрофотометри (для аналізу поглинання світла в широкому діапазоні) та потенціометри (для аналізу концентрації за допомогою вимірювання електрорушійної сили). Сучасні фотоколориметри відрізняються можливістю підключення до комп'ютера та автоматизацією випромінювань. До одного з сучасних фотоколориметрів відноситься фотоколориметр (спектрофотометр) КФК – 3, рис. 2.1.

Перевагами фотометричних методів є висока точність, можливість визначення малих концентрацій та порівняно просте обладнання. За допомогою фотометричних методів визначають у цементі вміст оксидів Fe_2O_3 , Al_2O_3 , TiO_2 , MnO , Cr_2O_3 , іонів в розчинах SO_4^{2-} , NO_3^- , CrO_4^{2-} , металів та домішок в добавках пластифікаторів та прискорювачів, а також виконують контроль якості води для змішування.

Фотоколориметричний метод оснований на законі Бера, згідно якого оптична густина розчину прямо пропорційна концентрації поглиненої речовини, товщині шару розчину і коефіцієнту поглинання:

$$D = kch, \quad (2.4)$$

де D – оптична густина розчину;

c – концентрація речовини, що поглинає світло, моль/л;

h – товщина поглинаючого шару розчину, см;

k – коефіцієнт поглинання.

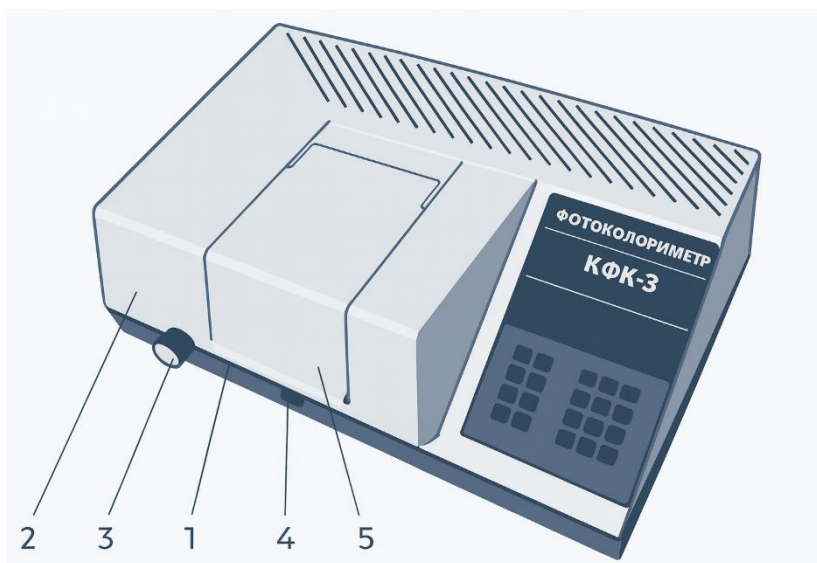


Рис. 2.1 Фотоколориметр (спектрофотометр) КФК – 3:

1 – металева основа; 2 – корпус (кожух); 3 – регулятор повороту дифракційної решітки для встановлення потрібної довжини хвилі; 4 – регулятор для введення тієї чи іншої кювети в світловий пучок (здійснюється переміщенням ручки до упору вліво або вправо); 5 – кришка кюветного відсіку.

При виконанні аналізу досліджену речовину переводять в розчин, в який додають реагенти для утворення стійкого кольорового комплексу. За допомогою фотоелектроколориметра замірюють оптичну густину розчину з різною концентрацією дослідженої речовини і будують калібрувальний графік залежності оптичної густини від концентрації заданої речовини і розраховують її вміст.

Приклад. Визначити фотоелектроколориметричним методом вміст $\text{Ca}(\text{OH})_2$ в цементному камені.

До певної кількості цементу (1г) додаємо дистильованої води (наприклад 100мл), перемішуємо, залишаємо для гідратації, фільтруємо розчин, щоб отримати суспензію, що містить $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Готуємо серію розчинів з концентрацією від 0.01 до 0.1М. До кожного розчину додаємо індикатор – розчин фенолфталеїну. Вимірюємо оптичну густину (D) розчинів різної концентрації на фотоколориметрі (наприклад при довжині хвилі $\approx 550\text{nm}$). Будуємо графік залежності D від C (концентрації $\text{Ca}(\text{OH})_2$), вимірюємо також оптичну густину зразка D_x нашого цементного фільтрату з індикатором і за калібрувальним графіком знаходимо відповідну концентрацію $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

Масову частку $\text{Ca}(\text{OH})_2$ в % знаходимо за формулою:

$$q = \frac{C_x \cdot V_{\text{розч.}} \cdot M_{\text{Ca}(\text{OH})_2}}{m_{\text{цем.}}} \cdot 100\%, \quad (2.5)$$

де C_x – концентрація $\text{Ca}(\text{OH})_2$ у зразку (моль/л);

$V_{\text{розч.}}$ – загальний об'єм розчину;

$M_{\text{Ca}(\text{OH})_2}$ – молярна маса $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ($\approx 74,1\text{г/моль}$);

$m_{\text{цем.}}$ – маса взятого цементу (г).

Спектрофотометричний метод на відміну від фотоколориметричного замірює не інтенсивність забарвлення розчину при одній фіксованій довжині хвилі, а поглинання світла на багатьох довжинах хвиль і працює як із забарвленими, так і не забарвленими розчинами. Він характеризується високою точністю і універсальністю. Для його реалізації застосовуються спектрофотометри, які працюють у діапазоні довжини хвилі (190-110nm). У діапазоні 400-760nm застосовують фотоколориметри.

Процедура спектрофотометричного аналізу передбачає навантажування зразка, його розчинення і переведення аналізованого компонента у розчинну форму, фільтрування і відокремлення нерозчинних домішків. До певного об'єму проби додають аналітичний компонент, що дозволяє отримати комплекс з максимальним поглинанням світла, готують серію розчинів з відомою концентрацією і вимірюють їх оптичну густину, на їх основі будують калібрувальний графік і знаходять концентрацію речовини у пробі.

Приклад. За допомогою спектрофотометричного аналізу знайти вміст кремнезему (SiO_2) в цементі. Пробу цементу розчиняють у кислоті і додають молібдат амонію, що дозволяє отримати силікатомолібдат жовтого кольору. Додають відновник – аскорбінову кислоту і отримують синій розчин. Визначають оптичну густину на спектрофотометрі при 670 нм зразків розчину за калібрувальним графіком і знаходять концентрацію SiO_2 .

Турбідиметричний метод базується на використанні ефекту поглинання світла твердими колоїдними частинками, що знаходяться у розчині, залежно від довжини хвилі і природи суспензії і методу визначення змінюється оптична густина колоїдного розчину її можна знайти за формулою:

$$D = kch, \quad (2.6)$$

де D – оптична густина розчину;

c – концентрація речовини, що поглинає світло, моль/л;

h – товщина поглинаючого шару розчину, см;

k – коефіцієнт поглинання.

Турбідиметричний метод використовують, коли не вдається підібрати реакцію на колір для даного елементу.

Приклад. Визначити вміст сульфат-іонів в цементі турбідиметричним методом. У розчин, що містить сульфат-іони додаємо розчин хлориду барію. В результаті реакції утворюється сульфат барію BaSO_4 , залежно від концентрації сульфат-іонів змінюється мутність розчину.

Готують декілька розчинів з відомою концентрацією сульфатів і відповідного ступеню мутності і при певній довжині хвилі вони на фотокolorиметрі вимірюють оптичну густину.

Будують калібровочний графік мутність (y) - концентрація SO_4^{2-} (x), і знаходять концентрацію сульфатів в аналізованому розчині. Масова частка SO_4^{2-} розраховується за формулою:

$$w(SO_4^{2-}) = \frac{C \cdot V}{m}, \quad (2.7)$$

де C – концентрація розчину (мг/л); V – об'єм проби розчину (л); m – маса цементу (г)

Полум'яна фотометрія (Пф) – це метод кількісного аналізу для визначення елементів (особливо лужних і лужноземельних металів, що використовує випромінювання атомів у полум'ї для визначення їхньої концентрації. По закону Ломакіна-Шейбе при розчиненні в полум'ї речовини у виді розчину залежність між інтенсивністю випромінювання (I) і концентрацією елемента (c) виражається формулою:

$$I = ac^b, \quad (2.8)$$

де a – константа, що характеризує процеси випаровування речовини і збудження випромінювання даного елемента;

b – константа, що характеризує поглинання речовини в полум'ї.

Інтенсивність світла, що використовується, прямопропорційна кількості елементів, а спеціальна зовнішня хвиля дозволяє ідентифікувати елемент. Для вимірювання застосовують фотометри які вимірюють інтенсивність випромінювання на певній довжині хвилі, що визначається фільтром або тонохроматором (рис. 2.2).

Приклад. Визначити вміст іонів Na^+ і K^+ в цементі за допомогою полум'яної фотометрії. 1 гр цементу прожарюють для видалення органіки і розчиняють у суміші $HCl+HNO_3$. Готують зразки розчинів з концентрацією Na^+ 5, 10, 20, 50 ppm, K^+ 10, 20, 40, 80 ppm (ppm мільйонна частина речовини в суміші). Розчини вводять у полум'яний фотометр і реєструють світіння на лініях Na^+ 589 нм, K^+ 766-770 нм.

Будують калібровочні графіки і знаходять концентрації Na^+ і K^+ в розчині. по отриманих концентраціях розраховують вміст Na_2O і H_2O в цементі.



Рис. 2.2 Полум'яний фотометр.

Контрольні питання:

1. На якому фізичному принципі базуються фотометричні методи аналізу та які три основні різновиди методів?
2. Як формулюється закон Бера, що лежить в основі фотометричного методу?
3. З яких основних елементів складається конструкція фотоколориметра?
4. Яка послідовність дій необхідна для виконання кількісного аналізу фотоелектроколориметричним методом?
5. У чому полягає головна відмінність спектрофотометричного методу від фотоколориметричного?
6. Які хімічні реагенти додають до розчину цементу при спектрофотометричному визначенні вмісту кремнезему?
7. За яких умов доцільно використовувати турбідиметричний метод аналізу?
8. Яка сполука утворюється при турбідиметричному визначенні сульфат-іонів у цементі?
9. Який закон описує залежність між інтенсивністю випромінювання та концентрацією елемента у методі полум'яної фотометрії?

3..Аналіз основних якісних показників в'язучих речовин

3.1. Густина і пористість

До важливих фізичних властивостей в'язучих речовин і матеріалів на їх основі відносяться густина і пористість. Розрізняють густину речовини (істинну) і густину матеріалу (середню). *Істинна густина речовини ρ* – це фізична величина, яка чисельно дорівнює масі речовини (m) в одиниці об'єму (V) 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 (V_0), та визначається за формулою:

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

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.

Істинна густина портландцементу з різним мінералогічним складом, добавками і тонкістю помелу може знаходитись в діапазоні 3,0 – 3,2 г/см³. Середня густина (об'ємна маса) цементу в рихлому стані 900 – 1300 кг/м³, а в ущільненому 1500 – 2000 кг/м³.

Ступінь заповнення об'єму матеріалу твердою речовиною називають коефіцієнтом густини K_z або *відносною густиною d* . Визначається вона як відношення густини матеріалу ρ_0 до густини речовини ρ .

$$d = K_z = \rho_0/\rho \quad (3.3)$$

Одним з найбільш точних методів визначення істинної густини є *пikнометричний метод*. 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. 3.1). 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.

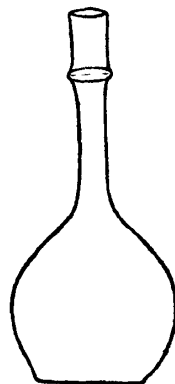


Рис .3.1.
Пікнометр

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: $m = m_3 - m_1$, 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' : $V = V_p - V_p'$. Із визначення густини можна записати, що:

$$V_p = (m_2 - m_1) / \rho_p \quad (3.4)$$

$$V_p' = (m_4 - m_3) / \rho_p \quad (3.5)$$

де ρ_p - густина рідини при температурі досліджень. Підставивши вирази (3.4) і (3.5) у формулу для розрахунку, матимемо:

$$V = (m_2 - m_1) / \rho_p - (m_4 - m_3) / \rho_p = (m_2 - m_1 - m_4 + m_3) / \rho_p \quad (3.6)$$

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

$$\rho = \frac{m_3 - m_1}{m_2 - m_1 - m_4 + m_3} \cdot \rho_p \quad (3.7)$$

є робочою формулою для розглянутого методу.

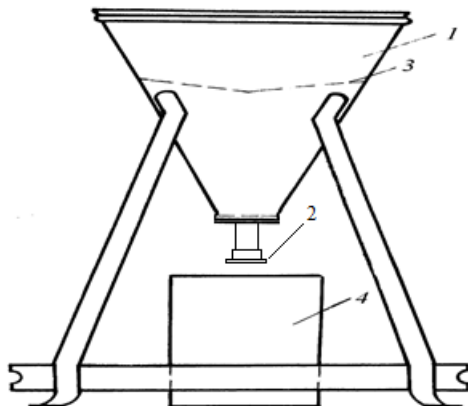


Рис. 3.2. Прилад для визначення середньої густини (об'ємної маси) цементу в рихлому стані: 1 – металевий усічений конус; 2 – засувка; 3 – сито; 4 – посудина;

Для визначення *середньої густини* цементу, або іншого мінерального в'язучого, в рихлому стані застосовують прилад, який складається з конічної ємності, яка закінчується циліндричною трубкою з засувкою (рис. 3.2). В конічній ємності закріплено сито з отворами діаметром 2мм. Під засувкою встановлена металева посудина з об'ємом 1 л.

Для визначення середньої густини в ущільненому стані металева посудина має верхні борти висотою 3мм.

При визначенні середньої густини у рихлому стані матеріал висушують при температурі 105...110°C і засипають у конічну воронку приладу крізь сито. Потім відкривають засувку і наповнюють літрову посудину матеріалом, доводять його

поверхню до країв посудини. Насипну густину цементу розраховують за формулою:

$$X = \frac{\rho_1 - \rho}{V}, \quad (3.8)$$

де ρ – вага пустої металевої посудини, ємністю 1л. в г.;

ρ_1 – вага посудини наповненої матеріалом в г.;

V – об'єм посудини (1л), в см³.

При визначенні середньої густини порошкових матеріалів в ущільненому стані на об'єму ємністю 1л надягають з'ємне кільце висотою 30мм і заповнюють до верху. Посудину встановлюють на струшуючий столик і ущільнюють, додаючи нові порції доки осідання припиняється. Верхнє кільце знімають і надлишок матеріалу зрізають металевою лінійкою.

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

Пористість (Π) називають відношення об'єму пор в матеріалі $V_{пор}$ до об'єму матеріалу V_0 і її значення визначається за рівнянням:

$$\Pi = \frac{V_{пор}}{V_0} = \frac{V_0 - V}{V_0} = \frac{\frac{m}{\rho_0} - \frac{m}{\rho}}{\frac{m}{\rho_0}} = 1 - \frac{\rho_0}{\rho} = 1 - d \quad (3.9)$$

де m – маса матеріалу; ρ_0 – середня густина; ρ – істинна густина; d – відносна густина.

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

Під відкритою пористістю Π_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 :

$$\Pi_0 = \frac{m_2 - m_1}{V_0} \cdot \frac{1}{\rho_{H_2O}} \quad (3.10)$$

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

Відкриті пори матеріалу сполучені із оточуючим середовищем, можуть сполучатися 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 Π_3 дорівнює:

$$\Pi_3 = \Pi - \Pi_0 \quad (3.11)$$

де Π – загальна пористість; Π_0 – відкрита пористість.

Розподіл пор за розмірами характеризується інтегральною кривою розподілу пор за їх радіусами в одиниці об'єму матеріалу (рис. 3.3) і диференціальною кривою розподілу об'єму пор за їх радіусами (рис. 3.4).

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.

Найдрібніші пори цементного каменю є так звані *гелеві пори*, розмір яких становить $(15...30)10^{-8}$ м. Вода в них перебуває під сильною дією поля сил стінок пор. З цієї причини багато її властивостей (густина, в'язкість, теплопровідність тощо) мають аномальний характер. Крупніші пори штучних матеріалів здебільшого технологічного походження. Вони виникають внаслідок нещільного укладання суміші, защемлення повітря, випаровування надлишкової води, деструктивних процесів вилугування, дегідратації або вивітрювання тощо.

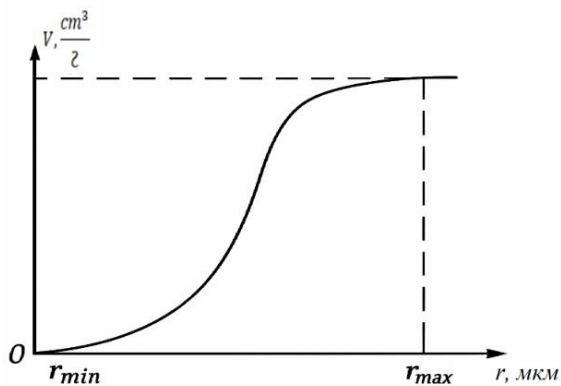


Рис. 3.3 Інтегральна крива розподілу пор.

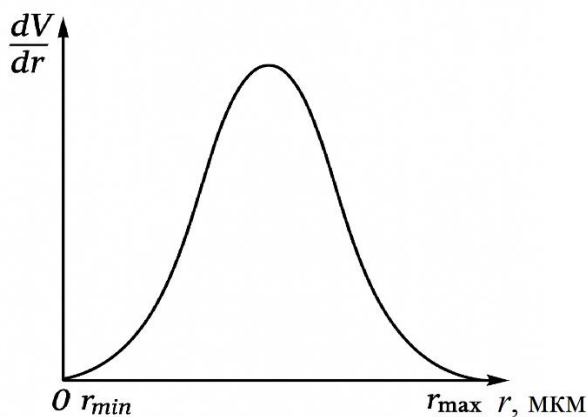


Рис. 3.4 Диференційна крива розподілу пор.

Пори можна поділити на дві групи: капілярні та некапілярні. В *капілярних порах* поверхня рідин набуває форму, зумовлену силами поверхневого натягу і мало спотворюється за рахунок ваги. Для капілярів з радіусом r характерна висота підняття рідини h , яка визначається за формулою Жюрена:

$$h = \frac{2\sigma \cos \theta}{rg\rho_p} \quad (3.12)$$

де σ – поверхневий натяг;

θ – крайовий кут змочування; g – прискорення вільного падіння; ρ_p – густина рідини.

Мікрокапіляри ($r < 0,1$ мкм) в результаті характерного для них ефекту капілярної конденсації можуть бути повністю заповнені рідиною за рахунок поглинання її парів з навколишнього середовища.

Макрокапіляри ($1,0 > r > 0,1$ мкм) можуть бути заповнені рідиною тільки у разі безпосереднього контакту з нею. Крім того, особливістю макрокапілярів є те, що вони не тільки не адсорбують вологу повітря, а навпаки віддають вологу в атмосферу.

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

$$\Pi = (1 - \rho_0/\rho) 100\% \quad (3.13)$$

Відкрита пористість матеріалу Π_0 у відсотках дорівнює об'ємному водопоглинанню:

$$\Pi_0 = W_0 \quad (3.14)$$

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

$$W_0 = (W_m \rho_0) / \rho_v \quad (3.15)$$

де W_m - водопоглинання за масою; ρ_0 - середня густина матеріалу; ρ_v — густина води при температурі дослідів.

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

$$W_m = (m_v - m_c) / m_c \cdot 100\% \quad (3.16)$$

де m_c і m_v — маса сухого і водонасиченого зразка відповідно.

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_v потрібно підтримувати температуру води у ванночці в межах $20 \pm 2^\circ\text{C}$, а її 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 відрізнятись до 0,1%.

Криві водопоглинання $W_\tau = f(\tau)$ для різних за походженням полікапілярних матеріалів мають плавний характер експоненціального типу.

На рис. 3.5 подано типи пористих структур цементного каменю. У першому з них пори розмежовані твердою фазою і замкнені, в іншому представлені порожнечами різного ступеня викривленості. З цих крайніх типів пор можуть бути утворені складніші системи з порами обох типів.

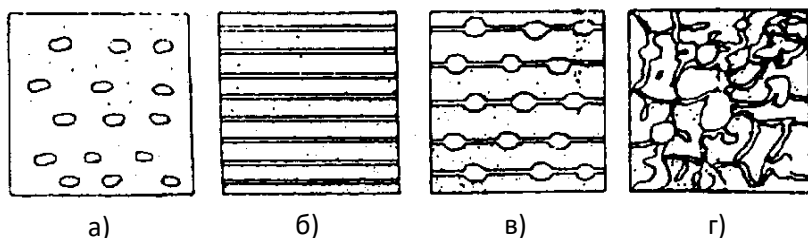


Рис. 3.5. Схеми типів структури цементного каменю:
а – вихідна схема з кулеподібними порами; б – те саме з циліндричними;
в – те саме з порами змінного перерізу;
г – схема структури цементного каменю.

Існує ряд методів визначення пористості та структури порового простору. Для визначення ультрамікропор застосовують, наприклад, метод адсорбції гелію, для мікропор – методи електронної мікроскопії, адсорбції азоту й метанолу, для макропор – ртутну порометрію.

Контрольні питання:

1. У чому полягає принципова відмінність між істинною густиною речовини та середньою густиною матеріалу?
2. Які типові діапазони значень істинної густини портландцементу та його середньої густини (у пухкому та ущільненому станах)?
3. Яка послідовність чотирьох зважувань виконується при визначенні істинної густини пікнометричним методом?
4. Чим відрізняється процедура заповнення мірної посудини при визначенні середньої густини цементу в пухкому стані від процедури для ущільненого стану?
5. Як визначається відкрита пористість, і який вплив вона має на водопоглинання та морозостійкість матеріалу?
6. Що таке "гелеві пори" цементного каменю, які їхні розміри та як поводить себе вода, що знаходиться всередині них?
7. Яка різниця у взаємодії з вологою навколишнього середовища між мікрокапілярами та макрокапілярами?
8. За якою формулою можна розрахувати загальну пористість матеріалу, якщо відомі значення його істинної та середньої густини?
9. Які умови необхідно виконати для експериментального визначення водопоглинання зразка за масою?
10. Які інструментальні методи застосовують для дослідження різних видів пор?

3.2. Дисперсність

Дисперсність в'яжучих матеріалів характеризує ступінь їх подрібнення, розміри частинок, що входять до їх складу, а також площу їх поверхні. Дисперсність в'яжучих впливає на швидкість, ступінь гідратації і структуроутворення, а також міцність та інші властивості в'яжучих, розчинів і бетонів. Загальним методом визначення дисперсності мінеральних в'яжучих речовин є ситовий аналіз. Крім того для аналізу дисперсності цементу застосовують визначення питомої поверхні за швидкістю проходження повітря і зерновий склад методом лазерної дифракції.

Переважно для гіпсових і вапняних в'яжучих поряд з ситовим аналізом для оцінювання дисперсності застосовують седиментаційний метод – осадження тонких частинок у рідині. Для оцінювання середнього розміру зерен застосовують мікроскопічний метод.

Ситовий аналіз. Ситовий аналіз в'яжучих речовин полягає у визначенні їх зернового складу. Тобто розподілу частинок за розмірами шляхом просіювання через набір сит зі стандартизованими розмірами отворів. Згідно ДСТУ EN 196-6:2019 для ситового аналізу цементу застосовують сита з діаметром від 150 до 200 мм та глибиною від 40 до 100 мм (рис.3.6). Кожне випробувальне сито має свій номер, який відповідає розміру вічка в мм. Для ситового аналізу цементу застосовують сито 0,09мм з отворами 90 мкм, полотно якого виготовлено із нержавіючої сталі (рис. 3.6). Для перевірки сита застосовують еталонний матеріал, який зберігають в повітронепроникних контейнерах.



Рис. 3.6. Сита круглої форми

При ситовому аналізі цементу спочатку зразок для руйнування агломератів зерен струшують 2 хв у закритій посудині і через наступні 2 хв перемішують сухим стержнем. Після встановлення піддону під сито орієнтовно 10 г цементу поміщають в сито, накривають його кришкою і перемішують, поки матеріал не перестане проходити крізь сито, залишок зважують і виражають в процентах від маси цементу, поміщеної в сито. Цю процедуру повторюють з новою наважкою 10 г і обчислюють залишок цементу як середнє значення в процентах з точністю до 0.1%. При неспівпадінні результатів більше, ніж на 1%, проводять третє просіювання і обчислюють середнє з трьох значень. Згідно EN197-1, залишок на ситі 0,09мм для цементу має бути не більше 10%. Для гіпсових в'язучих згідно вимог EN13279, залишок на ситі 0,2мм повинен бути не більше 2%, для гашеного будівельного вапна згідно EN459-1, залишок на ситі 0,09мм має бути не більше 7%.

Сучасні лабораторії оснащені випробувальними шейкерами для ситового аналізу, які дозволяють за допомогою стандартних сит здійснювати розподіл частинок в'язучих матеріалів за розмірами (рис.3.7).



Рис. 3.7. Лабораторний випробувальний шейкер

Метод повітряпроникності (метод Блейна). За методом Блейна, тонкість помелу оцінюють як питому поверхню, яку визначають шляхом вимірювання часу, за який проходить певна кількість повітря крізь ущільнений шар цементу заданих розмірів та пористості. За стандартних умов питома поверхня пропорційна $\sqrt{t}$, де t – час проходження даної кількості повітря крізь ущільнений шар цементу.

Для вимірювання повітряпроникності застосовують апарати (рис. 3.8.), що складаються з камери для вимірювання повітряпроникності, перфрованого диску, плунжера, манометра з рідиною, таймера, вагів та пікнометра (рис. 3.9.).



Рис. 3.8. Прилад Блейна

Вимірювання питомої поверхні має проводитися в лабораторії з температурою ($20 \pm 2^\circ\text{C}$) та відносною вологістю не вище ніж 65%. Для формування шару цементу з пористістю 50% відважують кількість цементу m , в грамах, яку розраховують за формулою:

$$m = 0.500\rho V, \quad (3.17)$$

де V – об'єм шару цементу, см^3 ;
 ρ - густина цементу, г/см^3 .

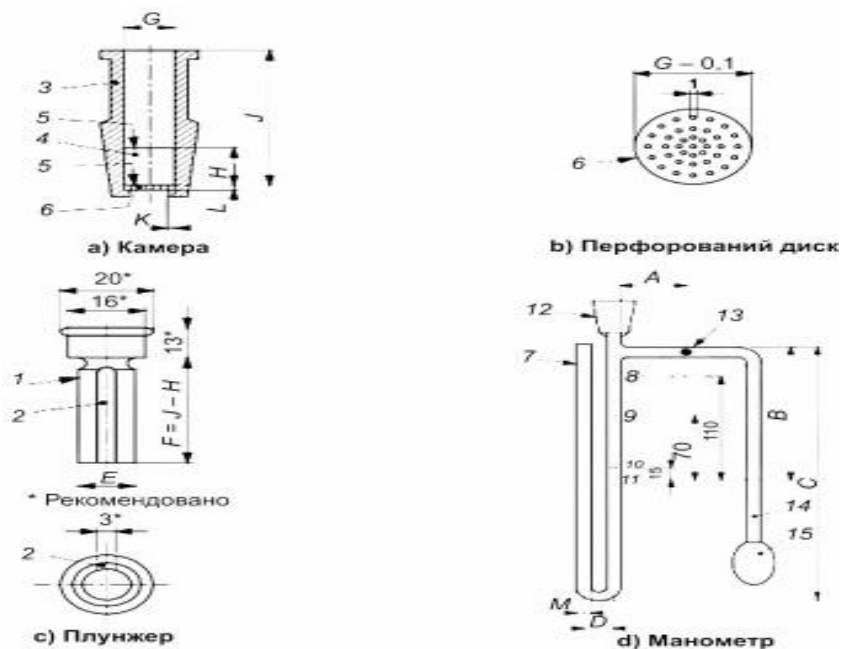


Рис. 3.9. Робочі частини приладу Блейне:

- 1 – поршень; 2 – проріз для випуску повітря; 3 – камера;
 4 – ущільнений шар цементу; 5 – диски із фільтрувального паперу; 6 – перфорований диск; 7 – манометр;
 8, 9, 10, 11 – вигравірувані лінії; 12 – конічний патрон для камери; 13 – запірний кран; 14 – гумова трубка;
 15 – балон аспіратора.

Поміщають перфорований диск на виступ біля дна камери і кладуть на нього фільтрувальний папір. Завантажують в камеру відважену кількість цементу (m_1), на шар цементу кладуть новий кружок фільтрувального паперу, вводять плунжер і ущільнюють цемент. Вставляють конічну поверхню камери в конічний патрон манометра, закривають верх циліндра пробкою. Відкривають запірний кран і піднімають рівень рідини в манометрі до найвищої лінії. Закривають кран і стежать, щоб рівень рідини в

манометрі залишався постійним. Записують час t з точністю до 0,2с і температуру з точністю до 1°C.

Готують новий шар із другого зразку цементу і також проводять випробування на повітропроникність.

Питому поверхню цементу S , см²/г при встановленій пористості та температурі (20±2)°C знаходять за формулою:

$$S = \frac{524,2 \cdot K \cdot \sqrt{t}}{\rho}, \quad (3.18)$$

де K – константа приладу;

ρ - густина цементу, г/см³;

t – виміряний час проходження повітря через шар цементу, с.

Метод лазерної дифракції. Сучасним методом визначення дисперсності в'язучих є метод лазерної дифракції. Цей метод характеризується швидкістю і дозволяє визначити відсотковий вміст кожної фракції в'язучого матеріалу. Суть методу полягає у використанні явища дифракції (відхилення світла) та розсіювання світла лазерного променя, що проходить крізь зразок і розсіюється під різними кутами, залежно від розміру частинок. Зі збільшенням часток кут зменшується і збільшується інтенсивність розсіювання.

Сучасні прилади – лазерні гранулометри (рис.3.10) – дозволяють вимірювати для порошків, суспензій та аерозолей розміри частинок від нанометрів до міліметрів. До їх складу відносяться лазерне джерело світла, система подачі зразка, оптична система і фотодетектори.



Рис. 3.10. Лазерний гранулометр (Аналізатор лазерної дифракції)

Для визначення зернового складу на лазерному гранулометрі наважку цементу висушують, щоб уникнути злипання частинок через вологу. На лазерне опромінювання цемент подається стисненим повітрям. Застосовують також мокрий спосіб подачі. Для руйнування агломератів зерен цементу при мокрому способі вони обробляються ультразвуком. Зерна цементу проходять через лазерний промінь і розсікають світло під різними кутами. За допомогою детекторів фіксується інтенсивність розсіяного світла. Визначення розподілу зерен цементу за розмірами і обчислення їх середнього розміру виконується програмним забезпеченням лазерного гранулометра. Результати подаються у виді відповідних графіків зернового складу цементу і отриманих додаткових даних, що характеризують його дисперсність.

Контрольні питання:

1. Що характеризує дисперсність в'язучих матеріалів і на які властивості бетонів та розчинів вона впливає?
2. Які методи, окрім ситового аналізу, застосовуються для визначення дисперсності цементу, гіпсу та вапна?
3. Які технічні характеристики має сито, що застосовується для аналізу цементу?
4. Як відбувається процедура підготовки зразка цементу до ситового аналізу?
5. Яка допустима розбіжність результатів між двома просіюваннями цементу і що роблять, якщо вона перевищує 1%?
6. Які нормативні вимоги до залишку на ситі встановлені для цементу та гіпсових в'язучих?
7. У чому полягає сутність методу Блейна (методу повітропроникності)?
8. Які умови навколишнього середовища (температура та вологість) є обов'язковими для проведення вимірювань за методом Блейна?
9. За якою формулою розраховують необхідну масу наважки цементу?
10. У чому полягає фізична суть методу лазерної дифракції та яку перевагу він має?
11. Як залежить кут розсіювання лазерного променя від розміру частинок зразка?
12. Яким чином здійснюється підготовка та подача проби цементу в лазерний гранулометр при сухому та мокрому способах?

3.3. Нормальна густина та строки тужавлення

До важливих властивостей в'язучих матеріалів які стандартизовані і підлягають обов'язковому вимірюванню для кожної партії є нормальна густина і строки тужавлення.

Нормальна густина цементу. Нормальна густина характеризує водопотребу в'язучих матеріалів. Її визначають за кількістю води у відсотках від маси в'язучого, необхідної для надання тісту на його основі заданої консистенції.

Для портландцементу нормальна густина характеризується певним зануренням в цементне тісто товкачика приладу Віка (рис. 3.11 і 3.12).



Рис. 3.11 автоматичний прилад Віка.

Цей прилад складається з металевої станіни з шкалою і рухомого стрижня вагою 300г., а також кільця-форми для суміші. В якості змінних робочих насадок використовують плунжер-товкачик (для визначення нормальної густоти) і голке діаметром

10мм. (для визначення термінів тужавлення). До приладу також відноситься стальна опорна пластина, а також конічні форми для тіста різних розмірів ($\varnothing$ 70/80мм рf EN, $\varnothing$ 60/70мм. рf ASTM).

Автоматичні прилади (рис. 3.11) повністю автоматизують процес вимірювання. Вони автоматично занурюють товкачик або голку і фіксують результати на дисплеї.

За типом управління прилади Віка поділяють на автоматичний (рис. 3.11) і ручний (рис. 3.12), який має шкалу 0 – 40мм., масу рухомої частинки 300 ± 1 г.

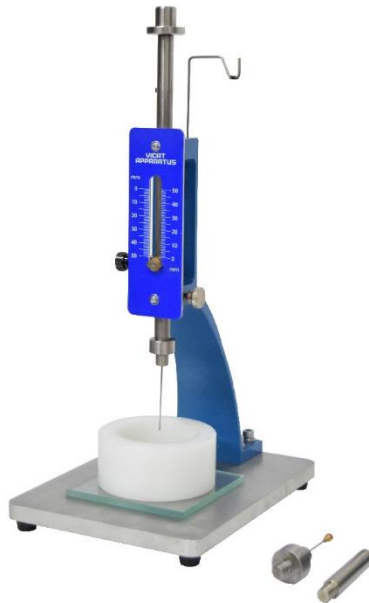


Рис. 3.12. Ручний прилад Віка

Для визначення нормальної густоти цементу готують наважку 400г., відміряють 23-29% води (92-116мл.), всипають цемент в чашу мішаючи, або на сталевий лист чи поверхню іншого матеріалу, що не впитує воду і через спеціально зроблене углублення вливають в нього воду. Через 30сек. після добавлення води суміш спочатку перемішується лопаткою, а через 5хв. інтенсивно розтирається. Отримане цементне тісто викладається в кільце приладу Віка, що встановлене на скляну або металеву

пластину. Після струшування кільця з тістом для видалення повітря зрізають його надлишки і заглажують поверхню. Кільце встановлюють під товкачик приладу Віка і опускають його до дотику з поверхнею тіста. Товкачик опускають і через 30 сек. дивляться на глибину його занурення. Нормальна густота вважається досягнутою тоді, коли товкачик не доходить до дна на 5 – 7 мм. При необхідності дослід повторюють, змінюючи кількість води, поки не буде досягнута необхідна глибина занурення.

Нормальна густота портландцементу знаходиться в межах 24 - 28%. Вона збільшується при підвищеному вмісті в клінкері алюмініатів, а також таких мінеральних добавок як опал, трепел, діатоміт та ін. ефективним прийомом зменшення нормальної густоти цементу є введення до його складу пластифікуючих добавок і особливо суперпластифікаторів. Підвищення нормальної густоти цементу призводить до підвищення водопотреби бетонних та розчинових сумішей як наслідок підвищення їх усадочних деформацій, зниження міцності, морозостійкості та ін. Разом з тим з підвищенням нормальної густоти цементного тіста збільшується його водоутримуюча здатність і знижується водовідділення.

Нормальна густота гіпсових в'язучих. Нормальна густота (стандартна консистенція) гіпсових в'язучих характеризується кількістю води необхідної для виготовлення гіпсового тіста, яке витікає з циліндра при його піднятті на висоту не менше 100мм. та розпливається на склі діаметром $(180 \pm 5 \text{ мм.})$.

Визначення нормальної густини гіпсового тіста проводиться за допомогою віскозиметра Суттарда (рис. 3.13). Прилад Суттарда складається з мідного або латунного циліндра, що має зовнішній діаметр 5см, і висоту 10см., та і квадратного листового скла розміром 20х20см. Циліндр повинен бути добре відполірований з країв і з середини. На скло наносять ряд концентричних кіл діаметром 6 – 20 см., при чому коло діаметром до 14см. роблять через кожен сантиметр, а інші – через 2см. Можна також нанести кола на звичайний папір і помістити його між двома пластинами скла.

Перед випробуванням циліндр і скляну пластину змочують водою за допомогою вологої м'якої тканини. Перед змочуванням із поверхні циліндра і пластини ретельно видаляють залишки гіпсу від попереднього випробування. Скляну пластинку кладуть горизонтально а циліндр ставлять у центрі концентричних кіл.

Для визначення водопотреби керуються такою послідовністю. У чисту, попередньо протерту вологою тканиною чашу (рис. 3.9) вливають воду, потім протягом від 2с. до 5с. висипають від 300г. до 350г. ніпсового в'язучого. Циліндр і скло попередньо протирають вологою тканиною. Масу перемішують ручною мішалкою протягом 30с., починаючи відлік часу від початку висипання гіпсового в'язучого у воду. Після закінчення перемішування циліндр, установлений у центрі скла, заповнюють гіпсовим тістом, надлишок якого зрізають лінійкою. Через 45с. від початку висипання гіпсового в'язучого у воду або через 15с. після закінчення перемішування гіпсового тіста циліндр дуже швидко піднімають на висоту не менше 100мм. і відводять у бік. Відразу після підняття циліндра вимірюють діаметр розпливу гіпсового тіста у двох перпендикулярних напрямках з похибкою не більше 5мм. і вираховують середнє арифметичне значення.



Рис. 3.13. Прилад Сутгарда.

Якщо діаметр розпливу гіпсового тіста не відповідає (180 ± 5 мм.) випробування повторюють з іншою, більшою або меншою, кількістю води, поки діаметр розпливу гіпсового тіста не буде дорівнювати (180 ± 5 мм.).

Водопотребу гіпсового тіста стандартної консистенції визначають як відношення маси води замішування до маси гіпсового в'язучого для досягнення діаметру розпливу гіпсового тіста (180 ± 5 мм.). Вона коливається зазвичай в межах 40 – 60% від маси гіпсового порошку, залежно від марки гіпсу, його дисперсності, та виду та вмісту добонок.

Строки тужавлення. На початковій стадії твердіння тісто на їх основі втрачає пластичність і набуває здатність витримувати мінімальні навантаження. Цей період твердіння в'язучих називається тужавленням. Воно характеризується початком та кінцем. Строки тужавлення визначаються на приладі Віка (рис.3.14). Товкачик в цьому приладі замінюється голкою, діаметром 1мм. Для цементу початок тужавлення визначають повільним зануренням голки у зразок тіста нормальної густини. Голку занурюють у цементне тісто кожні 10хв., пересуваючи кільце після кожного занурення, щоб запобігти опусканню голки на одне і те ж саме місце.



Рис. 3.14. Вимірювання строків тужавлення цементу.

Голку обтирають після кожного занурення. Під час випробувань прилад повинен знаходитись у затемненому місці, де немає протягу, і не повинен піддаватися струсам.

Початком строку тужавлення цементного тісна нормальної густоти визначають строк, який минув від початку замішування тіста (часу додавання води) до того часу, коли голка при зануренні в тісто не доходить до пластинки на відстань ± 1 мм.

Кінцем строку тужавлення цементного тіста нормальної густоти вважають строк від початку замішування тіста до часу, коли голка занурюється в тісто не більше ніж на відстань від 1 мм до 2 мм.

Згідно ДСТУ EN197-1:2008 початок тужавлення для портландцементу класа міцності 32,5 повинен бути ≥ 75 хв, 42,5 - ≥ 60 хв, 52,5 - ≥ 45 хв. Кінець тужавлення не нормується, зазвичай він настає не пізніше 10 год.

Зразки для визначення строків тужавлення готують після визначення нормальної густоти. Наважку цементу масою 500 г. замішують водою до нормальної густини, заповнюють кільце приладу Віка та вирівнюють поверхню. Момент додавання води вважається початком відліку часу. Випробування проводять при температурі повітря $20 \pm 2^\circ\text{C}$ і вологості не менше 90%. Такі умови забезпечують відсутність передчасного висихання цементного тіста і нормальний перебіг гідратації цементу.

Швидкість тужавлення цементу залежить від багатьох факторів. Вона прискорюється з підвищенням температури, зменшенням водоцементного відношення, підвищенням питомої поверхні цементу. Вона залежить від вмісту гіпсу в цементі а також трікальцієвого алюмінату і лугів.

При необхідності застосовують добавки сповільнювачі і прискорювачі тужавлення. Строки тужавлення гіпсових в'язучих також визначають на приладі Віка. Наважку 100 г. гіпсового в'язучого замішують до нормальної густоти протягом 30 с. Момент початку замішування вважається початком відліку часу. Початком тужавлення вважається час, коли голка не доходить до дна на 1 – 2 мм, кінець – коли голка залишає на поверхні зразка лише слабкий слід або не проникає зовсім.

Контрольні питання:

1. Які дві важливі властивості в'язучих матеріалів підлягають обов'язковому вимірюванню для кожної партії згідно зі стандартами?
2. У чому полягає фізична сутність поняття «нормальна густота» для в'язучих матеріалів?
3. Які змінні робочі насадки використовуються у приладі Віка і для визначення яких саме показників призначена кожна з них?
4. Яка маса рухомої частини приладу Віка та який діаметр має товкачик (плунжер) для визначення нормальної густоти?
5. За яким критерієм (глибиною занурення товкачика) вважається, що нормальна густота цементного тіста досягнута?
6. Яким чином впливає на нормальну густоту цементу підвищений вміст алюмініатів або таких добавок, як трепел та діатоміт?
7. Як підвищення нормальної густоти цементу впливає на експлуатаційні властивості бетону (міцність, морозостійкість, усадочні деформації)?
8. За допомогою якого приладу визначається нормальна густота гіпсових в'язучих і з яких основних елементів він складається?
9. Яким має бути діаметр розпливу гіпсового тіста, щоб його консистенція вважалася стандартною (нормальною)?
10. У яких межах зазвичай коливається водопотреба гіпсового в'язучого у відсотках від маси порошку?
11. Які умови навколишнього середовища (температура та вологість) необхідно підтримувати при випробуванні строків тужавлення цементу?
12. Яке положення голки приладу Віка відповідає початку, а яке — кінцю тужавлення цементного тіста?
13. Які мінімальні норми часу початку тужавлення встановлені ДСТУ EN 197-1 для цементів класів міцності 32,5, 42,5 та 52,5?
14. Як визначаються початок та кінець тужавлення для гіпсових в'язучих на приладі Віка (які ознаки на поверхні зразка)?

3.4. Рівномірність зміни об'єму

При твердінні цементу в результаті підвищеного вмісту вільних оксидів кальцію і магнію, гіпсу та інших причин можлива при твердінні нерівномірність зміни об'єму, яка проявляється появою тріщини, здуттям, і в результаті зниженням міцності та довговічності виробів та конструкцій. Основним методом перевірки можливості нерівномірності зміни об'єму цементу є метод кільця Ле-Шательє. Згідно цього методу в відповідності з ДСТУ EN 196-2019 замішується цементне тісто нормальної густини, яким заповнюється кільце Ле-Шательє з двома індикаторними стрілками (рис. 3.15). Кільце з цементним тістом, що встановлене на скляній пластині накривають другою пластиною і витримують у воді при температурі $(20 \pm 1)^{\circ}\text{C}$ протягом 24 годин.

Після витримування вимірюють відстань між кінцями стрілок і зразок знову занурюють у воду, яку доводять до кипіння за 30 хв., та кип'ятять 3 год. Після охолодження знову вимірюють відстань між стрілками. Розширення при цьому випробовуванні для загальнобудівельних цементів не повинно перевищувати 10 мм.

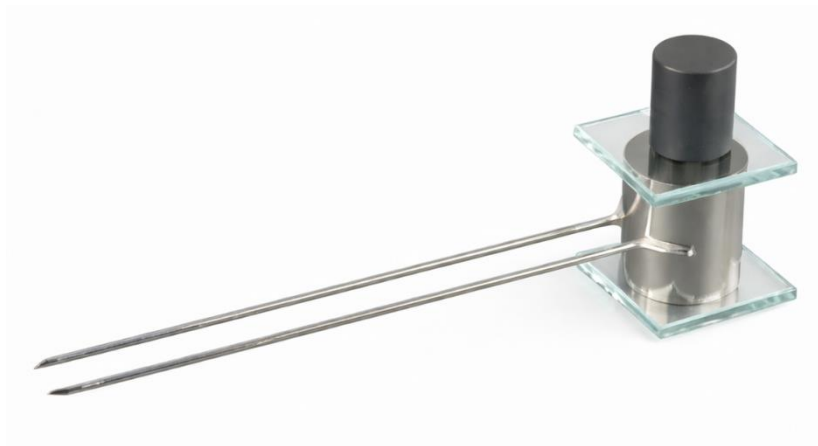


Рис. 3.15 Кільце Ле-Шательє.

Для спеціальних цементів для визначення рівномірності зміни об'єму допускається також прискорений метод із застосуванням автоклава (рис. 3.16).



Рис. 3.16. Лабораторний автоклав.

Для застосування цього методу також готують цементне тісто нормальної густоти, з якого формують не менше двох дослідних зразків зазвичай 25х25х285мм. з мірними штифтами. Зразки витримують $24 \pm 0,5$ год. у вологому середовищі при температурі $20 \pm 1^\circ\text{C}$ і вимірюють їх початкову довжину (L_0). На наступній стадії випробувань зразки поміщають в автоклав. За 1-1,5год. підвищують в автоклаві тиск до $2,0 \pm 0,1$ МПа і зразки при цьому тиску витримують 3год. Після зниження тиску до атмосферного і охолодження автоклава вимірюють кінцеву довжину зразків (L_1) і обчислюють розширення, % зразків за формулою:

$$\text{Розш} = \frac{L_1 - L_0}{L_0} \cdot 100\% \quad (3.19)$$

Середнє розширення для випробуваних зразків має бути $\leq 0,8\%$ (якщо для конкретного виду цементу не встановлені інші значення).

Контрольні питання:

1. Які причини викликають нерівномірність зміни об'єму цементу при твердінні?
2. Яка допустима величина розширення встановлена для загальнобудівельних цементів при випробуванні методом кільця Ле-Шательє?
3. Який режим кип'ятіння (час нагрівання та тривалість кип'ятіння) передбачений методикою ДСТУ EN 196-2019 для методу кільця Ле-Шательє?
4. При якому тиску та протягом якого часу витримують зразки в автоклаві при використанні прискореного методу визначення рівномірності зміни об'єму?
5. Яке граничне значення середнього розширення зразків допускається при випробуванні автоклавним методом (якщо не вказано інше)?
6. Які три основні типи дилатометрів розрізняють за методом вимірювання деформацій?

3.5 Реологічні властивості

Серед різноманітних видів рідин за реологічними властивостями в стаціонарному потоці виділяють два основних класи: 1 - ньютонівські рідини з величиною в'язкості, яка не залежить від дії на них напруження зсуву та градієнта швидкості (рис. 3.17) і 2 – рідини, що представляють собою структуровані дисперсні системи, для яких величина в'язкості може змінюватись в широких межах, у залежності від діючого напруження зсуву та градієнта швидкості (рис. 3.18).

Структуровані дисперсні системи в тому числі на основі портландцементу та інших в'язучих речовин, не підпорядковуються закону Ньютона. Під дією напруження зсуву

відбувається руйнування структури, деформація і орієнтування в потоці частинок дисперсної фази, реологічна поведінка структурованих дисперсних систем більш складна. Із рис. 3.18 видно, що для не ньютонівських систем в'язкість не є постійною і зменшується в певній області напружень зсуву ($P_0 - P_m$).

Цементне тісто відноситься до в'язкопластичних дисперсних систем типу тверда дисперсна фаза – рідке дисперсійне середовище. Як і інші структуровані рідини, в яких високодисперсні частинки зв'язані міжмолекулярними вандерваальсовими силами, цементне тісто утворює *коагуляційну структуру*, що характеризується певною пластичною міцністю, граничним напруженням зсуву та в'язкістю.

Пластична міцність характеризує міцність початкової структури, що утворюється при перетворенні пластичної маси в затверділий цементний камінь.

Величина P_0 (рис. 3.7) 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.

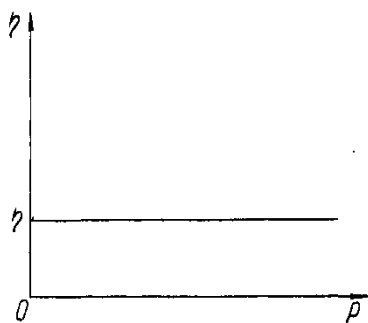


Рис. 3.17. Залежність в'язкості від напруження зсуву P для ньютонівських рідин

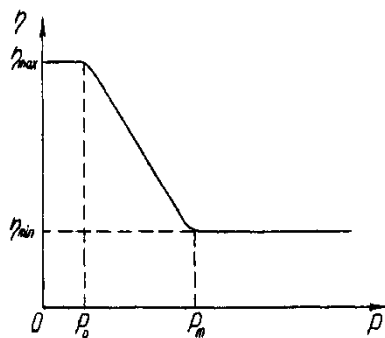


Рис. 3.18. Залежність в'язкості від напруження зсуву P для структурованих дисперсних систем (бінгамівських рідин)

При підвищенні напружень зсуву $P > P_0$ ступінь руйнування структури збільшується і може досягнути найбільшої величини, на що буде вказувати значення найменшої в'язкості $\eta_{\min}$ що відповідає другому граничному напруженню зсуву P_m , яким в даному випадку буде характеризуватись ця система. Найменша в'язкість системи із зруйнованою структурою вже не залежить від величини напруження 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 $\eta_{\min} < \eta_{\text{сеп}} < \eta_{\text{max}}$ носить назву ефективної в'язкості $\eta_{\text{еф}}$.

Опір пластичним деформаціям, який збільшується при твердінні в'язучих, розчинів і бетонів на їх основі називають *пластичною міцністю*.

На кривих зміни пластичної міцності в часі (рис. 3.19) відрізняють дві ділянки: період формування структури і період зміцнення. Зменшення водоцементного відношення і збільшення дисперсності цементу призводить до скорочення періоду формування структури і збільшення швидкості зростання пластичної міцності в період зміцнення. Введення ПАР у поєднанні з прискорювачами тверднення дає можливість знизити величину пластичної міцності тіста на початку формування його структури і прискорити зміцнення структури.

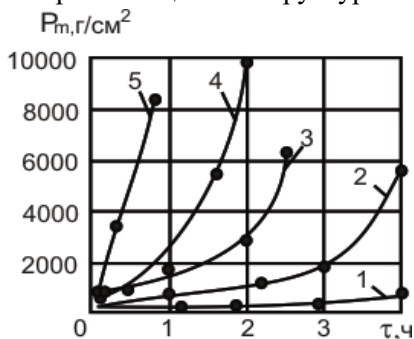


Рис.3.19. Кінетика зміни пластичної міцності цементного тіста

P_m ($S_{\text{п.т.ц.ем}} = 5000 \text{ см}^2/\text{г}$) в часі τ :

1 - В/Ц=0,45; 2 - В/Ц=0,35;

3 - В/Ц=0,25; 4 - В/Ц=0,25, добавка 2% $\text{CaCl}_2 + 0,1\%$ ЛСТ;

5 - В/Ц=0,25, добавка 2% CaCl_2

Для структурованих (неньютонівських) рідин у тому числі і для цементного тіста характерна *тиксотропія* – здатність при механічних діях знижувати в'язкість і відновлювати її при припиненні цих дій. Напруження, при якому структуровані рідини набувають текучість, називають *граничним напруженням зсуву*.

Реологічну модель структурованих систем зазвичай описують рівнянням Шведова-Бінгама:

$$P = P_{\text{зр}} + \eta_m \frac{dv}{dx}, \quad (3.20)$$

де P – напруження зсуву; $P_{\text{гр}}$ – граничне напруження зсуву;

η_m – пластична в'язкість системи з гранично зруйнованою структурою; dv/dx – градієнт швидкості деформації зсуву.

Для визначення реологічних властивостей тіста з в'язучих застосовують різні прилади, які ділять на 4 групи:

- капілярні віскозиметри, що визначають об'єм тіста що протікає через капіляр за одиницю часу;
- прилади, що фіксують швидкість опускання або впливання кульки у досліджуваному тісті;
- ротаційні віскозиметри, вимірюючи швидкість обертання коаксіальних циліндрів під дією певних навантажень;
- прилади, що ґрунтуються на визначенні глибини занурення наконечника у вигляді циліндра, конуса і т.д.

На практиці широке застосування отримали ротаційні віскозиметри системи М. П. Воларовина (РВ-4, РВ-8 та інші). На рис. 3.20 приведена схема віскозиметра РВ-8. Цей прилад дозволяє проводити вимірювання в'язкості η в межах від 0,5 до $10^6 \text{ Па}\cdot\text{с}$ і напруження зсуву P від 5 до 10^4 Па .

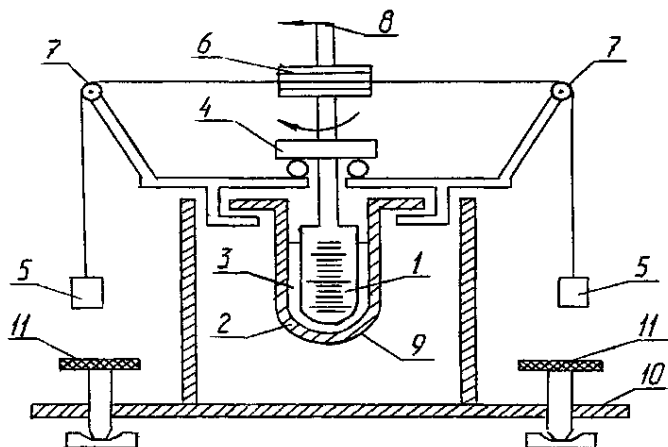


Рис. 3.20. Схема віскозиметра типу РВ-8

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. Ваги підвішені на нитках, намотаних на шків 6, вісь якого співпадає із віссю обертання всієї системи, і перекинуті через блоки 7. 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 горизонтального 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 рычагом-тормозом.

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

$$\eta = Kg(m - m_o)/n \quad (3.21)$$

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

$$\text{Згідно теорії: } C = \frac{1}{8\pi^2 \left(\frac{r_1^2 \cdot r_2^2}{r_2^2 - r_1^2} \cdot h + \frac{r_1^3 \cdot r_2^3}{r_2^3 - r_1^3} \right)} \quad (3.22)$$

де r_1 і r_2 - радіуси внутрішнього і зовнішнього циліндрів;

h - висота циліндричного шару рідини.

Перший доданок в знаменнику рівняння (3.19) 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:

$$K = \eta_0 \frac{n}{m - m_0} \cdot \frac{1}{g} \quad (3.23)$$

Для визначення реологічних параметрів на ротаційному віскозиметрі виготовляють цементне тісто заданого складу, зразок завантажують у вимірювальну комірку приладу, послідовно задають різні швидкості обертання ротору і реєструють значення крутного моменту. За отриманими значеннями, при різних значеннях швидкості обертання, будують

криву напруження зсуву – швидкість зсуву, і розраховують необхідні параметри. Як вихідну використовують залежність (3.20) і послідовно знаходять для дослідженого цементного тіста пластичну в'язкість і граничне напруження зсуву. Наприклад, якщо при швидкостях зсуву $\dot{\gamma}_1=60\text{с}^{-1}$ і $\dot{\gamma}_2=160\text{с}^{-1}$ напруження зсуву $P_1=130\text{Па}$ і $P_2=260\text{Па}$ то пластична в'язкість буде:

$$\eta_p = \frac{260-130}{160-60} = 1,3 \text{ Па} \cdot \text{с}.$$

Граничне напруження зсуву:

$$P_{\text{гп}}=130-1,3 \cdot 60=120-78=42\text{Па}.$$

Отримані значення пластичної в'язкості і граничного напруження зсуву цементного тіста є характерним для бінгамівських рідин.

Процес твердіння неорганічних в'язучих речовин, цементного тіста, розчинових та бетонних, 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 вагомішим 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 граничного напруження зсуву дисперсної системи P_m , що визначається за методом заглиблення конуса у масу зразка.

Схема конічного пластоміру приведена на рис. 3.21. 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 противаги 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 .

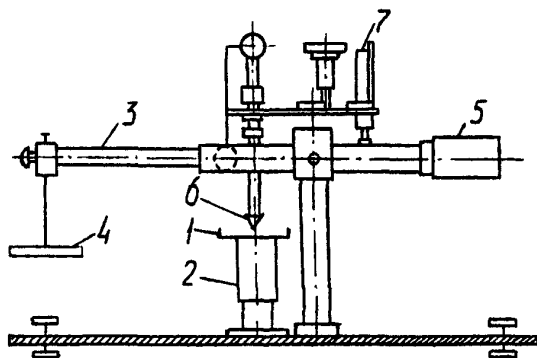


Рис. 3.21. Схема конічного пластоміру
Граничне напруження зсуву P_t визначають за формулою:

$$P_{\text{гр}} = k \frac{F}{h^2} \quad (3.24)$$

де k - стала приладу, яка залежить від кута конуса при вершині φ та приведена нижче:

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

F - навантаження, діюче на конус, Н;
величина h здебільше рівна 5 мм (0,005м);

Контрольні питання:

1. Яка принципова відмінність у поведінці в'язкості між ньютонівськими рідинами та структурованими дисперсними системами при зміні напруження зсуву?
2. Чому цементне тісто не підпорядковується закону Ньютона?
3. Що характеризує перша гранична напруга зсуву?
4. Що характеризує пластична міцність і від яких факторів вона залежить?
5. Що таке тиксотропія і як вона проявляється у цементного тіста під час механічних впливів та після їх припинення?
6. Як записується рівняння Шведова-Бінгама?
7. Які чотири групи приладів використовуються для визначення реологічних властивостей в'язучих тіст?
8. Яка конструктивна особливість циліндрів ротаційного віскозиметра?
9. За якою формулою визначається коефіцієнт в'язкості на віскозиметрі?
10. У чому полягає різниця між першим та другим періодами твердіння цементної маси?
11. Який принцип дії конічного пластоміра?

3.6 Водоутримуюча здатність і водовідділення

Водоутримуюча здатність в'язучих матеріалів значною мірою визначає надійність зчеплення їх з поверхнею заповнювачів і попередження розшарування бетонних та розчинових сумішей.

Для портландцементу вона складає приблизно $1,65 K_{н.г.}$, де $K_{н.г.}$ – нормальна густота цементу в частках одиниці. При механічних діях, наприклад, струшуваннях, вібрації, водоутримуюча здатність цементу знижується приблизно до $1,35 K_{н.г.}$. З водоутримуючою здатністю цементу пов'язана гранична кількість води, яка може утримуватися бетонною або розчиновою сумішшю без суттєвого водовідділення.

І.М. Грушко для розрахунку кількості води, що утримується бетонною сумішшю ($B_{ут}$), запропонував рівняння:

$$B_{ут} = 1,35 K_{н.з.} Ц + B_n П + 0,07 S_{пит.щ}, \quad (3.25)$$

де Ц – витрата цементу, $кг/м^3$;

П – витрата піску, $кг/м^3$;

B_n – водопотреба піску,

$S_{пит.щ}$ – питома поверхня крупного заповнювача, $м^2/м^3$.

Водовідділення в цементному тісті, бетонних і розчинових сумішей обумовлене седиментаційними процесами осадження частинок цементу і заповнювачів, воно викликає утворення сітки сполучених між собою капілярів, що послаблюють зв'язок цементного каменю з поверхнею зерен заповнювачів і арматурою. В результаті, разом із зниженням міцності має місце підвищення водопроникності, погіршення морозостійкості.

Для зменшення водовідділення в цемент, розчинові і бетонні суміші вводять вискодисперсні водоутримуючі добавки (пуцоланові добавки, бентонітову глину, кремнегель та ін.), деякі органічні добавки (повітрявтягуючі речовини, ефіри целюлози).

Існує ряд методів визначення водовідділення цементів і матеріалів на їх основі. Згідно одного з методів зважують 350 г. цементу і відмірюють 350 мл. води. З відміряної води 250 мл. відливають у фарфоровий стакан в який висипають наважку цементу одночасно перемішуючи її протягом 1 хв. Після додаткового 4хв. перемішування цементне тісто повністю переливають у градуйований циліндр ємністю 500 мл. циліндр з тістом ретельно перемішують і заміряють об'єм осівшого цементного тіста спочатку через кожні 15хв. протягом 1 год. а потім через кожні 30хв. при подальших спостереженнях. При співпадінні двох останніх замірів подальші спостереження припиняють. Зазвичай відділення води від цементного тіста припиняють не пізніше 3год.

Коефіцієнт водовідділення знаходять за формулою:

$$K_b = \frac{V_1 - V_2}{V_1} \cdot 100\% \quad (3.26)$$

де V_1 – початковий об'єм цементного тіста, см^3 ; V_2 – об'єм осівшого цементного тіста, см^3 .

Водоутримуючу здатність визначають випробуванням шару розчинової суміші завтовшки 12 мм, викладеної на фільтрувальний папір (рис. 3.22 і рис. 3.23). Ретельно перемішану розчинову суміш укладають в металеве кільце, яке встановлене на марлеву прокладку, 10 аркушів фільтрувального паперу, що викладені на скляну пластинку, вирівнюють і залишають на 10хв.



Рис. 3.22. Прилад для визначення водоутримуючої здатності
ОВС-6

Водоутримуючу здатність розчинової суміші W_y характеризують вмістом води, % в пробі до і після експерименту. Її обчислюють за формулою:

$$W_y = \left(100 - \frac{m_2 - m_1}{m_4 - m_3} \cdot 100 \right), \quad (3.27)$$

де m_1 і m_2 – маса фільтрувального паперу відповідно до і після випробувань, г; m_3 і m_4 – маса приладу відповідно без і з розчиновою сумішшю.

Значення W_y визначають як середнє арифметичне значення результатів двох вимірювань для кожної проби, які відрізняються між собою не більше ніж на 20% від меншого значення.

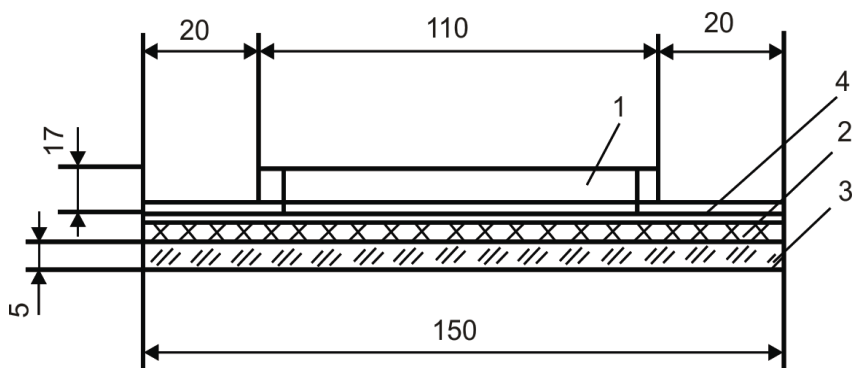


Рис. 3.23. Схема приладу для визначення водоутримувальної здатності розчинової суміші (кільце ОВС-Р): 1 – металеве кільце з розчиновою сумішшю; 2 – 10 шарів фільтрувального паперу; 3 – скляна пластина; 4 – шар марлевої тканини.

Методика визначення водовідділення тампонажного розчину (ДСТУ 5В.2.7-186:2009) передбачає витримку зразку розчину в градуйованому циліндру протягом певного часу (1-2 год.) і спостереження за кількістю води, що виділяється на поверхні і вимірюванні об'єму цієї води. Це дозволяє оцінити стабільність розчину до седиментації та виділення води, що є критичним для якості цементування свердловин.

Метод передбачає приготування тампонажного розчину згідно з рецептурою, заливку його у сухий градуйований циліндр, заповнивши його до певної мітки. Циліндр витримують при стандартній температурі на 1-2 год. після витримки вимірюється об'єм вільної води або об'єм твердого осаду на дні. Водовідділення розраховують за формулою:

$$B_v \frac{V_{\text{водовід}}}{V_{\text{розч}}} \cdot 100\%. \quad (3.28)$$

Для визначення водовідділення тампонажних розчинів з врахуванням підвищеного тиску і температури застосовують спеціальні прилади, наприклад УВЦ-2-м1, які включають камеру високого тиску, фільтр, системи подачі тиску і нагріву (рис. 3.24).



Рис. 3.24. Установка для визначення водовідділення
тампонажних розчинів УВЦ-2-м1.

Контрольні питання:

1. Як змінюється коефіцієнт водоутримуючої здатності цементу відносно нормальної густоти?
2. Які чотири параметри компонентів суміші враховує рівняння І.М. Грушка для розрахунку кількості води, що утримується бетоном?
3. Які структурні дефекти виникають у цементному камені внаслідок седиментаційних процесів водовідділення і як це впливає на довговічність бетону?
4. Які типи вискодисперсних та органічних добавок є ефективними засобами для зменшення водовідділення?
5. Який часовий регламент вимірювань (інтервали та загальна тривалість) застосовується при визначенні об'єму осівшого цементного тіста?

6. У чому полягає суть методу визначення водоутримувальної здатності за допомогою фільтрувального паперу?

7. Яка основна мета витримки зразка тампонажного розчину в градуйованому циліндрі згідно з ДСТУ Б В.2.7-186:2009?

8. Який прилад застосовують для визначення водовідділення тампонажних розчинів в умовах підвищеного тиску і температури, та з яких основних елементів він складається?

3.7 Кількість хімічно зв'язаної води і ступінь гідратації

Твердіння в'язучих матеріалів і їх основні властивості обумовлені комплексом хімічних і фізико-хімічних процесів. Кінематика процесів твердіння мінеральних в'язучих речовин значною мірою визначається швидкістю і ступенем гідратації в'язучих.

Швидкість гідратації характеризують зміною концентрації реагуючих речовин за одиницю часу їх взаємодії з водою. Швидкість гідратації в'язучих оцінюють як прямим методом, визначаючи швидкість хімічного зв'язування ними води, так і різними непрямыми методами за кількістю гідроксиду кальцію, що виділяється при гідратації портландцементу кількістю виділеної теплоти, величиною контракційного ефекту. Застосовують також термографічний, нетрографічний методи, та визначаючи зміну властивостей в'язучого до початку гідратації і при певної її тривалості.

Для визначення швидкості гідратації за кількістю хімічно зв'язаної води з цементного тіста нормальної густини виготовляють зразки-кубики з ребром 1,4 і 2 см або балочки розмірами 1х1х3см. Їх зберігають або в нормальних умовах або при заданих режимах теплової обробки. Через певний період твердіння зразок подрібнюють до повного проходження через сито 008, і заливають для зневоднення етиловим спиртом. Пробу відфільтровують, промивають сірчаним ефіром, переносять в

конічну колбу і в сушільному шкафу висушують до постійної маси при 100°C, в середовищі повітря, що очищено від вуглекислоти і вологи. Висушену наважку прожарюють у фарфоровому тиглі при температурі 950-1000°C до постійної маси. Кількість хімічно зв'язаної води розраховують за формулою:

$$x = \frac{a-b}{a} \cdot 100\%. \quad (3.29)$$

де a – маса сухого зразка до прожарювання;

b – маса сухого зразка після прожарювання.

Після визначення кількості гідратної води для кількох строків твердіння будують графіки, відкладаючи на осі абсцис тривалість твердіння (днів) а на осі ординат – кількість гідратної води в цементі для даної тривалості твердіння, %. За даним графіком і визначають швидкість гідратації в межах встановленої тривалості твердіння цементу.

Для визначення *ступеню гідратації цементу* необхідно знання кількості зв'язаної води в повністю прогідратованому цементі. З цією метою досліди по визначенню гідратної води проводять з послідовним подрібненням зразків, змішуванням їх з водою, витримкою і прожарюванням поки не припиниться приріст маси гідратованого цементу. Для прискорення тривалості дослідів зразки піддають тепловологісній обробці.

Ступінь гідратації цементу арозраховують за формулою:

$$\alpha = \frac{W_1}{W_2}, \quad (3.30)$$

де W_1 – фактична кількість зв'язаної води після певного строку твердіння при заданих умовах;

W_2 – максимальна кількість зв'язаної води для даного цементу.

Хімічний метод є найбільш поширеним. При застосуванні термографічного методу кількість хімічно зв'язаної води і ступінь гідратації цементу в певному віці визначають за втратою маси, пов'язаною з дегідратацією продуктів твердіння, рентгенографічного - за зменшенням кількості негідратованих мінералів, калориметричного - за кількістю тепла, що виділилось.

Контрольні питання:

1. Як характеризується швидкість гідратації в'язучих речовин?
2. Які непрямі методи існують для оцінювання швидкості гідратації в'язучих?
3. Яка послідовність підготовки проби (зразка) для визначення кількості хімічно зв'язаної води хімічним методом перед прожарюванням?
4. За якою формулою розраховують кількість хімічно зв'язаної води при використанні методу прожарювання?
5. Що таке ступінь гідратації цементу і як його визначають за допомогою термографічного та рентгенографічного методів?

3.8 Міцність

Випробування міцності цементу згідно ДСТУ EN 196-1:2019.

Міцність матеріалів, в тому числі цементів і інших в'язучих речовин, характеризує їх здатність чинити опір руйнуванню під дією механічних навантажень або інших факторів. Критерієм міцності є границя міцності, що встановлює кількісну характеристику, яка дорівнює максимальному напруженню, яке витримує матеріал. Для мінеральних в'язучих матеріалів вона вимірюється зазвичай у мегапаскалях (МПа), Н/мм².

Для цементів основними показниками міцності є міцність на стиск і згин. Для портландцементів загальнобудівельного призначення нормованим показником міцності встановлено міцність на стиск.

На сьогодні в Україні одночасно діють такі нормативні документи у сфері цементу: ДСТУ Б В.2.7-46:2010 «Цементи загальнобудівельного призначення. Технічні умови», ДСТУ Б EN 197-1:2015 «Цемент. Частина 1. Склад, технічні умови та критерії відповідності», ДСТУ 9183:2022 «Цемент. Загальні технічні умови», а також серія стандартів ДСТУ EN 196, що встановлює

методи випробування цементу. Усі зазначені стандарти діють паралельно один одному, регламентуючи різні аспекти вимог до цементу — від загальних технічних характеристик і класифікації до методів контролю якості та підтвердження відповідності.

Згідно загального європейського стандарту ДСТУ Б EN 197-1:2015 «Цемент. Частина 1. Склад, технічні умови та критерії відповідності» основні характеристики цементу представлені класами (таблиця 3.1)

Таблиця 3.1 Класи міцності цементів

Клас міцності	Міцність при стиску, МПа				Початок тужавлення, хв	Розширення (рівномір- ність зміни об'єму), мм
	Рання міцність		Стандартна міцність			
	2 доби	7 діб	28 діб			
32,5 N	-	≥ 16,0	≥ 32,5	≤ 52,5	≥ 75	≤ 10
32,5 R	≥ 10,0	-				
42,5 N	≥ 10,0	-	≥ 42,5	≤ 62,5	≥ 60	
42,5 R	≥ 20,0	-				
52,5 N	≥ 20,0	-	≥ 2,5	-	≥ 45	
52,5 R	≥ 30,0	-				

Примітка: N – цемент зі звичайною ранньою міцністю;

R – цемент з високою ранньою міцністю.

Класи цементу характеризують його мінімальну міцність в МПа, гарантовану з 95%-ю довірчою ймовірністю.

Згідно з ДСТУ Б В.2.7-46:2010 «Цементи загальнобудівельного призначення. Технічні умови», цементи загальнобудівельного призначення класифікують за марками залежно від міцності при стиску у віці 28 діб.

Відповідно до вимог стандарту, встановлено такі марки цементу:

M300;

M400;

M500;

M600.

Марка цементу характеризує мінімальну середню міцність на стиск стандартних зразків у віці 28 діб і відповідає значенню міцності не менше:

30 МПа — для цементу марки М300;

40 МПа — для цементу марки М400;

50 МПа — для цементу марки М500;

60 МПа — для цементу марки М600.

Незважаючи на те, що обидва методи передбачають використання зразків-балочок розміром 40×40×160 мм, вони мають суттєві відмінності в умовах приготування розчину та техніці випробувань.

Зокрема згідно ДСТУ Б В.2.7-187:2009 випробування проводять при фіксованому водоцементному відношенні В/Ц = 0,39; а при використанні ДСТУ EN 196-1:2019 передбачається значно більше кількості води — В/Ц = 0,50.

Також є особливості використанні стандартного піску, згідно ДСТУ Б В.2.7-187:2009 використовується монофракційний стандартний кварцовий пісок який характеризується вузьким зерновим складом (однією фракцією). Залишок на ситі з розміром отворів 0,9мм має бути не більше 1%, 0,5мм не менше 92%.

Натомість ДСТУ EN 196-1:2019 вимагає використання поліфракційного стандартного піску (так званого піску CEN), зерновий склад якого чітко регламентований європейськими нормами. Це суміш фракцій у діапазоні 0,08–2,00 мм з зерновим складом наведеним нижче.

Розмір зерен, мм	Масова частка, %
0,08–0,50	33 ± 1
0,50–1,00	33 ± 1
1,00–2,00	34 ± 1

Також згідно цьому стандарту В/Ц розчинів для визначення класів цементу за міцністю не коригується за показниками рухливості і методика не передбачає перевірку рухливості розчинової суміші на струшувальному столику. Забезпечення необхідної щільності та відтворюваності зразків досягається механічним ущільненням за стандартною

процедурою, що дозволяє формувати зразки при однаковому В/Ц незалежно від реологічних властивостей цементу.

Натомість ДСТУ Б В.2.7-187:2009 передбачає необхідність регулювання вмісту води розчинової суміші на спеціальному струшувальному столику з метою досягнення заданої рухливості та ефективного ущільнення. У цьому випадку водоцементне відношення є змінною величиною, яка залежить від тонкості помелу складу цементу.

Через суттєво вище водоцементне відношення стандартних розчинів абсолютні значення міцності одного і того ж цементу за європейським стандартом зазвичай будуть нижчими, ніж за традиційним ДСТУ Б В.2.7-187:2009. Саме тому ці методики не є взаємозамінними без спеціальних перерахунків.

Для забезпечення належних умов випробувань у приміщенні лабораторії необхідно підтримувати температурний режим у межах $(20 \pm 2) ^\circ\text{C}$ при відносній вологості повітря не менше 50 %. Більш суворі вимоги встановлено для камер або кімнат вологого зберігання зразків у формах: тут температура має складати $(20 \pm 1) ^\circ\text{C}$, а вологість — не менше 90 %. Зразки, що тверднуть у водному середовищі, розміщують у контейнерах із хімічно інертних матеріалів, підтримуючи температуру води на рівні $(20 \pm 1) ^\circ\text{C}$.

Контроль параметрів середовища є обов'язковим: температуру та вологість у лабораторії, а також температуру води фіксують мінімум один раз за робочу зміну, тоді як мікроклімат у вологих камерах перевіряють кожні 4 години. Усі вихідні компоненти (цемент, стандартний пісок, вода) та робоче обладнання повинні зберігатися за температури $(20 \pm 1) ^\circ\text{C}$.

Для перемішування цементного розчину використовують лопатевий змішувач (рис. 3.25).

Змішувач складається з 5-літрової чаші та лопаті, виготовлених із нержавіючої сталі. Чаша жорстко кріпиться до рами з можливістю регулювання її висоти для налаштування точного зазору відносно лопаті. Принцип роботи базується на планетарному русі: лопать обертається навколо своєї осі й одночасно рухається по колу всередині чаші в протилежному напрямку.

В процесі приготування цементного розчину змішувач має працювати з числом обертів лопатей при низькій швидкості 140 ± 5 і планетарному обертанні 62 ± 5 хв⁻¹, при високій відповідно 285 ± 10 і 125 ± 10 хв⁻¹.



Рис. 3.25. Змішувач для цементного розчину.

Для формування зразків використовують спеціальну касетну форму, розділену на три горизонтальні відділення. Це дозволяє за один раз отримати три бетонні балочки розміром 40x40x160 мм. Зовнішній вигляд типової форми показано на рис.3.26.



Рис.3.26. Форма для стандартних зразків цементного розчину.

Форма виготовляється зі сталі зі стінками завтовшки орієнтовно 10 мм. Основою конструкції слугує масивна плита (сталева або чавунна), до якої надійно прикручуються стінки форми. З'єднання має бути настільки щільним і жорстким, щоб під час вібрації розчин не витікав, а форма не викривлялася. Плита основи має ідеально лягати на стіл вібратора, щоб не виникало (вторинної вібрації). Кожна деталь форми має своє маркування. Не можна брати стінку від однієї форми і ставити на іншу — вони підігнані індивідуально і не взаємозамінні.

Зібрана форма має відповідати таким вимогам:

а) внутрішні розміри та допуски кожного відсіку форми мають бути такими:

- 1) довжина (160 ± 1) мм;
- 2) ширина $(40,0 \pm 0,2)$ мм;
- 3) висота $(40,1 \pm 0,1)$ мм.

б) допуск за прямолінійністю всієї поверхні внутрішньої частини має бути не більше ніж 0,03 мм.

с) допуск за перпендикулярністю для кожної внутрішньої поверхні відносно поверхні основи форми і суміжної внутрішньої поверхні, як опорних поверхонь, має бути не більше ніж 0,2 мм.

Під час готування очищеної форми до використання потрібно використовувати відповідний герметизувальний матеріал для покриття зовнішніх швів форми.

Щоб зразки не прилипали, форми змащують, проте важливо обрати таке мастило, яке не вплине на швидкість твердіння цементу (найкраще підходять мінеральні масла).

Щоб розчин не розсипався під час закладання, на форму зверху встановлюють спеціальну металеву рамку-насадку з прямими стінками висотою від 2 до 4 см. Вона має кріпитися міцно і рівно, а її краї можуть нависати над внутрішньою порожниною форми максимум на 1 міліметр. Після наповнення форми зайвий розчин знімають і вирівнюють поверхню, використовуючи металеву лінійку та пару шпательів (рис.3.27).



Рис. 3.27. Виготовлення зразків для випробування міцності цементу.

Для ущільнення зразків у формах використовують вібраційні майданчики (рис. 3.28).

Поверхня столу має бути рівною (після механічної обробки) і достатньо великою, щоб повністю вмістити основу форми. Для того, щоб форма не зміщувалася під час струсів, стіл обладнують спеціальними жорсткими фіксаторами.

Конструкція приладу розрахована так, щоб рухома частина (стіл разом із формою та кріпленнями) важила ($20 \pm 0,5$) кг. Стіл утримується двома жорсткими трубчастими важелями (діаметром 17–22 мм), вага яких суворо регламентована — ($2,25 \pm 0,25$)кг.



- 1 - Ексцентриковий механізм
- 2 - Направляючі консолі
- 3 - Пульт керування
- 4 - Кріплення форми

Рисунок 3.28. Вібромайданчик спеціальний.

Система приводиться в дію двигуном (250 Вт), який забезпечує один удар на секунду. Спеціальний лічильник автоматично зупиняє машину після 60 ударів (весь процес триває близько хвилини).

Форму на столі розміщують суворо по центру удару, орієнтуючи її вздовж важелів. Сам вібростіл монтують на масивному бетонному блоці на зручній для роботи висоті. Щоб вібрація не передавалася на підлогу лабораторії, бетонний блок ставлять на пружний гумовий килимок.

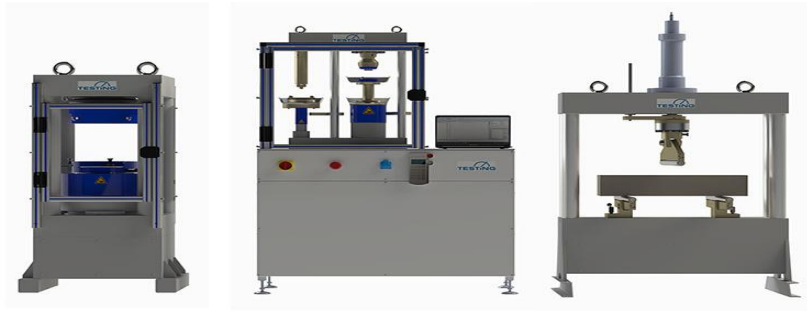


Рис. 3.29. Випробувальні преси.

Визначення міцності зразків при стиску передбачене застосування випробувальних машин-пресів (рис. 3.29) різних конструкцій з граничним навантаженням від 5 до 1000 кН, за умови, що вони відповідають установленим технічним вимогам та забезпечують прикладання навантаження в режимі осьового стиску з точністю $\pm 1\%$.

Устаткування повинно бути оснащено системою індикації, розробленою таким чином, щоб значення, зафіксовані в момент руйнування зразка, зберігалися на екрані навіть після повного зняття навантаження.

Випробування міцності у різному віці проводять у таких межах:

- 24 год $\pm$ 15 хв;
- 48 год $\pm$ 30 хв;
- 72 год $\pm$ 45 хв;
- 7 днів $\pm$ 2 год;
- $\geq$ 28 днів $\pm$ 8 год.

Випробування міцності на стиск проводять після випробування міцності на згин яке здійснюється на цілих призмах (в тому числі спеціальних приладах МІІІ-100, рис.3.29).

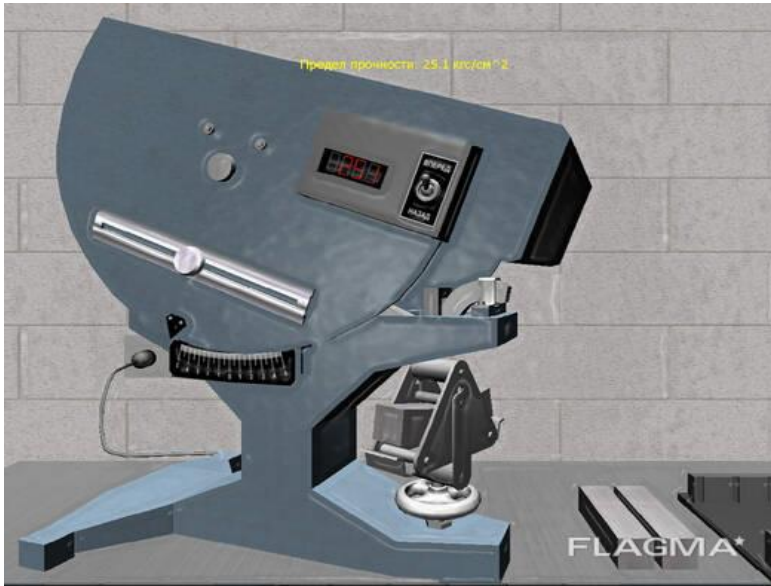


Рис. 3.30. Випробувальна машина МІІІ-100

Застосовують метод триточкового згину, де зразок встановлюють на дві опори, а навантаження прикладають посередині. Відстань між осями опор (проліт) повинна становити 100 мм (рис. 3.30).

Навантаження здійснюється рівномірно з постійною швидкістю переміщення до моменту розлому балочки на дві половини.

Міцність на згин R_f , у мегапаскалях, обчислюють за формулою (3.31):

$$R_f = \frac{3F_f l}{2bh^2}, \quad (3.31)$$

де h – висота зразка;
 b - сторона поперечного перерізу призми, мм;
 F_f - руйнівне навантаження, прикладене посередині зразка-балочки, Н;
 l - відстань між опорами, мм.



Рисунок 3.31. Розміщення зразка призми при випробуванні міцності на згин.

Результат випробування міцності на згин обчислюють як середнє арифметичне трьох одиничних результатів, які отримано під час випробування комплекту із трьох зразків-призм. Кожний результат має бути наведено із точністю не менше ніж до 0,1 МПа. Середнє арифметичне виражається з точністю до 0,1 МПа.

Після випробування на згин проводять випробування на стиск. Випробування проводять на половинках зразків-призм. Випробування половинок зразків-призм виконують прикладанням навантаження до їхньої бічної поверхні.

Половинки зразків-призм розташовують боком по центру плит машини.

Міцність на стиск R_c , в мегапаскалях (МПа), обчислюють за формулою(3.7.2):

$$R_c = \frac{F_c}{S} \quad (3.32)$$

де S – площа поперечного перерізу зразка, мм²;

F_c - максимальне навантаження у момент руйнування, Н.

Результат випробування міцності на стиск визначають як середнє арифметичне шести окремих результатів, кожний з яких має бути підраховано з точністю до 0,1 МПа, отриманих від випробувань, проведених на трьох балочках. Якщо один окремих результат серед отриманих шести відрізняється більше ніж на 10 % від середнього арифметичного, відкидають цей результат і розраховують середнє арифметичне від п'яти результатів, що залишилися. Якщо один результат з тих п'яти, що залишилися, знову буде відрізнятися більше ніж на 10 % від середнього арифметичного, відкидають всі результати і повторюють випробування. Середнє арифметичне виражають з точністю до 0,1 МПа.

Якщо результати випробувань виявилися незадовільними або сумнівними проводять повторні випробування. Результати цих повторних випробувань є остаточними.

Випробування границі міцності гіпсових в'язучих згідно ДСТУ Б В.2.7-82:2010.

Нормативними показниками міцності гіпсових в'язучих є їх марки (табл. 3.2).

Визначення границі міцності на згин та стиск гіпсових в'язучих також як цементу проводять на стандартних зразках-призмах розміром 40х40х160 мм.

Контрольні випробування здійснюють через 2 години від моменту замішування (контакту в'язучого з водою). Для в'язучих із подовженими строками тужавлення час випробування зміщується: їх тестують не раніше ніж через 1 годину після фіксації моменту завершення тужавлення.

Таблиця 3.2 Марки гіпсових в'язучих за міцністю

Марка в'язучого	Границя міцності зразків-балочок розмірами 40×40×160 мм у віці 2 год., МПа, не менше	
	при стиску	при згині
Г-2	2	1,2
Г-3	3	1,8
Г-4	4	2,0
Г-5	5	2,5
Г-6	6	3,0
Г-7	7	3,5
Г-8	8	3,85
Г-9	9	4,2
Г-10	10	4,5
Г-13	13	5,5
Г-16	16	6,0
Г-19	19	6,5
Г-22	22	7,0
Г-25	25	8,0

Для проведення випробувань використовують ті ж самі набори інструментів та приладів що і для цементу

Для формування стандартних призм 40x40x160 мм використовують гіпсове тісто нормальної густоти (наважка в'язучого 1,0–1,6 кг). Процес замішування включає введення гіпсу у воду протягом 5–20 с та інтенсивну гомогенізацію суміші протягом 60 с.

Заповнення металевих форм, змащених мінеральним маслом, супроводжується ущільненням шляхом п'ятикратного струшування (підйом торця форми на 8–10 мм). Фінішне вирівнювання поверхні виконують лінійкою після старту процесу

тужавлення. Розпалублення зразків здійснюють через (30 ± 5) хв після завершення тужавлення.

Схема навантаження при згині аналогічна методиці для цементів: зразок встановлюють на опори таким чином, щоб грані, горизонтальні під час формування, займали вертикальне положення (поворот на 90°). Міцність при згині визначають як середнє арифметичне результатів випробувань трьох зразків. Після цього шість половинок зразків відразу піддають випробуванню на стиск. Зразок встановлюють на опорну плиту преса та піддають рівномірному навантаженню. Середня швидкість наростання навантаження під час випробування має становити від 0,5 до 1,5 Н/с, а час від початку навантаження до руйнування зразка від 5 до 30 секунд. Міцність при стиску визначають як середнє арифметичне шести результатів випробувань, за винятком найбільшого та найменшого значень.

Випробування міцності гідралічного вапна

На даний момент паралельно діють дві методики визначення міцності гідралічного вапна: ДСТУ Б В.2.7-187:2009 «Будівельні матеріали. Цементи. Методи визначення міцності на згин і стиск» та ДСТУ EN 459-2:2022 «Будівельне вапно. Частина 2. Методи випробувань».

Стандарт ДСТУ Б В.2.7-187 базується на технічних умовах ДСТУ Б В.2.7-90:2011. Згідно з ними, вапно розглядають як аналог цементу, тому для випробування використовують підхід аналогічний як і до цементу. Готують досить жорсткий розчин (розплив конуса 110-115 мм), а зразки після розпалублення зберігають при комбінованому режимі: спочатку у умовах вологого повітря, а потім з повним зануренням у воду. Зразки у формах зберігають протягом 24 год. у ванні з гідралічним затвором, потім зразки звільняють від форм і поміщають у ванну над водою на 6 діб, а потім на 21 добу занурюють у воду так, щоб рівень води у ванні був на 2 см вищий від зразків.

Через 28 діб після виготовлення зразки виймають із води, насухо витирають і не пізніше ніж через 10 хв. випробовують.

Стандарт ДСТУ EN 459-2:2022 враховує можливий процес карбонізації вапна, який не відбувається під водою. Згідно його стандарту готують більш пластичний розчин (розплив 185 мм), а зразки після розпалублення зберігають в повітряних умовах. Занурення у воду не проводиться.

На відміну від цементу, де кількість води фіксована, для вапна воду підбирають індивідуально для кожного зразка, щоб досягти стандартної консистенції.

У віці 28 діб зразки піддають механічним випробуванням. Спочатку кожну балочку випробовують на міцність при згині. Отримані в результаті розлому шість половинок одразу ж випробовують на стиск.

Кінцевий результат (марку або клас вапна) визначають як середнє арифметичне значення міцності шести зразків. Значення регламентованої міцності гідравлічного вапна наведено в табл.3.3.

Нормальні за європейським стандартом вимоги до міцності гідравлічного вапна приведені в табл. 3.3.

Таблиця 3.3

Міцність гідравлічного вапна

Вид гідравлічного вапна	Клас	Міцність на стиск, МПа	Міцність на згин, МПа
слабогідравлічне	NHL 2	$\geq 2,0$	0,7 – 1,2
середньогідравлічне	NHL 3,5	$\geq 3,5$	1,2 – 2,0
сильногідравлічне	NHL 5	≥ 5	2,0 – 3,0

Контрольні питання:

1. Що таке міцність в'язучих речовин і яким показником вона характеризується?
2. У яких одиницях вимірюють границю міцності мінеральних в'язучих матеріалів?
3. Які види міцності визначають для мінеральних в'язучих речовин?

4. Який показник міцності є нормованим для портландцементів загальнобудівельного призначення?
5. Які нормативні документи у сфері цементу діють в Україні одночасно та які аспекти вони регламентують?
6. Які класи міцності цементу встановлено ДСТУ Б EN 197-1:2015 і що вони характеризують?
7. Що означають індекси **N** і **R** у позначенні класів міцності цементу?
8. За яким показником класифікують цементи за марками згідно з ДСТУ Б В.2.7-46:2010 і які марки встановлено стандартом?
9. Які відмінності існують між методиками випробування цементу за ДСТУ EN 196-1:2019 та ДСТУ Б В.2.7-187:2009?
10. Як впливає різне водоцементне відношення та тип стандартного піску на результати випробування міцності цементу?
11. У якому віці визначають міцність гіпсових в'язучих і чим це обумовлено?
12. Які марки гіпсових в'язучих встановлено ДСТУ Б В.2.7-82:2010 і за якими показниками вони класифікуються?
13. Які особливості формування, ущільнення та розпалублення зразків із гіпсових в'язучих?
14. Чим відрізняється методика обчислення міцності гіпсу на стиск порівняно з цементом?
15. Які нормативні документи регламентують визначення міцності гідралічного вапна і чому вони діють паралельно?
16. У чому полягають відмінності умов твердіння зразків гідралічного вапна за ДСТУ Б В.2.7-187:2009 та ДСТУ EN 459-2:2022?
17. Які вимоги до міцності встановлені для різних видів і класів гідралічного вапна?

3.9 Ультразвукові методи визначення міцності

Ультразвукові методи використовують для досліджень кінетики процесів структуроутворення будівельних матеріалів на основі в'язучих речовин, для контролю їх міцності та однорідності, для дефектоскопії, наприклад, цементного каменю і бетону безпосередньо в залізобетонних виробах а також інших будівельних матеріалів. Метод дозволяє визначати їх динамічний модуль пружності, модуль Юнга E , модуль зсуву G коефіцієнт Пуассона μ , а також встановлювати залежність між властивістю матеріалу, наприклад, міцністю на стиск, морозостійкістю тощо і параметром неруйнівного контролю якості, а саме, швидкістю поширення ультразвукової хвилі в даному середовищі.

Метод заснований на використанні ультразвукових хвиль, що одержуються 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, понад 20000 Гц і дуже малої довжини хвилі. Частота коливань f , їх період T , довжина хвилі λ , і швидкість поширення v пов'язані між собою залежностями:

$$T=1/f \quad (3.33)$$

та

$$\lambda = \frac{v}{f} = vT \quad (3.34)$$

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 на основі в'язучих речовин 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, що 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.

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

$$\text{для повздовжніх хвиль} \quad v_{\text{повзд}} = \sqrt{\frac{E}{\rho K}} \quad (3.35)$$

$$\text{для поперечних хвиль} \quad v_{\text{поп}} = \sqrt{\frac{G}{\rho}} = \sqrt{\frac{1}{2} \frac{E}{(1-\mu)\rho}} \quad (3.36)$$

$$\text{для поверхневих хвиль} \quad v_{\text{пов}} = \frac{0,87-1,12\mu}{1+\mu} \cdot \sqrt{\frac{G}{\rho}} \quad (3.37)$$

де E - динамічний модуль пружності, H/m^2 ;

G - динамічний модуль зсуву, H/m^2 ; μ - коефіцієнт Пуассона;

ρ - густина матеріалу, $кг/м^3$; K - поправочний коефіцієнт, який для повздовжніх хвиль вздовж вузького стержня $K_1 = 1$, в плиті

$K_2 = 1 - \mu^2$, в масиві:

$$K_3 = \frac{(1+\mu)(1-2\mu)}{1-\mu} \quad (3.38)$$

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.

Для ультразвукових вимірювань рекомендуються прилади: УК- 14ПМ, УК-ЮПМС, УК-39, Пульсар-М (рис. 3.32, 3.33) та ін.



Рис. 3.32. Ультразвуковий прилад для контролю міцності Пульсар-М

Прилади для ультразвукового контролю складаються з п'яти основних частин:

- системи збудження, яка включає електронний генератор височастотних імпульсів і випромінювач, що перетворює електричні імпульси в ультразвукові механічні коливання;
- системи прийому, в якій ультразвукові коливання знову перетворюються в електричні імпульси, які направляються в підсилювач;
- системи вимірювання або індикатора, в якості якого застосовують зазвичай електронно-променеву трубку;
- мікросекундоміра.

- електронний пристрій, в якому моделюється процес розповсюдження ультразвуку в бетоні;

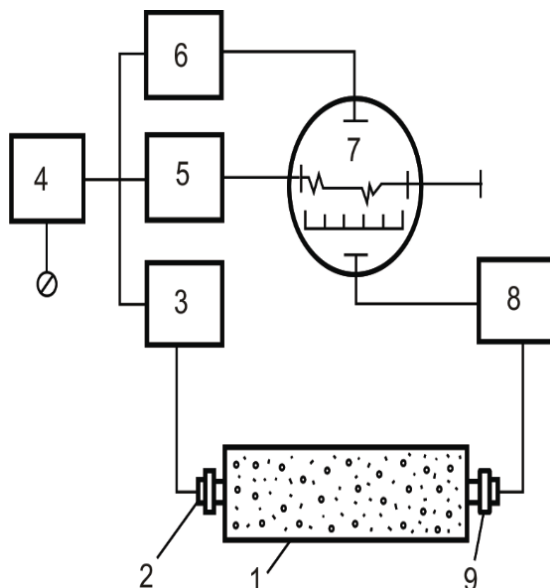


Рис. 3.33. Схема ультразвукового імпульсного приладу:
 1 – бетонний зразок; 2 – випромінювач; 3 – генератор імпульсів;
 4 – генератор; 5 – електронний пристрій для моделювання
 розповсюдження ультразвуку в бетоні; 6 – генератор міток;
 7 – електронно-променева трубка; 8 – підсилювач; 9 – приймач.

Суть ультразвукового імпульсивного методу для дослідження міцності бетону (R) полягає в тому, що вимірюють швидкість поширення через бетон ультразвукової хвилі (v).

Для цього необхідно знати час проходження ультразвуку на ділянці певної довжини, яка називається базою прозвучування.

При вимірюванні часу поширення ультразвуку потрібно забезпечити надійний акустичний контакт між бетоном і робочими поверхнями п'єзодатчиків, 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.

Вимірювання часу поширення ультразвуку (або швидкості) в кожному зразку проводять способом прозвучування, схема якого зображена на рис. 3.34 :

а) для наскрізного; б) для поверхневого.

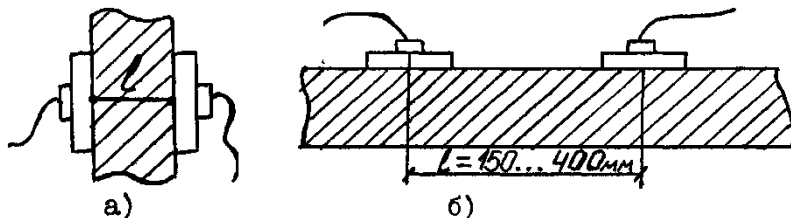


Рис. 3.34. Способи прозвучування: а (наскрізний) та б(поверхневий)

Після випробовувань знаходять зв'язок між швидкістю поширення ультразвуку та його міцністю, яка визначена стандартним способом за допомогою пресу.

Для побудови градуальної залежності між досліджуваними величинами для зразків виготовляють і випробовують по 4 зразка у кожному віці. У випадку побудови залежності "швидкість - міцність" для бетону 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.

Границю міцності при стиску зразків-кубів визначають в напрямку перпендикулярному до напрямку прозвучування. Визначають середнє значення швидкості ультразвуку $v_{сер}$ і міцності бетону $R_{сер}$ для трьох зразків, а із одержаних результатів будують криву $R_{cm} = f(v)$, яка слугує градуальною залежністю для знаходження міцності досліджених зразків (рис. 3.35).

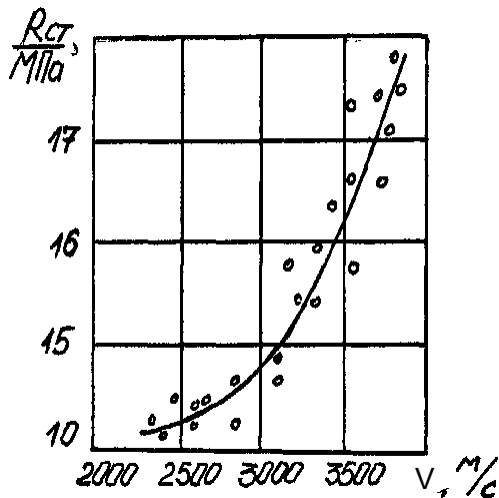


Рис. 3.35. Залежність "швидкість - міцність" для бетону

За цією залежністю після її проектування знаючи швидкість проходження ультразвукових хвиль можна прогнозувати міцність бетону на стиск.

При побудові градуїрованої кривої зазвичай можливо керуватися такими даними (орієнтовно):

Швидкість (V), м/с	Міцність (R_{ct}), МПа
> 4500	> 40
3000 – 4500	20 – 40
3000 – 3500	10 – 20
< 3000	< 10

Контрольні питання:

1. Які динамічні характеристики матеріалів та які види дефектів дозволяє виявити ультразвуковий метод контролю?
2. У чому полягає суть п'єзоелектричного ефекту, що використовується для генерації ультразвукових хвиль?

3. Які чотири види хвильового руху розрізняють при поширенні коливань у твердому тілі?
4. Від яких фізичних параметрів матеріалу залежить швидкість поширення в ньому пружних хвиль?
5. Чому надійну кореляційну залежність "міцність – швидкість ультразвуку" необхідно встановлювати індивідуально для кожного конкретного складу бетону?
6. З яких п'яти основних елементів складається схема приладу для ультразвукового контролю?
7. Які контактні середовища (матеріали) використовують для забезпечення акустичного зв'язку між датчиками та бетоном?
8. Як повинен бути орієнтований напрямок механічного випробовування на стиск відносно напрямку прозвучування при побудові градуовальної залежності?

3.10 Механічні неруйнівні методи визначення міцності

Поряд з ультразвуковим для неруйнівного контролю міцності цементного каменю застосовують механічні методи, які базуються на кореляційних зв'язках міцності з іншими механічними характеристиками цементного каменю (твердістю, пружністю, здатністю до пластичних деформацій та ін.). До поширених механічних неруйнівних методів відносяться склерометрія – метод пружного відскоку, методи ударного імпульсу і пластичних деформацій, метод відриву зі сколюванням, методи резонансу.

При використанні методу *пружного відскоку* за допомогою склерометрів (молотки Шмідта рис. 3.36), спеціальним ударником наноситься удар по сферичному штампі, притисненому до зразка. Величина відскоку ударника характеризує твердість бетону, залежно від якої за допомогою градуовальної кривої розраховують міцність при стиску.

Метод пружного відскоку за допомогою молотка Шмідта – один з найбільш простих і популярних неруйнівних методів визначення міцності цементного каменю і бетонів. Молотки Шмідта випускають різних конструкцій, найбільш поширені є

пружинні молотки, які складаються з алюмінієвого корпусу, в якому по штоку може переміщатися молоток. При вдавлюванні ударника ударная пружина розтягується. Після заданого розтягнення молоток звільняється і вдаряє по ударнику. Після удару молоток відскакує на відстань, яка фіксується стрілкою на шкалі приладу. Зазвичай виконується скрія із 10 – 15 вимірювань на одній ділянці. Для розрахунку використовують середнє арифметичне значення, відкидаючи аномальні результати. Враховуються напрямок удару, вологість матеріалу, шорсткість його поверхні.



Рис. 3.36. Молоток Шмідта

В приладах, де реалізується *метод ударного імпульсу* (ІПС-МГ, Онікс – 2,5 та ін.), реєструється енергія, що виникає в момент удару бойка по поверхні бетону (рис. 3.37). Електронний блок, який міститься в цих приладах по параметрах ударного імпульсу, що надходять від електронного склерометру, оцінює твердість і пружно-пластичні властивості матеріалу і встановлює відповідний клас бетону за міцністю.



Рис. 3.37. Прилад ІПС-МГ

Переваги методів ударних імпульсів висока чутливість, швидкість, можливість автоматизації та виявлення внутрішніх дефектів. Недоліки – складність інтерпретації сигналів, необхідність точного калібрування та залежність від умов навколишнього середовища.

Дія приладів, що працюють за *методом пластичних деформацій* (молоток К.П. Кашкарова (рис. 3.37), прилади ДПГ-4, ДПГ-5 та ін.) полягає у вимірюванні діаметра відбитку на поверхні при вдавлюванні індентора (штампа) під дією навантаження. Вдавлювання штампа відбувається під дією удару, який здійснюється за допомогою спеціальної пружини, вільного падіння маятника і т.д. В якості бойка зазвичай застосовують сферичні наконечники певного діаметру, які утворюють на поверхні бетону відбитки сферичної форми. діаметр відбитку повинен становити від 20 до 70% діаметру індентора. Найбільш точні результати за цим методом отримують якщо при ударі одержують два відбитки – на бетоні (d_b) і на еталоні (d_e), в якості якого застосовують сталевий стержень із відомим показником твердості. Міцність бетону визначають за градуальною кривою залежно від відношення d_b/d_e (рис. 3.38).

Перевагами методу пластичних деформацій є простота та швидкість, недоліки – порівняно низька точність і визначення міцності лише приповерхневого шару (20 – 30 мм.).

Метод випробовування на відрив зі сколюванням базується на визначенні міцності по зусиллю на відрив і сколювання куска матеріалу з виробу чи конструкції. Для реалізації методу в тілі бетону встановлюють анкерний пристрій, який потім виривають, наприклад за допомогою гідравлічного пресу-насоса. Разом з анкерним пристроєм відділяється шматок матеріалу. Вимірюють зусилля відриву і розраховують міцність цементного бетону. Цей метод точний, але вимагає тривалої підготовки.

Метод резонансу полягає у механічному збудженні зразка цементного каменю і вимірюванні резонансної частоти зразка і характеру коливань (поперечних, поздовжніх, крутильних).

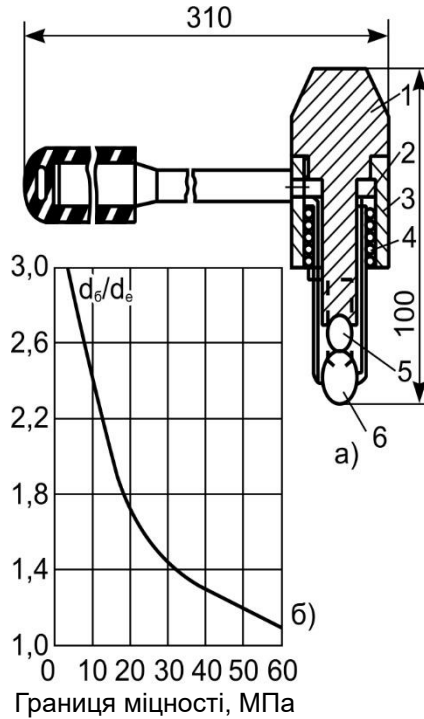


Рис. 3.38. Молоток конструкції К.П. Кашкарова:
а – загальний вигляд; б – градувальний графік; 1 – корпус; 2 – стакан; 3 – головка; 4 – пружина; 5 – кулька; 6 – стержень; d_6 – діаметр відбитку на бетоні; d_5 – діаметр відбитку еталону

Основним способом збудження є ударний. Зміна резонансної частоти залежить від модуля пружності матеріалу, який корелює з міцністю цементного каменю. Для розрахунку модуля пружності застосовують формулу:

$$E=4L^2 f^2 \rho k, \quad (3.39)$$

де L – довжина зразка;

ρ - густина;

f – резонансна частота;

k – коефіцієнт, що залежить від форми коливань.

Кореляційні криві апроксимуються формулою:

$$P \approx E^{\alpha}, \quad (3.40)$$

де $\alpha \approx 0,5-0,7$.

Для неруйнівних випробувань цементного каменю використовують стандартні лабораторні зразки: призми 40х40х160 мм, куби 50х50х50 мм, або 70х70х70 мм, циліндри з діаметрами 40 і 50 мм та висотою 80 і 100 мм.

Градувальні залежності встановлюють за результатами випробувань зразків неруйнівним методом, і у відповідності зі стандартом. Можуть використовуватись також фрагменти розчину, керни Ø 50-100 мм.

Випробування можливі і без спеціальних зразків, а безпосередньо в конструкціях.

На вибір неруйнівного методу визначення міцності впливає діапазон його можливого застосування. Наприклад, метод пластичної деформації доцільний при $R_{ст} = 10 - 50$ МПа, пружного відскоку 10 – 40 МПа, відриву і сколювання 10 – 70 МПа, імпульсного ультразвукового 10 – 40 МПа.

Контрольні питання:

1. На чому базуються механічні неруйнівні методи контролю міцності цементного каменю?
2. Який принцип дії методу пружного відскоку при використанні склерометрів (наприклад, молотка Шмідта)?
3. Яка серія вимірювань зазвичай виконується при використанні молотка Шмідта на одній ділянці і як обробляються отримані результати?
4. Що саме реєструється в приладах, які працюють за методом ударного імпульсу, і які параметри матеріалу при цьому оцінюються?
5. Які основні переваги та недоліки методів ударних імпульсів?

6. У чому полягає сутність методу пластичних деформацій і як визначається міцність бетону за допомогою молотка Кашкарова?
7. Який принцип покладено в основу методу відриву зі сколюванням і в чому його головна особливість порівняно з іншими методами?
8. Від якої фізичної характеристики матеріалу залежить зміна резонансної частоти в методі резонансу?
9. Які стандартні форми та розміри лабораторних зразків використовуються для неруйнівних випробувань цементного каменю?
10. Як впливає діапазон міцності матеріалу ($R_{ст}$) на вибір конкретного неруйнівного методу контролю (наведіть приклади діапазонів для різних методів)?

3.11 Пружні властивості

При дії механічних навантажень в цементному камені виникають спочатку пружні деформації які змінюються пластичними. Пружно-пластичні властивості цементного каменю поряд з заповнювачами визначають силові деформації, що виникають і розвиваються в бетонах під дією напружень і значною мірою характеризують їх експлуатаційну надійність. Пружні властивості цементного каменю характеризуються *модулем пружності* (E) відношенням нормального напруження (σ) до відповідної відносної деформації (ϵ).

$$E = \frac{\sigma}{\epsilon} \quad (3.41)$$

Напруження вибирають на лінійній ділянці діаграми σ - ϵ , яка відповідає 0,3-0,5 напруження, що характеризує міцність цементного каменю (рис. 3.39).

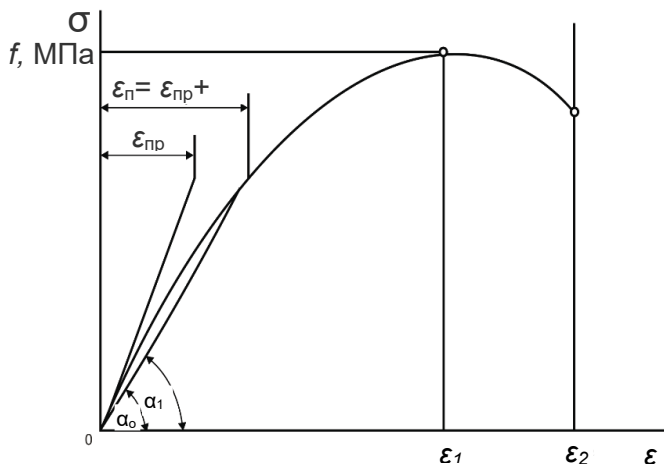


Рис. 3.39 Залежність «напруження-деформація» при стиску бетону: $\varepsilon_{\text{пр}}$ – пружна деформація; $\varepsilon_{\text{пл}}$ – пластична деформація; $\varepsilon_{\text{п}}$ – повна деформація.

При двох рівнях навантажень:

$$E = \frac{\sigma_2 - \sigma_1}{\varepsilon_2 - \varepsilon_1}, \quad (3.42)$$

Модуль пружності пов'язаний з міцністю цементного каменю на стиск (R) залежністю:

$$E = KR^n \quad (3.43)$$

$$K = 3 \cdot 10^3 - 4 \cdot 10^3$$

$$n = 0.5 - 0.6$$

Орієнтовно:

$$E \approx 3000 \cdot \sqrt{R}, \quad (3.44)$$

Для визначення модуля пружності використовують зразки-кубики 20х20х20мм, 40х40х40мм або призми 20х20х100мм і 40х40х160мм. Зразки виготовляють з цементного тіста і зберігають в нормальних умовах 28 діб. Також як і міцність модуль пружності залежить від В/Ц, тривалості твердіння, ступеню гідратації і виду цементу.

Для вимірювання деформації зразків цементного каменю застосовують спеціальні прилади (деформометри), що являють собою механічні або електронні індуктивні датчики, що встановлюють на бічній поверхні зразків, які фіксують подовження з точністю до 1-2мм. (рис. 3.40). Застосовують також механічний екстензометр з ціною поділки 1-5мм. Для точних вимірювань застосовують тензо-датчики (тензометричні стрілки) які наклеюють на поверхню зразка.

Враховуючи відсутність заповнювачів модуль пружності цементного каменю значно менше ніж бетону. В діапазоні В/Ц 0,25-0,60 він дорівнює орієнтовно 8-30МПа, в той час як для бетону він змінюється від 30 до 45 МПа.

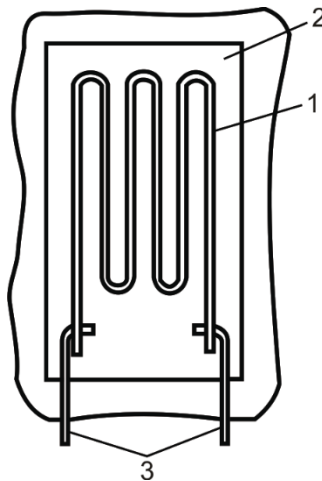


Рис. 3.40. Схема тензорезистора:

1 – тензорешітка; 2 – паперова основа; 3 – провідники для приєднання датчика до вимірювального електромоста

На відміну від статичного модуля пружності, який вимірюється шляхом застосування постійного або дуже повільно змінного навантаження до зразку матеріалу, *динамічний модуль пружності* вимірюється шляхом аналізу поширення пружних коливань або хвиль у матеріалі. На відміну від статичного динамічний модуль пружності враховує поведінку матеріалу при високих частотах і малих амплітудах коливань.

Найбільш точним методом визначення динамічного модулю пружності (E_g) є резонансний метод. Сутність цього методу полягає у вимірюванні резонансної частоти для певного режиму (поперечного або поздовжнього).

При поперечному режимі:

$$E_g = CMn^2 \quad (3.45)$$

де C – коефіцієнт, який залежить від геометрії зразка (для циліндру $C=1$);

M – маса;

n – поперечна резонансна частота.

При поздовжньому режимі:

$$E_q = DMn^2, \quad (3.46)$$

де для циліндра $D=5,093(L/d^2)$;

L – довжина;

d – діаметр циліндра;

n – поздовжня резонансна частота.

При ультразвуковому методі визначення динамічного модуля пружності через зразки цементного каменю пропускають ультразвукові хвилі.

Динамічний модуль пружності розраховують по формулі:

$$E_q = \rho V_c^2 \frac{(1+\nu)(1-2\nu)}{1-\nu}, \quad (3.47)$$

де ρ – густина зразка;

V_c – швидкість поздовжніх хвиль;

ν – коефіцієнт Пуассона.

При визначенні коефіцієнта Пуассона для цементного каменю застосовують метод осьового тиску. Зразок, циліндр або призма, навантажується на прес-машині і вимірюються поздовжні і поперечні деформації за допомогою тензодатчиків. Торці зразків відшліфовують. Навантаження створюється у межах лінійної пружної області діаграми σ - ϵ . Коефіцієнт Пуассона розраховується за формулою:

$$\nu = - \frac{\epsilon_{\text{попер}}}{\epsilon_{\text{поздов}}}, \quad (3.48)$$

Значення ν зазвичай лежить в діапазоні від 0 до 0,2, показуючи наскільки сильно матеріал «звужується» при розтягуванні.

Динамічний модуль вищий за статичний. Його середні значення 15-25 МПа. Цей параметр використовується при неруйнівному контролю якості бетону в конструкціях, дослідженні поведінки бетонів при короткочасних навантаженнях, визначенні несучої здатності бетонних конструкцій та ін.

Контрольні питання:

1. Що характеризує модуль пружності (E) і за якою формулою він визначається?
2. На якій ділянці діаграми «напруження-деформація» вибирають значення напруження для розрахунку модуля пружності цементного каменю?
3. Яка орієнтовна емпірична залежність пов'язує модуль пружності (E) з міцністю цементного каменю на стиск (R)?
4. Чому модуль пружності цементного каменю (8–30 МПа) є значно меншим за модуль пружності бетону (30–45 МПа)?
5. Які прилади використовують для точного вимірювання деформацій зразків цементного каменю при статичних випробуваннях?
6. У чому полягає принципова відмінність між статичним та динамічним модулями пружності щодо способу навантаження матеріалу?

7. Який метод вважається найбільш точним для визначення динамічного модуля пружності і в чому полягає його сутність?
8. За якою формулою розраховують динамічний модуль пружності при використанні ультразвукового методу (через швидкість хвиль та коефіцієнт Пуассона)?
9. Що показує коефіцієнт Пуассона і в якому діапазоні зазвичай лежать його значення для цементного каменю?

3.12 Теплоємність і тепловиділення

Питома теплоємність речовини C дорівнює кількості теплоти Q , яку необхідно передати тілу, щоб нагріти його на один градус:

$$c = Q / m(T_1 - T_2) \quad (3.49)$$

де m – маса речовини; $T_1 - T_2$ – градієнт температур.

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

Знання питомої теплоємності потрібно для розрахунку кількості теплоти, необхідної для нагрівання чи охолодження цементних сумішей, бетонів та розчинів.

Для визначення теплоємності матеріалів застосовують методи калориметрії. Найпростіший і поширений, так званий калориметр змішування приведено на рис. 3.41, 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.

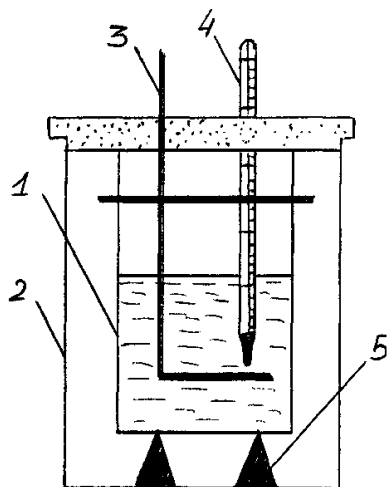


Рис. 3.41. Калориметр змішування

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 матеріалу його нагрівають та занурюють у калориметр з холодною водою.

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

$$Q = mc(t_1 - t) \quad (3.50)$$

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

$$Q_1 = (m_1c_1 + m_2c_2 + 0,46V)(t - t_2) \quad (3.51)$$

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 (3.47) та (3.48) запишемо:

$$mc(t_1 - t) = (m_1c_1 + m_2c_2 + 0,46V)(t - t_2) \quad (3.52)$$

звідки

$$c = (m_1c_1 + m_2c_2 + 0,46V)(t - t_2) / m(t_1 - t) \quad (3.53)$$

Тепловиділення або екзотермія цементу, бетону або розчину є наслідком гідратації і структуроутворення цементного каменю. Аналіз тепловиділення – калориметричний аналіз 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.

Для інженерних розрахунків оцінки тепловиділення матеріалів на основі цементу в різні строки твердіння Q_τ може бути використана залежність:

$$Q_\tau = q_\tau \Pi, \quad (3.54)$$

де q_τ – теплота гідратацій цементу у віці τ діб.

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

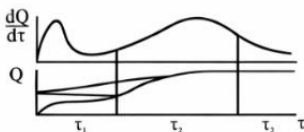
$$q_\tau = a_\tau C_3S + b_\tau C_2S + c_\tau C_3A + d_\tau C_4AF, \quad (3.55)$$

де C_3S , C_2S , C_3A , C_4AF – розрахунковий вміст відповідних мінералів, %; a_τ , b_τ , c_τ , d_τ – частка участі мінералів у тепловиділенні цементу для віку τ діб (табл.3.4).

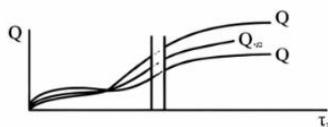
Дані про
тепловиділення
 $dQ/d\tau=f(\tau)$, $Q=f(\tau')$



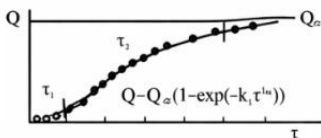
Виділення стадій
гідратації τ_1 , τ_2 , τ_3 .



Прогноз
тепловиділення



Кінетичний
аналіз і моделювання



Незотермічна
кінетика $Q=f(\tau)$

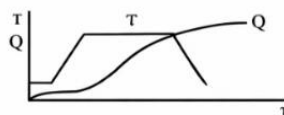


Рис. 3.42 Основні задачі калориметричного аналізу –термокінетика.
(за О. В. Умеровим – Маршалом)

Таблиця 3.4

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

Час твердіння, дів	Мінерал			
	C ₃ S	C ₂ S	C ₃ A	C ₄ AF
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 відрізнятись від дійсного, оскільки у виконанні розрахунків не враховується ряд факторів (наявність скловидної маси, тонкість подрібнення, добавки та ін.).

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 затвердішого 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.

Поширення набув *термосний метод*. Калориметрична установка (рис.3.42) включає водяний термостат, в який поміщено термоси (посудини 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:

$$q = \frac{Q}{m_{\text{ц}}}, \quad (3.56)$$

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

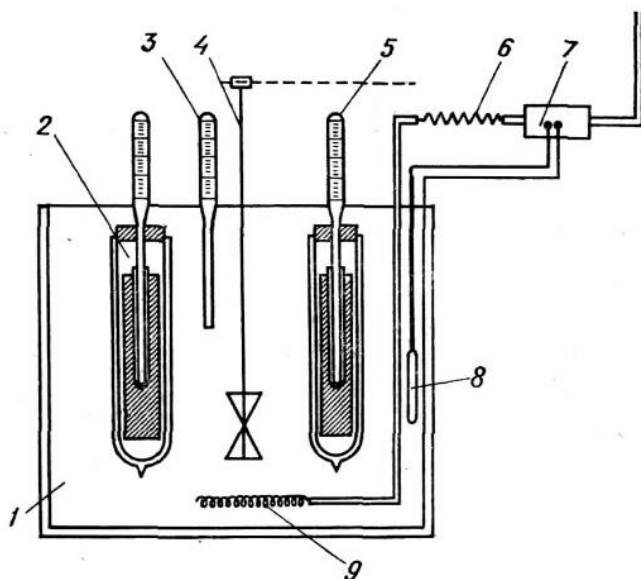


Рис.3.43. Схема установки для визначення теплоти гідратації цементу термосним методом: 1 – термостат; 2 – посудина Дюара; 3 – термометр; 4 – перемішувач; 5 – термометр Бекмана; 6,9 – елементи нагрівного пристрою; 7 – термореле; 8 – датчик температури.

Термосний метод пов'язаний із досить значною розрахунковою роботою при обробці дослідних даних і приведення їх до ізотермічного режиму. Встановлена принципова можливість експериментального визначення теплоти гідратації цементу в розчинах і бетонах *ізотермічним методом* і створено спеціальний калориметр, в якому температура твердіючого матеріалу підтримується на заданому рівні. Це досягається більш низькою температурою води у термостаті і системою підігріву зразків, яка включає електричні нагрівані і терморегулятор із електронним реле.

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 досліді 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. 3.44) 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 нагрівальні елементи–лампи накаливання загальною потужністю біля 500 Вт, а при зниженні – виключає. Рівномірність температури в камері забезпечується вентиляторами.

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

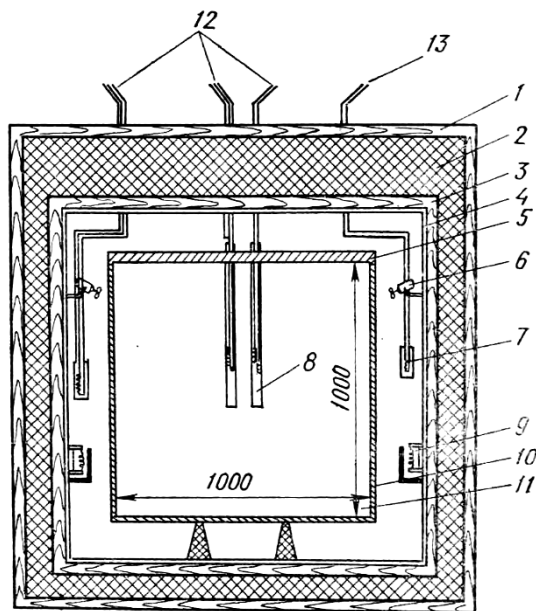


Рис.3.44. Схема приладу для визначення тепловиділення бетону, що твердіє в адіабатичних умовах: 1 – зовнішня обшивка з деревини; 2 – теплоізоляція; 3 – внутрішня обшивка з деревини; 4 – металева обшивка; 5 – кришка форми; 6 – вентилятор; 7 – термометр опору; 8 – мідна гільза; 9 – нагрівальний елемент; 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 регулює температуру в камері.

Теплота гідратації цементу за період випробовування визначається за формулою:

$$q = \frac{C_{\text{заг}}}{m_{\text{ц}}} (t - t_0), \quad (3.57)$$

де $C_{\text{заг}}$ – теплоємність бетонної суміші з формою, кал/°С;
 t_0 і t – температура відповідно на початку і в кінці досліджу;
 $m_{\text{ц}}$ – витрати цементу на бетонну суміш, г.

$$C_{\text{заг}} = C_{\text{б.с}} + C_{\text{ф}}, \quad (3.58)$$

де $C_{\text{б.с}}$ і $C_{\text{ф}}$ – теплоємність відповідно наважки бетонної суміші і форми, кал/°С;

$$C_{\text{б.с}} = 0,2(m_{\text{ц}} + m_{\text{п}} + m_{\text{щ}}) + 0,9m_{\text{в}}, \quad (3.59)$$

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

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

$$\Delta t = \frac{C_{\text{ф}}}{C_{\text{б.с}}} (t - t_0), \quad (3.60)$$

Можна знайти Δt також наближеним способом за формулою:

$$\Delta t = \frac{q}{0,2(1 + \Pi + \text{Щ}) + \text{В}/\text{Ц}}, \quad (3.61)$$

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

Метод розчинення. Для характеристики термохімічних властивостей цементів теплоту гідратації можна визначити методом розчинення. Цей метод базується 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.3.44), що являє собою посудину Дюара, через коркову

пробку якого вводять термометр Бекмана, мішалку і лійку для висипання цементу.

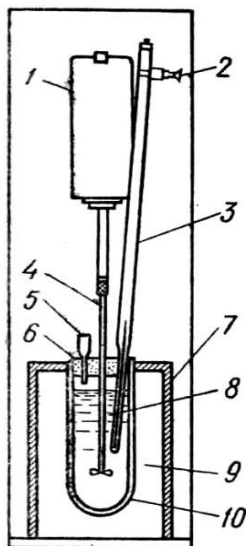


Рис.3.45. Звичайний калорифер розчинення
1 – електродвигун;
2 – лупа для відліку;
3 – термометр Бекмана;
4 – скляна мішалка;
5 – лійка для висипання цементу;
6 – коркова пробка із отворами; 7 – ящик;
8 – калориметрична рідина;
9 – теплоізоляційний матеріал;
10 – посудина Дюара.

Контрольні питання:

1. Що таке питома теплоємність речовини, за якою формулою вона визначається та в яких одиницях вимірюється в системі СІ?

2. На якому термодинамічному принципі базується метод визначення питомої теплоємності за допомогою калориметра змішування?

3. Які складові включає рівняння теплового балансу для визначення кількості теплоти, витраченої на нагрівання води та калориметра?

4. Які основні типи калориметрів використовуються для експериментального визначення екзотермії цементу?

5. Який клінкерний мінерал характеризується найбільшим тепловиділенням (у кДж/кг) на ранніх етапах твердіння (3 доби)?

6. Чому розрахункове значення теплоти гідратації, отримане за адитивним рівнянням, може відрізнятись від дійсного експериментального значення?

7. У чому полягає суть адіабатичного методу калориметрії і температурні умови яких реальних бетонних конструкцій він дозволяє змодельовати?

8. Як забезпечується автоматичне регулювання температури в камері адіабатичного калориметра для досягнення відсутності теплообміну?

9. На якому фундаментальному законі термохімії базується метод розчинення і різницю яких величин визначають для знаходження теплоти гідратації цим способом?

3.13 Усадочні і температурні деформації

Усадка і набрякання. При гідратації цементу, зменшенні вологості цементного каменю і його карбонізації має місце деформація усадки. Відносне зменшення лінійних розмірів ненавантаженого зразка в часі називають *лінійною відносною деформацією усадки* (ϵ_{cs}). Відносне зменшення лінійних розмірів ненавантаженого зразка, викликане випаровуванням з нього вологи при нагріванні називають *лінійною відносною температурною деформацією усадки* ($\epsilon_{cs}(t)$).

Деформації усадки бетону визначають за ДСТУ БВ.2.7-216:2009 на трьох зразках-призмах, співвідношення для яких розмірів перерізу і висоти становить 4. За базовий зразок приймають призму з розмірами 150×150×600 мм. Після розпалублення і до початку випробувань зразки зберігають в однакових, як правило, нормальних температурно-вологісних умовах. Для визначення деформацій усадки застосовують пристрої, схеми яких показані на рис. 3.46.

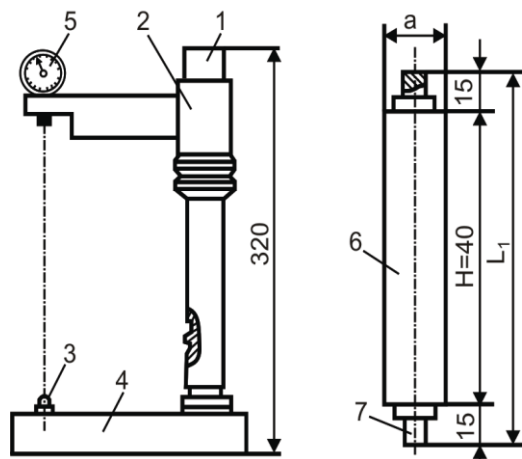


Рис. 3.46. Схема пристрою для визначення деформацій усадки зразків з розмірами поперечного перерізу 40×40 мм: 1 – стояк; 2 – кронштейн; 3 – конусоподібний виступ; 4 – нижня опора; 5 – індикатор; 6 – зразок; 7 – репер; а – розмір сторони поперечного перерізу зразка; Н – висота зразка; l_1 – база вимірів

При підготовці зразків до випробувань визначають їх лінійні розміри і на торцеві поверхні приклеюють репери (для зразків $40 \times 40 \times 160$ мм) або металеві пластини. На бічних поверхнях зразків розмічають базу виміру поздовжніх деформацій, установлюють закріплюючі пристосування і вимірювальні прилади. Випробування проводиться в приміщенні або в кліматичній камері, в яких постійно підтримується температура $(20 \pm 2)^\circ\text{C}$ і відносна вологість повітря $(60 \pm 5)\%$. Вимірювання деформацій усадки починають не пізніше ніж за 4 год після розпалублення зразків, а зразків з ніздрюватого бетону – після насичення водою. Відлік показників усадки зазвичай виконують через добу, потім на 3, 7, 14 добу і далі один раз за 2 тижні до кінця випробувань. Одночасно з вимірюванням деформацій усадки рекомендується визначати втрати вологи шляхом періодичного зважування зразків. Випробування припиняють, якщо три послідовних вимірювання показують

збільшення деформацій, що не перевищує похибку вимірювального приладу.

За результатами випробувань обчислюють середні значення абсолютних деформацій для кожного зразка як середнє арифметичне значення (стосовно початкового відліку) показань приладів по чотирьох гранях.

За середніми абсолютними значеннями деформацій обчислюють відносні величини деформацій усадки кожного зразка за формулою:

$$\varepsilon_{cs}(t) = \frac{\Delta l(t)}{l}, \quad (3.62)$$

де l – база вимірювання деформацій, мм.

За результатами визначення відносних величин деформацій усадки окремих зразків визначають середні значення відносних деформацій усадки для серії зразків:

$$\bar{\varepsilon}_{cs}(t) = \frac{\sum_{i=1}^n \varepsilon_{cs}(t)}{n}, \quad (3.63)$$

де n – число зразків у серії.

Поряд із усадкою, обумовленою висиханням, цементний камінь піддається *усадці в результаті карбонізації* за рахунок вуглекислого газу, наявного в атмосфері. Вуглекислий газ взаємодіє в присутності вологи із продуктами гідратації цементу, що супроводжується збільшенням загальної усадки бетону (рис. 3.47). Більшою мірою усадка за рахунок карбонізації позначається на загальну усадку після висихання цементного каменю й при поперемінному зволоженні й висушуванні.

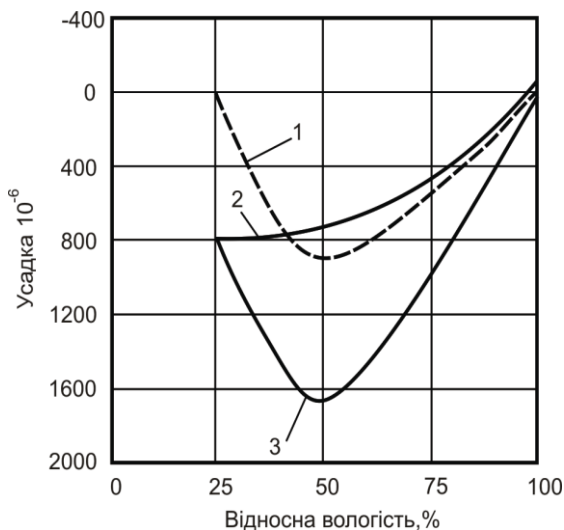


Рис. 3.47. Усадка при висиханні і усадка при карбонізації бетону при різній вологості повітря: 1 – при карбонізації; 2 – при висиханні; 3 – сумарна усадка

З усадкою цементного каменю зв'язана і його тріщиностійкість.

Усадочна тріщиностійкість цементу зазвичай визначається методом «кільця». Критерієм тріщиностійкості є час, при якому на зразку із цементного каменю або розчину з'являється тріщина в результаті усадки при твердінні в стиснених умовах. Із цементного тіста нормальної густини та розчину формують кільця-зразки (рис. 3.48) з внутрішнім діаметром 90мм, зовнішній – 127мм та висотою 40мм. В середину кільця розміщують сталевий сердечник, який запобігає вільній усадці зразка при висиханні. Після формування зразки твердіють протягом 20 ± 2 год. в середовищі відносної вологості повітря 100%, або підлягають короткочасній тепло-вологісній обробці. Далі їх дістають з форми і розміщують у середовищі з відотною вологістю $50 \pm 5\%$. Випаровування води з кільця супроводжується усадочними деформаціями, які в свою чергу викликають утворення тріщин через деякий час.

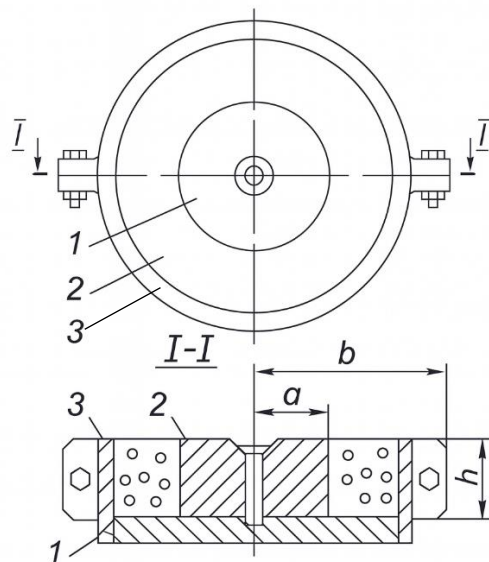


Рис. 3.48. Форма для виготовлення зразків-кілець:
1 – піддон ($D=140\text{мм}$); 2 – сердечник ($D=90\text{мм}$); 3 – зовнішнє розбірне кільце ($D=127\text{мм}$).

Тріщини в цементному камені, окрім усадки, можуть виникати в результаті навантажень, нерівномірності змін об'єму, наявності шкідливих домішок, агресивною дією середовища, високою екзотермії, взаємодією лугів з реакційно-здатними заповнювачами, деструкціями при дії температурного фактору. Тріщиностійкість цементного каменю в більшості випадків визначається міцністю при розтягненні і повзучістю, які в свою чергу залежать від хіміко-мінералогічного і речовинного складу, структури та вологості.

При насиченні водою в результаті дії адсорбційних сил, що мають розклинювальну дію, зменшуються міжмолекулярні сили і спостерігається *набрякання матеріалів*. Набрякання може бути викликано також при дією агресивних середовищ, добавок, що застосовують для розширювальних цементів. Здатність до набрякання залежить від гідрофільності матеріалу, його складу, структури, сили міжмолекулярних зразків. Для цементного каменю набрякання оцінюється величиною відношення приросту

об'єму у % після насичення водою, до початкового об'єму, воно складає близько 0,1%, для бетону 0,01 – 0,02 % для цементного каменю.

Для визначення набрякання цементного каменю в лабораторних умовах готують цементне тісто нормальної густоти яким заповнюють призматичні або кільцеві форми для зразків. У торцях зразків закріплюють металеві репери. Зразки витримують у формах 24 год. Після розпалублення заміряють їх довжину і поміщають у воду з температурою $20 \pm 2^{\circ}\text{C}$ або у камеру з вологістю $\geq 95\%$. Вимірювання проводять через 3, 7, 14, 28 і при необхідності пізніше.

Температурні деформації. При зміні температури навколишнього середовища цементному камені, бетонах та розчинах розвиваються деформації які можуть призводити до появи тріщин та зниження міцності конструкцій. При низьких температурах тріщини можуть утворюватись при замерзанні води, утворення льоду з відповідним збільшенням об'єму, при підвищенні температури і швидкого випаровування води і усадочних деформацій, а при температурах вище 300°C в цементному камені розкладаються гідратні новоутворення, $\text{Ca}(\text{OH})_2$, відбуваються поліморфні перетворення кварцу що також призводить до зниження міцності і появи тріщин. Шкідливі також циклічні перепади температур які викликають поперемінні деформації розширення та стиснення матеріалу.

Для вимірювання деформацій матеріалів на основі в'язучих речовин за допомогою дилатометрів різних конструкцій (рис. 3.49). Конструкція дилатометра включає три основні частини: зразкотримач (кварцові трубки або стрижні), передавальний механізм (важіль, мікрометр) для підсилення і передачі зміщень та вимірювальний елемент (індикатор, датчик або оптична система) для фіксації цих змін.

За методом вимірювання дилатометри бувають: контактні (зразок механічно підтискається до індикатора); диференційні (вимірюють різницю розширення зразка і кварцової трубки); оптичні (використовують інтерференцію світла, або лазерні промені для випромінювання).

Методика підготовки зразків для роботи на дилатометрі включає отримання зразків зазвичай циліндричної форми, шліфовку їх торців для щільного контакту і забезпечення гарних і паралельних поверхонь, сушіння для видалення вологи.

Відшліфовані зразки встановлюють у спеціальний тримач, який забезпечує його осьове розташування, і сушильний контакт з кварцовим стрижнем або іншим передавачем. Визначається діапазон температур, в якому будуть фіксуватися деформації, встановлюється програма нагріву і його швидкість. При нагріванні зразка за допомогою мікронного індикатора або оптики фіксуються зміни довжини зразка. Залежність зафіксованих деформацій від температури записується системою у вигляді діаграми. При обробці результатів за допомогою діаграми розраховують коефіцієнти лінійного термічного розширення і визначають температури фазових переходів.



Рис. 3.49 Вертикальний дилатометр.

Контрольні питання:

1. Чим відрізняються лінійна відносна деформація усадки та лінійна відносна температурна деформація усадки?
2. Яке співвідношення між розмірами перерізу та висотою повинно бути у зразків-призм для визначення деформацій усадки бетону згідно з ДСТУ Б В.2.7-216:2009?
3. Які параметри мікроклімату (температура та відносна вологість) необхідно підтримувати в приміщенні або камері під час випробувань на усадку?
4. Через які проміжки часу зазвичай виконують відлік показників усадки після початку вимірювань?
5. За якою умовою припиняють випробування на усадку (що мають показати три послідовних вимірювання)?
6. Як карбонізація впливає на загальну усадку цементного каменю і за яких умов цей вплив є найбільш відчутним?
7. У чому полягає метод «кільця» для визначення усадочної тріщиностійкості цементу і що є критерієм тріщиностійкості в цьому методі?
8. Які фактори, окрім усадки, можуть призводити до виникнення тріщин у цементному камені?
9. Якими явищами пояснюється процес набрякання цементного каменю при насиченні водою (роль адсорбційних сил)?
10. Яка орієнтовна величина набрякання (у відсотках від початкового об'єму) характерна для цементного каменю, а яка — для бетону?
11. Які фізико-хімічні процеси відбуваються в цементному камені при температурах вище 300°C, що призводять до зниження міцності?

3.14 Морозостійкість

Випробування цементів на морозостійкість зазвичай оцінюється у складі бетону або розчину. Встановлено два базових методи визначення морозостійкості, два прискорених при

багатократному заморожуванні та відтаванні і два прискорених при однократному заморожуванні та відтаванні (табл. 3.5).

Таблиця 3.5

Методи визначення морозостійкості бетону при
заморожуванні та відтаванні

Номер методу	Середовище насичення	Умови випробування		
		Середовище і температура заморожування °С	Середовище відтавання	Вид бетону
Базові				
Перший	Вода	Повітряне -(18±2)	Вода	Всі види бетонів, крім бетонів дорожніх і аеродромних покриттів
Другий	5%-ний водний розчин хлористого натрію	Повітряне -(18±2)	5%-ний водний розчин хлористого натрію	Бетони дорожніх і аеродромних покриттів
Прискорені при багаторазовому заморожуванні та відтаванні				
Другий	5%-ний водний розчин хлористого натрію	Повітряне -(18±2)	5%-ний водний розчин хлористого натрію	Всі види бетонів крім бетонів дорожніх і аеродромних покриттів і легких із середньою густиною менше 1500 кг/м³
Третій	5%-ний водний розчин хлористого натрію	5%-вий водний розчин хлористого натрію, -(50±5)	5%-ний водний розчин хлористого натрію	Всі види бетонів, крім легких із середньою густиною менше 1500 кг/м³

Продовження табл. 3.5

Номер методу	Середовище насичення	Умови випробування		
		Середовище і температура заморожування, °С	Середовище відтавання	Вид бетону
Прискорені при одноразовому заморожуванні				
Четвертий	Вода	Гас, -(18±2)	-	Всі види бетонів, крім бетонів дорожніх і аеродромних покриттів
П'ятий	Вода	Повітряне -(18±2)	Повітряне	Всі види бетонів, крім бетонів дорожніх і аеродромних покриттів

Морозостійкість бетону встановлюють у проектному віці. Кількість і розмір зразків бетону приймають за табл. 3.6.

Контрольні зразки бетону перед випробуванням на міцність, а основні зразки перед заморожуванням, насичують водою (розчином солі) з температурою (18 ± 2) °С. Для насичення зразки занурюють у рідину на 1/3 їх висоти на 24 год., далі рівень рідини підвищують до 2/3 висоти зразка і витримують ще 24 год., після чого зразки повністю занурюють у рідину на 48 год. таким чином, щоб її рівень був вищий за їх верхню грань не менше ніж на 20 мм. Число циклів випробування основних зразків бетону протягом однієї доби повинно бути не менше одного. Співвідношення між числом циклів випробувань і маркою бетону за морозостійкістю приймають згідно з табл. 3.7.

Таблиця 3.6

**Кількість і розмір зразків для випробування
морозостійкості бетону**

Метод визначення морозостійкості	Розміри зразків, мм	кількість зразків, шт	
		контрольні	основні
Перший	100×100×100 150×150×150	6	12
Другий	100×100×100 150×150×150	6	12
Третій	100×100×100 70×70×70	6	6
Четвертий	100×100×100 циліндри з Д=Н=70	-	3
П'ятий	100×100×100 150×150×150	3	3

Примітка. 1. Для бетону гідротехнічних споруд, що випробовуються за першим методом, допускається застосовувати зразки - куби розміром 200×200×200 мм. 2. Контрольні зразки – зразки, які призначені для визначення міцності бетону на стиск до початку випробування основних зразків; основні – зразки, що призначені для заморожування та відтавання.

У проміжний строк випробування контролюють стан зразків: наявність тріщин, відколів, злущування поверхні. При появі зазначених дефектів бетон не відповідає потрібній марці за морозостійкістю.

Заморожування зразків при випробуванні *першим базовим методом* виконують при мінус $(18\pm 2)^{\circ}\text{C}$ протягом 2,5 год для зразків 100×100×100 мм, 3,5 год. – 150×150×150 мм і 5,5 год – 200×200×200 мм. Відтавання зразків здійснюють при температурі $18\pm 2^{\circ}\text{C}$ протягом відповідно $2\pm 0,5$; $3\pm 0,5$; $5\pm 0,5$ год.

Марку бетону за морозостійкістю приймають такою, що відповідає необхідній, якщо середнє значення міцності на стиск основних зразків після нормованого (табл. 3.7) числа циклів заморожування та відтавання зменшилось не більш ніж на 5% порівняно з середньою міцністю на стиск контрольних зразків. Для легкого бетону з маркою за морозостійкістю не більше F50 зниження міцності не повинно перевищувати 15%.

Таблиця 3.7

Число циклів заморожування-відтавання для бетону різних марок за морозостійкістю

Число циклів заморожування та відтавання для бетону марок	Методи випробувань				
	Перший (базовий)	Другий (базовий)	Другий (прискорений)	Третій (прискорений)	Четвертий (прискорений)
25	$\frac{15}{25}$	-	-	-	-
35	$\frac{25}{35}$	-	-	-	-
50	$\frac{35}{50}$	$\frac{8}{8}$	-	-	-
75	$\frac{50}{75}$	$\frac{50}{75}$	$\frac{13}{13}$	2	-
100	$\frac{75}{100}$	$\frac{75}{100}$	$\frac{20}{20}$	3	5
150	$\frac{100}{150}$	$\frac{100}{150}$	$\frac{20}{30}$	4	10
200	$\frac{150}{200}$	$\frac{150}{200}$	$\frac{30}{45}$	5	20
300	$\frac{200}{300}$	$\frac{200}{300}$	$\frac{45}{75}$	8	37
400	$\frac{300}{400}$	$\frac{300}{400}$	$\frac{75}{100}$	12	56
500	$\frac{400}{500}$	$\frac{400}{500}$	$\frac{100}{150}$	15	80
600	$\frac{500}{600}$	$\frac{500}{600}$	$\frac{150}{200}$	19	105
800	$\frac{600}{800}$	$\frac{600}{800}$	$\frac{200}{300}$	27	155
1000	$\frac{800}{1000}$	$\frac{800}{1000}$	$\frac{300}{450}$	35	205

Примітка: Над ризикою зазначено число циклів, після якого проводиться проміжне випробування, під ризикою – число циклів, що відповідає марці бетону за морозостійкістю.

При застосуванні *другого методу* основні і контрольні зразки бетону перед випробуванням насичують 5% -ним водним розчином хлористого натрію при температурі $(18 \pm 2)^\circ\text{C}$. Контрольні зразки через 2-4 год після насичення в розчині випробовують на стиск. Основні зразки піддають випробуванню на заморожування та відтавання і після проведення відповідного числа циклів також випробовують на стиск. Для контрольних і основних зразків бетону дорожніх та аеродромних покриттів додатково визначають масу.

При випробуванні за *третім методом* основні зразки, насичені 5%-ним розчином NaCl, поміщають у заповнену таким же розчином ємність, яку ставлять у морозильну камеру в якій температура повітря не вище 10°C , а потім знижують температуру у дві стадії – на першій до -10°C , а на другій до $-(50 \dots 55)^\circ\text{C}$. Зразки витримують при вказаних температурах по $(2,5 \pm 0,5)$ год. Далі температуру в камері підвищують протягом $(1,5 \pm 0,5)$ год до -10°C і при цій температурі вивантажують із неї ємності зі зразками.

При заморожуванні кубів із ребром 70 мм тривалість зниження і витримування температури зменшують на 1 год.

Відтаювання зразків відбувається протягом $(2,5 \pm 0,5)$ год. (для зразків із ребром 70 мм - $(1,5 \pm 0,5)$ год.) у ванні з 5%-ним розчином NaCl.

Крім максимально 5%-ного зниження міцності основних зразків, що вимагається для бетону всіх видів, для дорожніх бетонів втрата маси зразків повинна бути не більше 3%.

Четвертий (дилатометричний) метод визначення морозостійкості бетону (ДСТУ Б В.2.7-50-96) реалізується з допомогою дилатометру. При застосуванні цього методу марку бетону за морозостійкістю встановлюють за максимальною відносною різницею об'ємної деформації бетонних і стандартного зразка. Стандартний зразок – зразок, що входить в комплект дилатометру, виготовлений з того ж матеріалу, що і дилатометр і має однакову з бетонними зразками форму і розміри.

Для вимірювання деформацій при заморожуванні зразків поширені диференціальні об'ємні дилатометри марок ДОД-100, ДОД-100К, ДОД-100К/З (рис. 3.50, 3.51). Ці прилади включають електронний блок обробки значень об'ємних деформацій і самописець або комп'ютер для їх реєстрації.



Рис. 3.50. Диференційний дилатометр ДОД –100К/З



Рис. 3.51. Дилатометр ДОД –100К

У вимірювальну камеру дилатометру кладуть бетонний зразок, насичений водою, в другу камеру – стандартний зразок. Камери заповнюють водою і герметизують. Дилатометр зі зразками встановлюють в морозильну камеру, витримують 30 хв., а потім починають заморожування зі швидкістю $0,3\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{хв}$ до досягнення температури $-(18\pm 2)^{\circ}\text{C}$. На графіках фіксують криву різниці значень об'ємних деформацій бетонного і стандартного зразків під час заморожування (рис. 3.52).

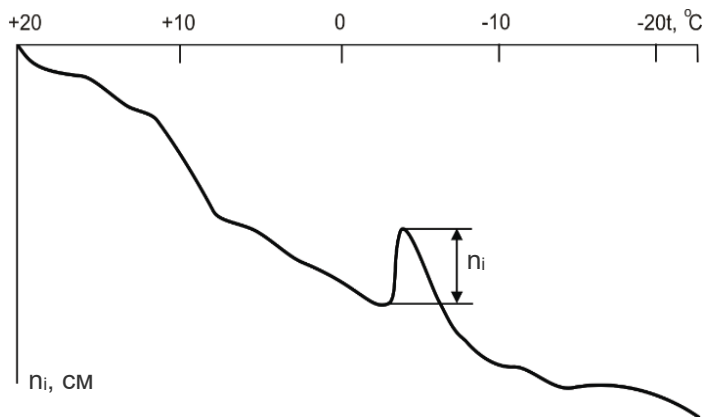


Рис. 3.52. Графік залежності різниці об'ємних деформацій бетонного і стандартного зразків від температури

Ділянка скачкоподібної зміни об'ємних деформацій обумовлена переходом води в лід. Для серії із трьох бетонних зразків визначають максимальне відносне збільшення різниці об'ємних деформацій Θ бетонних і стандартного зразків при заморожуванні. При вимірюванні на приладі ДОД-100:

$$\Theta_i = \frac{n_i c}{V_0}, \quad (3.64)$$

де n_i – максимальна різниця деформацій бетонного і стандартного зразків, см; c – константа дилатометру; V_0 – початковий об'єм бетонних зразків, см³.

При вимірюваннях на приладах ДОД-100К і ДОД -100К/3 Θ_i знаходять за формулою:

$$\Theta_i = \frac{\Delta V}{V_0}, \quad (3.65)$$

де ΔV – максимальна різниця значень деформацій бетонного і стандартного зразків при заморожуванні.

Марку бетону за морозостійкістю F за першим базовим методом визначають за графіком на рис. 3.53, або за табл. 3.8.

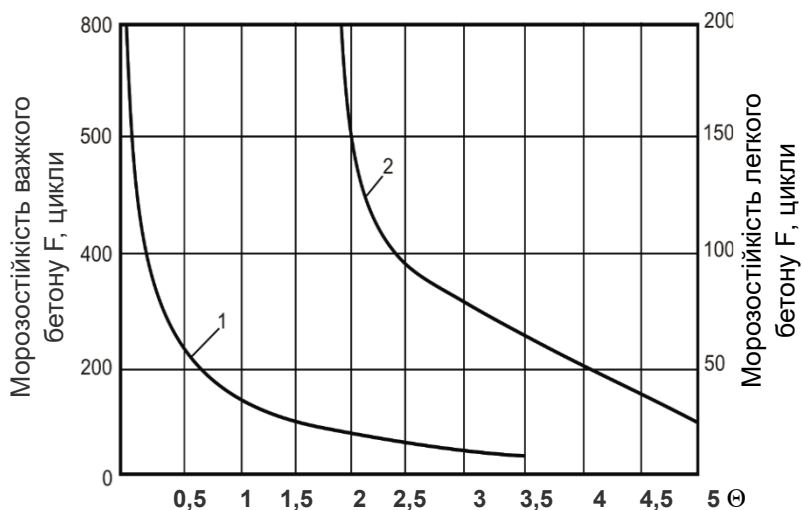


Рис. 3.53. Графік залежності морозостійкості бетону від Θ – максимального відносного збільшення різниці об'ємних деформацій бетонного і стандартного зразків при заморожуванні:
1 – важкого бетону; 2 – легкого бетону

Таблиця 3.8
Максимальне значення $\Theta \cdot 10^{-3}$ для бетону марок F за морозостійкістю

Вид бетону	Марки за морозостійкістю (F)							
	25	50	100	200	400	600	800	1000
Важкий	>3,80	3,60-3,50	2,40-1,70	1,0-0,65	0,33-0,20	0,18-0,08	0,08-0,05	<0,05
Легкий (зразки кубу 100×100×100 мм)	>4,75	4,50-4,00	3,30-2,30	≤2,00	-	-	-	-

П'ятий (структурно-механічний) метод визначення морозостійкості (ДСТУ Б В.2.7-51-96) базується на її кореляційному зв'язку з капілярною пористістю бетону. Капілярну пористість визначають за формулами:

- для зразків важкого бетону з відомим складом:

$$P_i = \frac{W_i - K_K \Delta V_i' U_i}{10}; \quad (3.66)$$

- для зразків бетону на пористих заповнювачах:

$$P_i = \frac{W_i + V_n - K_K \Delta V_i' U_i}{10}; \quad (3.67)$$

- для зразків бетону невідомого складу:

$$P_i \left(\frac{m_{ki} - m_{ci}}{d_w (m_{bi}/m_{bo}) V} - D \right) \cdot 100, \quad (3.68)$$

де W_i – об'єм води замішування в 1 л ущільненої бетонної суміші без врахування водопоглинання заповнювачами і водовідділення в процесі ущільнення, см³ (для заповнювачів на основі щільних порід водопоглинання приймають рівним 1% від їх маси); $\Delta V_i'$ – питома контракція застосованого цементу на час випробувань матеріалу на морозостійкість (величину $\Delta V_i'$ визначають за допомогою контрактометра згідно ДСТУ); U_i – маса цементу в 1 л бетонної суміші, г; V_n – об'єм відкритих пор пористих заповнювачів (об'єм води, що поглинається пористими заповнювачами за 1 год), см³; K_K – стехіометричний коефіцієнт контракції цементу (при густині цементу 3,1 г/см³ для портландцементу $K_K = 5,1$; швидкоотверднучого портландцементу $K_K = 4,7$; пуцоланового портландцементу $K_K = 6$; шлакопортландцементу $K_K = 5,9$); d_w – густина води ($d_w = 1$ г/см³); m_{bo} , m_{bi} , m_{ki} , m_{ci} – відповідно маси зразка (керн) після його насичення водою; розколювання на куски об'ємом 20-30 см³, кип'ятіння протягом 5 год; висушування до постійної маси; D – коефіцієнт, що враховує об'єм пор в зразку, в яких вода не переходить в лід при заморожуванні до $-(18 \pm 2)^\circ\text{C}$. Цей коефіцієнт залежить від міцності бетону. При мінімально допустимій міцності в проектному віці кубічних зразків 10 МПа $D = 0,02$; 22,5 МПа – $D = 0,04$; 40 МПа – $D = 0,06$, 45 МПа – $D = 0,07$.

Для визначення морозостійкості бетону структурно-механічним методом поряд із величиною капілярної пористості знаходять величину т.зв. коефіцієнта підвищення міцності K_i :

$$K_i = f_{cm}^0 / f_{cm}^k, \quad (3.69)$$

де f_{cm}^0 і f_{cm}^k – середні арифметичні значення міцності бетону відповідно основних і контрольних зразків.

Міцність на стиск контрольних зразків визначають у насиченому водою стані через 2 год. після витягування з ванни, основних зразків – після однократного заморожування протягом 5 год.

Морозостійкість бетону розраховують за формулою:

$$M_i = M_{min} + \frac{(M_{max} - M_{min})(K_{max} - K_t)}{K_{max} - K_{min}}, \quad (3.70)$$

де M_{max} і M_{min} – максимальна і мінімальна морозостійкість бетону, цикл при розрахунковому значенні Π_i (табл. 3.9); K_{max} і K_{min} – максимальне і мінімальне значення коефіцієнта K_i (табл. 3.9).

Показники шкали морозостійкості важкого і легкого бетонів приведені в ДСТУ Б В.2.7-51-96. В табл. 3.9 приведені узагальнені дані для показників морозостійкості важких бетонів, що необхідні для розрахункового визначення морозостійкості структурно-механічним методом.

Марку бетону за морозостійкістю приймають рівною меншому значенню F , яке є найближчим до значення M (табл. 3.9).

Уточнене значення морозостійкості розраховують за формулами:

$$M = M_i(1 - \Delta_0), \quad (3.71)$$

$$\text{де } \Delta_0 = \sqrt{\left(\frac{S_{f_{cm}^0}}{f_{cm}^0}\right)^2 + \left(\frac{S_{f_{cm}^k}}{f_{cm}^k}\right)^2 + K_m}, \quad (3.72)$$

де $S_{f_{cm}}^0$ і $S_{f_m}^K$ – середні квадратичні відхилення міцності бетону для серії (6 зразків) основних і контрольних зразків; K_m – коефіцієнт, який приймають для важких бетонів – 0,04, цементно-піщаних розчинів – 0,05, легких бетонів – 0,06.

Марку бетону за морозостійкістю приймають рівною меншому значенню F , яке є найближчим до значення M (табл. 3.9).

Таблиця 3.9

Показники для визначення морозостійкості важкого бетону
структурно-механічним методом

Відкрита капілярна пористість, P_i , %	Морозостійкість, цикл		Коефіцієнт K_i	
	M_{max}	M_{min}	K_{max}	K_{min}
0,5	863	863	1,00	1,00
1,5	573	558	1,04	1,02
2,5	503	465	1,13	1,03
3,5	453	403	1,21	1,04
4,5	413	353	1,30	1,06
5,5	380	309	1,39	1,07
6,5	351	290	1,48	1,09
8,0	315	215	1,61	1,11
10,0	280	158	1,78	1,12
12,0	253	108	1,89	1,14
15,0	220	59	2,03	1,16
17,0	208	41	2,06	1,18
20,0	201	23	2,11	1,19
23,0	200	16	2,14	1,21
25,0	200	15	2,14	1,21

Запропонований метод порівняльного оцінювання морозостійкості цементів. З цією метою виготовляють стандартні зразки-призми 40х40х160мм. На кожний термін випробування готують по три зразка. Через 28 діб твердіння при нормальних умовах після зважування зразки завантажують у морозильну камеру. Заморожування здійснюють при $-20 \pm 2^{\circ}\text{C}$ по режиму: зниження температури від $+10^{\circ}\text{C}$ до -20°C протягом 3 год, витримка при -20°C 1 година. Відтанення зразків проводять у ванні з водою 4 години при температурі не нижче $+10^{\circ}\text{C}$. Після кожних 25 циклів заморожування і відтанення зразки зважують і визначають динамічний модуль пружності. На основі отриманих даних роблять заключення про морозостійкість досліджуваного цементу.

Контрольні питання:

1. На які групи поділяються методи визначення морозостійкості бетону?
2. У якому середовищі відбувається насичення та відтавання зразків?
3. Яка процедура насичення зразків рідиною передбачена перед початком випробувань?
4. У чому полягає різниця у призначенні контрольних та основних зразків бетону?
5. Які візуальні дефекти зразків у проміжний строк випробування свідчать про невідповідність бетону потрібній марці?
6. Яке допустиме зниження міцності на стиск основних зразків порівняно з контрольними дозволяється для підтвердження марки бетону за морозостійкістю?
7. Який додатковий параметр, крім міцності, контролюють для бетонів дорожніх та аеродромних покриттів?
8. Які температурні стадії заморожування передбачені Третім прискореним методом?

9. Який показник вимірюється у дилатометричному методі для встановлення марки морозостійкості?
10. Що являє собою «стандартний зразок» у дилатометричному методі?
11. На кореляційному зв'язку з якою характеристикою бетону базується п'ятий (структурно-механічний) метод?
12. Від чого залежить коефіцієнт D у формулі розрахунку капілярної пористості для бетону невідомого складу?
13. Як визначається коефіцієнт підвищення міцності структурно-механічному методі?
14. Які значення приймає стехіометричний коефіцієнт контракції цементу?
15. Які розміри зразків-призм використовуються для порівняльного оцінювання морозостійкості цементів?
16. Які параметри визначають після кожних 25 циклів при випробуванні цементних зразків на морозостійкість?

3.15 Водо та газопроникність цементного каменю

Проникність цементного каменю – це його властивість пропускати рідини чи газу при перепаді тиску. Ступінь проникності цементного каменю залежить від розмірів пор і ступеня їх сполучення між собою, водоцементного відношення і ступеню гідратації. На проникність також має вплив взаємодія між цементним каменем і рідиною, яка фільтрується.

Проникність цементного каменю змінюється при його твердінні у відповідності зі зміною його порового простору.

Існує ряд методів вимірювання водопроникності цементного каменю. При гідравлічних методах, залежно від мети дослідження, випробування матеріалів може виконуватись методом постійного напору, коли витрати води вимірюють за умови сталого тиску і методом змінного напору. Перший метод застосовують для достатньо проникних матеріалів. Для цементного каменю застосовують метод змінного тиску. При

випробуванні під тиском визначають величину тиску, яку зразок витримує без протікання, або глибину проникнення води.

Випробування виконуються на приладах, які дають можливість піддавати нижню торцеву поверхню зразка зростаючому тиску води і спостерігати за станом протилежної торцевої поверхні. Випробування починаються при тиску 0.1 МПа і через кожні 8 годин тиск підвищують на 0.1 МПа. При появі на верхній поверхні ознак фільтрації фіксують відповідний тиск, залежно від якого встановлюють марку (клас) водонепроникності (W2, W4, W6...).

Відповідно до Європейських норм EN 12390-8 водонепроникність характеризують глибиною проникнення води під тиском. Зразки, що тверднули у воді не менше 28 діб, розташовують у випробувальному пристрої і створюють тиск води (500 ± 50) кПа тривалістю (72 ± 2) год. Потім зразки розколюються і після підсихання їх поверхні замірюється максимальна відстань фронту води від нижньої поверхні зразків у мм.

Для вимірювань об'єму води, що фільтрується крізь бетон під тиском за певний проміжок часу визначають *коефіцієнт фільтрації* бетону K_f , см/с.

З цією метою застосовують пристрій із максимальним випробувальним тиском не менше 1,3 МПа, схема якого наведена на рис. 3.54. Тиск води піднімають ступенями по 0,2 МПа з витримкою протягом 1 год на кожному ступені до тиску, при якому з'являються ознаки фільтрації у вигляді окремих крапель. Воду (фільтрат), що пройшла через зразок збирають у прийомну посудину.

Визначення маси фільтрату роблять через кожні 30 хв і не менше шести разів на кожному зразку. За відсутності фільтрату у вигляді крапель протягом 96 год кількість вологи, що проходить через зразок, вимірюють шляхом поглинання її силікагелем або іншим сорбентом. Вагу фільтрату окремого зразка Q приймають як середнє арифметичне значення чотирьох найбільших значень.

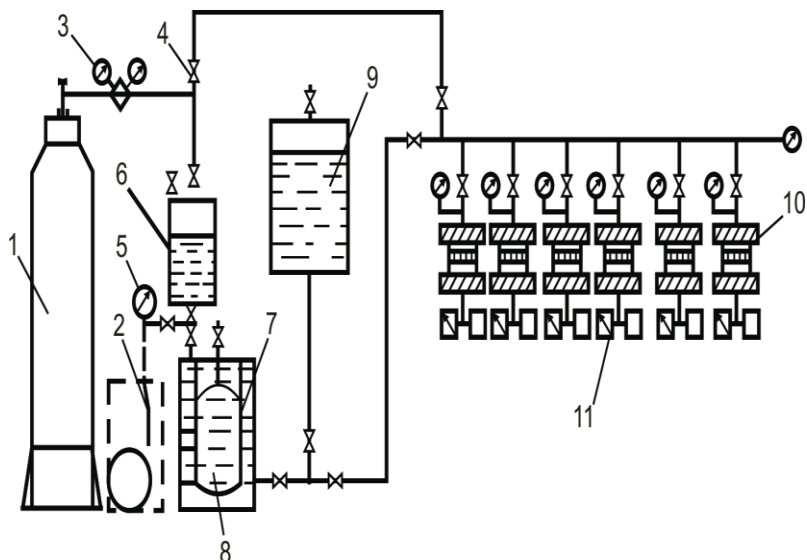


Рис. 3.54. Схема установки для визначення коефіцієнта фільтрації:

1 – балон з газом; 2 – насос; 3 – редуктор; 4 – вентиль;
 5 – манометр; 6 – передавач тиску; 7 – посудина з водою;
 8 – еластична посудина з деаерованою водою; 9 – запасна посудина з деаерованою водою; 10 – гніздо для зразка;
 11 – вимірювач ваги фільтрату

Коефіцієнт фільтрації K_ϕ , см/с, окремого зразка визначають за формулою:

$$K_\phi = \frac{\eta \cdot Q \cdot \delta}{S \cdot \tau \cdot p}, \quad (3.73)$$

де Q – вага фільтрату, Н; δ – товщина зразка, см; S – площа зразка, см²; τ – час випробування зразка, протягом якого вимірюють масу фільтрату, с; p – надлишковий тиск в установці, МПа; η – коефіцієнт, що враховує в'язкість води при різних температурах:

Температура води, °С	15	20	25
Коефіцієнт η	1,13	1,0	0,89

У табл. 3.10 приведені орієнтовні значення коефіцієнта фільтрації цементного каменю при певних значеннях марки за водонепроникністю.

Табл. 3.10

Коефіцієнт фільтрації (K_{ϕ}) і марки за водонепроникністю цементного каменю

Марка бетону за водонепроникністю	Тиск води, МПа	Орієнтовний K_{ϕ} см/с
W2	0,2	10^{-4}
W4	0,4	10^{-7}
W6	0,6	10^{-8}
W8	0,8	10^{-9}
W10	1,0	10^{-10}
W12	1,2	$\leq 10^{-10}$
W14-W20	1,4-2,0	$\leq 10^{-11}$

При $K_{\phi} > 10^{-4} - 10^{-5}$ см/с цементний камінь вважають дуже водопроникним, $10^{-6} - 10^{-7}$ середньої водонепроникності, $10^{-8} - 10^{-9}$ водонепроникним, $\leq 10^{-10} - 10^{-11}$ висоководонепроникним. Для якісного цементного каменю, що застосовується наприклад при тампонуванні нафтових і газових свердловин $K_{\phi} 10^{-8} - 10^{-10}$ см/с.

Коефіцієнт фільтрації можна визначати прискореним способом за допомогою фільтратометру (рис. 3.55).

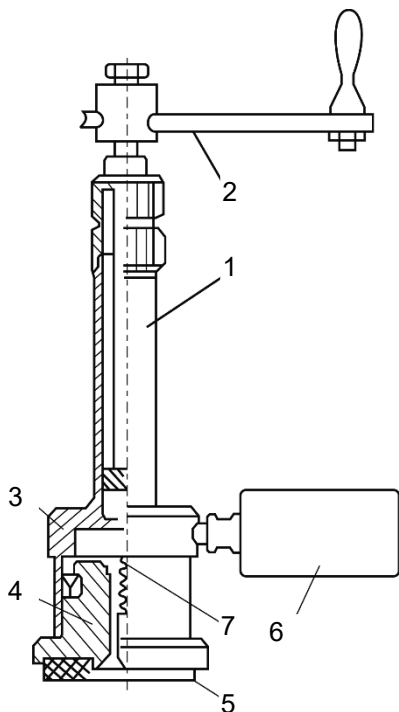


Рис. 3.55. Фільтратометр ФМ-3:

- 1 – гідравлічний насос;
- 2 – ручка насоса;
- 3 – робочий циліндр;
- 4 – робочий поршень;
- 5 – ущільнювальна шайба;
- 6 – манометр;
- 7 – клапан

Фільтратометр встановлюється на нижню поверхню зразка і обертанням ручки насоса піднімають тиск в камері приладу до 10 МПа з оцінюванням швидкості його падіння, за числом обертів визначають масу води, яка поглинена матеріалом.

Для досягнення цементним каменем, розчинами та бетонами високої водонепроникності знижують В/Ц із застосовують пластифікуючі добавки, використовують високоактивні мінеральні добавки (мікрокремнезем, метакаолін та ін.), а також латексні та інші немінеральні добавки.

Поряд з водонепроникністю цементного каменю для ряду матеріалів на його основі, зокрема тампонажних рочинів, які використовуються у нафтогазовій галузі для герметизації свердловин, важливою властивістю є *газонепроникність* – здатність не пропускати гази під тиском.

Також як і водонепроникність газонепроникність збільшується з часом твердіння, зменшенням В/Ц. Вона залежить також від температури та наявності домішок.

До основних методів визначення газопроникності цементного каменю відноситься стаціонарний метод, що ґрунтується на законі Дарсі. Цей закон описує лінійну залежність швидкості фільтрації газу (або рідини) в пористому середовищі від градієнту тиску, яка прямо пропорційна коефіцієнту фільтрації та площі потоку.

При використанні закону Дарсі, через зразок пропускають газ (повітря, азот, гелій) з поетапним перепадом тиску та обчислюють коефіцієнт газопроникності, використовуючи формулу:

$$K_{\square} = \frac{Q \cdot \mu \cdot L}{\Delta P \cdot F}, \quad (3.74)$$

де K – коефіцієнт газопроникності; Q – об'ємна витрата газу; F – площа фільтрації; μ – в'язкість газового потоку; ΔP – перепад тиску; L – довжина пористого середовища.

В'язкість газового потоку вимірюють за допомогою віскозиметрів (ротаційних, капілярних, вібраційних), які визначають час проходження газу крізь калібровані елементи, зміну частоти коливань або обертового моменту.

Крім стаціонарного (дарсівського) методу, для визначення газопроникності цементного каменю і розчинів на його основі, застосовують нестаціонарний метод (метод падіння тиску), при якому фіксують зміну тиску в замкненій камері з часом, а також метод фільтрації газу під змінним тиском.

Контрольні питання:

1. Від яких основних чинників залежить ступінь проникності цементного каменю?
2. Для яких матеріалів застосовують метод постійного напору, а для яких — метод змінного напору при вимірюванні водонепроникності?

3. З якої величини тиску починають випробування на водонепроникність методом тиску і на яку величину підвищують тиск через кожні 8 годин?
4. Як характеризується водонепроникність згідно з Європейськими нормами (які параметри тиску та часу використовуються)?
5. Що роблять зі зразками після витримки під тиском?
6. Який показник визначають для оцінки об'єму води, що фільтрується крізь бетон під тиском за певний час?
7. Яким чином вимірюють кількість вологи, що проходить через зразок, якщо фільтрат у вигляді крапель відсутній протягом 96 годин?
8. За якою формулою визначають коефіцієнт фільтрації?
9. Яким значенням тиску води та коефіцієнта фільтрації відповідає марка водонепроникності W4?
10. У якому діапазоні значень коефіцієнта фільтрації цементний камінь вважається водонепроникним?
11. Які заходи застосовують для досягнення високої водонепроникності цементного каменю та бетонів (які добавки використовують)?
12. На якому фізичному законі ґрунтується стаціонарний метод визначення газопроникності цементного каменю?
13. Які методи, крім стаціонарного, використовуються для визначення газопроникності?

3.16 Стиранність і ударна в'язкість

Стиранність — це експлуатаційна властивість матеріалу, яка характеризує його здатність поступово втрачати поверхневі шари під дією механічних стираючих зусиль, що виникають у процесі експлуатації. Руйнування відбувається у вигляді зняття тонких шарів матеріалу внаслідок тертя, ударно-тертєвих навантажень або переміщення твердих частинок по поверхні.

Кількісно стиранисть оцінюють за втратою маси зразка, віднесеною до одиниці площі поверхні, що зазнає стирання, або за зменшенням товщини матеріалу після випробування.

Найбільш поширеним показником є масовий критерій стирання, який визначають за формулою:

$$C = \frac{m-m_1}{F}, \quad (3.75)$$

де m —маса зразка до проведення випробування, г;
 m_1 —маса зразка після завершення випробування, г;
 F — площа поверхні, що підлягала стиранню, см².

Отримане значення показника стирання характеризує інтенсивність руйнування матеріалу під дією абразивного навантаження: чим менше значення стираності, тим вища зносостійкість матеріалу.



Рис.3.56. Прилад для випробування матеріалів на стирання ИМ–2.

Показник стираності є одним із ключових під час проектування та вибору матеріалів для покриттів, що експлуатуються в умовах інтенсивного механічного впливу. Зокрема, стираність обов'язково враховують при застосуванні матеріалів у:

- дорожніх і аеродромних покриттях;
- тротуарах та пішохідних зонах;
- промислових підлогах;
- сходових маршах і майданчиках;
- покриттях громадських і транспортних споруд.

Матеріали з низькою стираністю характеризуються підвищеною довговічністю, кращим збереженням геометричних розмірів і декоративних властивостей у процесі експлуатації.

Визначення стираності будівельних матеріалів здійснюють відповідно до вимог ДСТУ Б В.2.7-212:2009 із використанням спеціалізованих випробувальних установок, конструкція та принцип роботи яких залежать від виду матеріалу, що досліджується.

Для оцінювання стираності природних і штучних кам'яних матеріалів застосовують установки типу «коло стирання», зокрема ЛКІ-2 або ЛКІ-3 (рис. 3.56). Дані установки забезпечують відтворення умов абразивного зношування шляхом контакту зразка з обертовим диском та абразивним матеріалом.

Підготовка зразків до випробування

Попередньо виготовлені зразки кубічної або циліндричної форми витримують не менше двох діб у приміщенні лабораторії для стабілізації вологості та температури. Після витримування зразки зважують з необхідною точністю та визначають площу поверхні, яка підлягатиме стиранню.

Перед початком випробування на стираючий диск установки (рис. 3.57) рівномірно наносять абразивний матеріал (пісок або шліфувальний порошок), що забезпечує однакові умови зношування для всіх зразків.

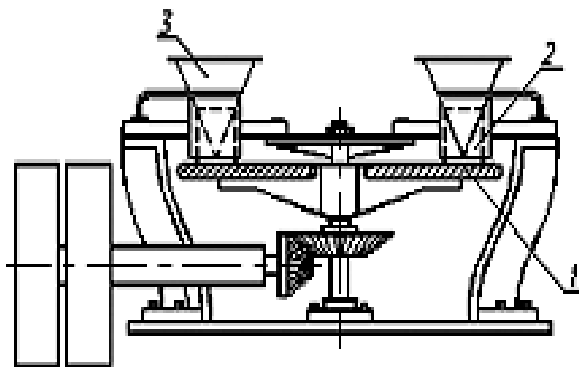


Рисунок 3.57. Прилад визначення стираності:
1 – чавунний диск; 2 – зразок матеріалу; 3 – воронка для абразивного матеріалу

Через певну кількість обертів прилад зупиняють, замінюють абразивний матеріал і знову включають привід кола. Ці операції повторюють певну кількість разів, що становить один цикл випробувань. Після кожного циклу зразки повертають на 90° щодо їх вертикальної осі. Після певної для кожного матеріалу нормованої кількості циклів зразки виймають, протирають сухою тканиною і зважують.

Після виконання заданої кількості обертів випробувальну установку зупиняють, відпрацьований абразивний матеріал замінюють новим і повторно вмикають привід кола стирання. Зазначені дії виконують багаторазово; сукупність таких операцій становить один цикл випробування. По завершенні кожного циклу зразки повертають на 90° навколо вертикальної осі, що забезпечує рівномірність зношування поверхні.

Після досягнення встановленої для конкретного матеріалу нормованої кількості циклів зразки вилучають з установки, ретельно очищають від залишків абразиву шляхом протирання сухою тканиною та зважують з необхідною точністю. Значення стираності матеріалу визначають за відповідною

розрахунковою формулою; допустима похибка результатів не повинна перевищувати $0,1 \text{ г/см}^2$.

На підставі отриманих експериментальних даних виконують аналіз результатів та формулюють висновок щодо зносостійкості досліджуваного матеріалу та доцільності його застосування в умовах абразивного впливу.

Ударна в'язкість. Опір матеріалів ударної дії характеризується ударною в'язкістю. Ударна в'язкість це здатність матеріалу поглинати енергію під час деформацій та руйнування. Під впливом ударного навантаження. Ударна в'язкість вимірюється роботою руйнування зразка, віднесеною до площі перерізу (Дж/м^2). Для цементного каменю, бетонів та розчинів вона залежить від водоцементного відношення, мікроструктури та пористості. Ударна в'язкість зростає при зменшенні об'єму капілярних пор, а також мікротріщин. Високі значення ударної міцності цементного каменю досягаються при підвищеному вмісті трикальцієвого силікату, обмеженому трикальцієвого алюмінату, а також помірних значеннях двухкальцієвого силікату і чотирикальцієвого алюмофериту. Позитивно впливають на ударну в'язкість активні мінеральні добавки, що зменшують пористість (мікрокремнезем, метакоаліти ін.), а також пластифікуючі добавки і особливо суперпластифікатори, що дозволяють зменшувати В/Ц, суттєво збільшує ударну в'язкість цементного каменю і матеріалу на його основі дисперсне армування сталевими, базальтовимим і поліпропіленовими волокнами.

Для випробовування матеріалів на удар застосовують копри – прилади, які вимірюють ударну в'язкість матеріалу, тобто роботу (енергію), яку він поглинає до руйнування. Висока в'язкість означає і високу стійкість до удару, тобто ударну міцність. Основними видами копрів, що застосовуються при випробовуванні на удар є маятникові і вертикальні копри.

Маятникові копри найбільш поширені (рис. 3.55). Вони створюють енергію удару за рахунок вільного падіння маятника з певної висоти. Вертикальні копри створюють удар вантажем, який вільно падає по вертикальних направляючих на зразок з надрізом. Маятникові копри поділяють залежно від номінальних

значень потенціальної енергії маятника, яка може змінюватися від 0,1 до 2500 Дж. Корпус копра складається з масивної чавунної плити із закріпленими на ній стійками. У втулках, що запресовані у верхній частині стійок, знаходяться підшипники осі маятника. Маятник копра складається з важкого молоту закріпленого на підвісці. Молот маятника має паз, у якому закріплений загартований ніж. На плиті також закріплені упори до яких кріпляться пристрої для установки зразків.



Рис. 3.58. Загальний вигляд маятникового копра МК-30А

Зразки виготовляють у вигляді призм довжиною 6 – 12см., шириною 1 – 1,5см. і висотою 0,5 – 1 см. Відстань між опорами 3 – 6 см. Після усталеного строку твердіння зразок поміщують на опори станини, а маятник ставлять у вихідне положення і дають йому вільно впасти.

Ударна міцність матеріалу при використанні як маятникових, так і вертикальних копрів розраховується за формулою:

$$W = \frac{E}{F}, \quad (3.76)$$

де E – енергія, витрачена на руйнування зразка;

F – площа поперечного перерізу зразка (при використанні маятникового копра в місті надрізу), см^2 .

Енергія удару при використанні маятникового копра розраховується за формулою:

$$E = m \cdot g \cdot (h_1 - h_2), \text{ Дж} \quad (3.77)$$

де m – маса маятника, кг ;

g – прискорення вільного падіння ($9,81 \text{ м/с}^2$);

h_1 – початкова висота підйому маятника, м ;

h_2 – висота підйому маятника після руйнування зразка, м .

У вертикальних копрах, з вільно падаючим вантажем ударне навантаження збуджується в результаті падіння з певної висоти вантажу під дією гравітаційних сил.

Для вертикальних копрів енергія удару розраховується за формулою:

$$E = mgh, \text{ Дж} \quad (3.78)$$

де m – маса вантажу, кг ;

g – прискорення вільного падіння ($9,81 \text{ м/с}^2$);

h – висота падіння вантажу, см .

Контрольні питання:

1. Що таке стираність будівельного матеріалу?
2. Якими способами кількісно оцінюють стираність матеріалів?
3. Які фізичні величини входять до формули визначення показника стираності та що вони характеризують?

4. Як пов'язане значення показника стираності зі зносостійкістю матеріалу?
5. У яких видах будівельних покриттів стираність є визначальним показником при виборі матеріалів?
6. Яким нормативним документом регламентується визначення стираності будівельних матеріалів та які установки при цьому застосовують?
7. Яка послідовність підготовки зразків і проведення випробування на стираність на установках типу «коло стирання»?
8. Що характеризує ударну в'язкість матеріалу і в яких одиницях вона вимірюється?
9. Який вплив на ударну в'язкість цементного каменю мають активні мінеральні добавки та суперпластифікатори?
10. Які два основні види копрів застосовуються для випробування матеріалів на удар і який з них є найбільш поширеним?
11. За якою формулою обчислюють питому роботу удару при випробуванні на маятниковому копрі?
12. Які розміри мають зразки-призми для випробування на маятниковому копрі (довжина, ширина, висота)?
13. Які основні методи (прямі та непрямі) використовують у лабораторіях для оцінки адгезійної здатності цементного каменю?

3.17 Адгезійна здатність

В лабораторній практиці основними методами, що застосовуються для оцінювання адгезійної здатності (міцності зчеплення) цементного каменю з поверхнею іншого матеріалу є метод відриву і метод зсуву. До непрямих методів відносять метод розколювання цементного прошарку між двома зразками.

Для застосування методу відриву застосовуються адгезиметри – прилади для кількісного та якісного вимірювання сили зчеплення цементних розчинів та інших будівельних сумішей. Їх поділяють на механічні, або цифрові адгезиметри для відриву/зсуву (типу Novotest АЦ-1, Elcometer 106/6) і адгезиметри надрізів (АН-1), що оцінюють якість зчеплення за стандартом, надрізаючи покриття до основи (рис. 3.56).

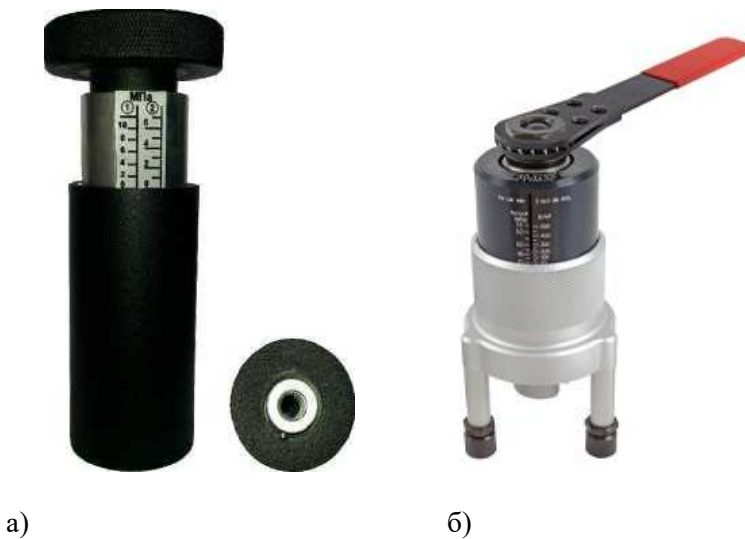


Рис. 3.59. Адгезиметр Elcometer 106/6 (а), адгезиметр Novotest АЦ-1 (б)

Адгезійна міцність, або міцність зчеплення для цементно-піщаних розчинів становить 0.2-0.4 МПа, штукатурних сумішей ≥ 0.3 МПа, самовирівнювальних сумішей 0.8-1.5 МПа, ремонтних сумішей 2.0 МПа і більше. На значення адгезійної міцності впливає стан основи, її жорсткість, вологість, водоцементне відношення, тип цементу наявність полімерних добавок (латекси, редисперговані порошки), температура та вологість твердіння. Адгезійна міцність збільшується при ґрунтуванні основи, її механічній обробці, використанні полімермодифікованих сумішей.

При використанні методу відриву на поверхню затверділого шару цементної суміші приклеюють металевий диск (пуансон). За допомогою адгезиметра диск відривають перпендикулярно до поверхні основи і фіксують максимальне зусилля відриву.

Розрахункова формула:

$$R_a = \frac{F}{A}, \quad (3.79)$$

де R_a – адгезійна міцність, МПа;

A – площа диску.

Стандартом ASTM C952 регламентована методика випробування міцності зчеплення мурувальних розчинів від цегли, або блоків. Різки розчину витримуються у стандартних умовах до досягнення визначеного віку (≥ 28 діб). Зразок закріплюється у випробувальній пристрої, щоб зусилля на відрив передавалось перпендикулярно поверхні шва і поступово збільшується розтягувальне навантаження до моменту руйнування зчеплення між розчином і каменем/цеглою.

Аналогічні принципи використовуються для випробування міцності зчеплення штукатурних розчинів з основою.

Для проведення випробувань на розчин наклеюють фіксуючі елементи – скоби, захвати, шайби, або патчи.

Міцність зчеплення розчинів з основою визначають також на макетах, які можуть тверднути:

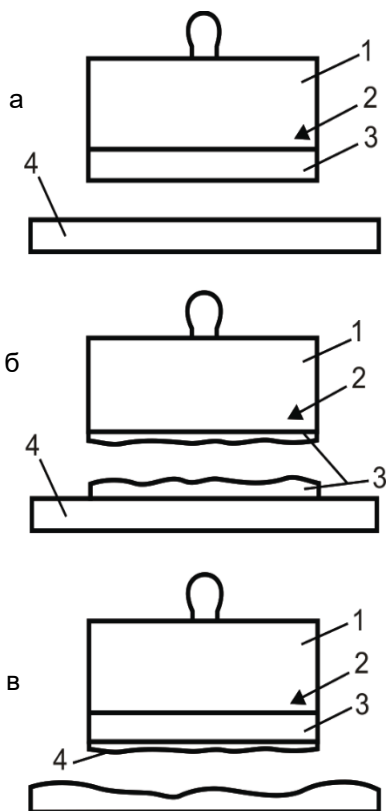


Рис. 3.60. Варіанти відриву зразка від основи:

- а) АТ-1 – адгезійний відрив на границі зразок-основа; б) АТ-2 – когезійний відрив по тілу зразка; в) АТ-3 – відрив по тілу основи; 1 – гиря; 2 – неметалевий відривач; 3 – плитка; 4 – основа.

50×50 мм. Зразки, які знаходяться на відстані не менше 15 мм один від одного привантажують гирею масою 2 кг.

1) в повітряно-сухих умовах 28 діб;

2) 14 діб в повітряно-сухих умовах і 14 діб в сушильній шафі з температурою 70°C;

3) 7 діб в повітряно-сухих умовах, 20 діб у водяній ванні при температурі води (20±2)°C з послідовним висушуванням, і додатковим зануренням через 7 год. після приклеювання металевих відривачів у воду на 24 год;

4) 7 діб в повітряно-сухих умовах, 21 добу у водяній ванні при температурі (20±2) °C з послідовним заморожуванням та відтаванням протягом контрольного числа циклів (заморожування 2 год при температурі мінус (15±3) °C, відтавання 2 год у водяній ванні при температурі 12...20 °C.

В якості основи макетів застосовують спеціально підготовлену плиту з бетону класу не нижче С 16/20 із водопоглинанням не більше 6% за масою, завтовшки не менше 40 мм. На бетонну плиту наклеюють не менше 5 зразків керамічної плитки (допускається також плитка з природного каменю) розміром

Після витримування макетів у відповідних умовах тверднення до поверхні плитки епоксидним клеєм приклеюють металеві відривачі-пластини розмірами 50×50 мм і товщиною не менше 10 мм.

Розчин випробовують на міцність зчеплення визначенням зусилля на відрив плитки від основи. Результатом випробувань є середнє значення адгезійної міцності в МПа (Н/мм²) з точністю до 0,1 Н/мм².

При випробуванні відзначають характер відриву зразків від основи. Можливі варіанти відриву (АТ-1, АТ-2, АТ-3) приведені на рис. 3.60.

При відриві зразків за варіантами АТ-2 або АТ-3 результати випробування слід вважати нижчими фактичного значення міцності зчеплення розчину з основою.

Адгезійну міцність розчинів визначають також методом зсуву, вимірюючи граничне напруження, за якого відбувається зміщення (зріз) елементів кладки по шву, який утворює розчин. Випробування виконують на макетах, які складаються з двох кам'яних елементів, з'єднаних шаром розчину. Товщина шва зазвичай 10±2 мм.

Макет встановлюють у випробувальну машину і прикладають навантаження паралельно до площини розчинного шва. Відношення максимального зусилля, за якого відбувається зсув до площі шва (контакту) характеризує міцність зчеплення.

Контрольні питання:

1. Які фактори впливають на значення адгезійної міцності цементно-піщаних та штукатурних розчинів?
2. За якою формулою розраховують адгезійну міцність при використанні методу відриву за допомогою адгезиметра?
3. Які вимоги до бетонної плити, що використовується як основа макетів для випробування міцності зчеплення розчинів (клас бетону, водопоглинання, товщина)?
4. Яку кількість зразків плитки розміром 50×50 мм наклеюють на бетонну плиту для виготовлення макету?

5. Які чотири режими твердіння макетів передбачені методикою випробувань на адгезійну міцність?
6. Які варіанти характеру відриву зразків від основи (АТ-1, АТ-2, АТ-3) виділяють при випробуваннях і які з них свідчать про те, що результат нижчий за фактичну міцність зчеплення?
7. У чому полягає сутність методу зсуву для визначення адгезійної міцності і як розраховується результат випробування?

3.18 Корозійна здатність

Корозійна стійкість характеризує здатність в'язучих матеріалів, розчинів і бетонів чинити опір хімічним агресивним впливом оточуючого середовища.

Середовище, в якому експлуатується матеріал з позиції його агресивності прийнято класифікувати на неагресивне (Н), слабо – (Сл), середньо – (Ср) і сильно агресивне (Си) (табл. 3.11).

Таблиця 3.11

Ступінь впливу агресивного середовища на бетон протягом 1 року

Показники корозії	Ступінь агресивності середовища			
	Н	Сл	Ср	Си
Зниження міцності %	немає	менше 5	5...20	більше 20
Зовнішні ознаки	-	Слабке поверхневе руйнування	Ушкодження кутів або волосяні тріщини	Яскраво виражене руйнування (розтріскування)

Агресивні середовища можуть бути газоповітряними, рідкими і твердими. За характером дії середовища розділяються на хімічно і біологічно активні.

Газоповітряні агресивні середовища характеризуються певною розчинністю газів у воді, температурою і вологістю. У залежності від концентрації основних агресивних газів їх поділяють на 4 групи – А, В, С і D (табл. 3.12).

Таблиця 3.12

Класифікація газоповітряних середовищ за групами агресивності

Газ	Нормативна концентрація газу, мг/м ³ у середовищі групи			
	А	В	С	Д
Діоксид вуглецю	До 2000	Від 2000	-	-
Сірчистий ангідрид	До 0,5	Від 0,5 до 10	Від 10 до 200	Від 200
Фтористий водень	До 0,05	Від 0,05 до 5	Від 5 до 10	Від 10
Сірководень	До 0,01	Від 0,01 до 5	Від 5 до 100	Від 100
Оксид азоту	До 0,1	Від 0,1 до 5	Від 5 до 25	Від 25
Хлор	До 0,1	Від 0,1 до 1	Від 1 до 5	Від 5
Хлористий водень	До 0,05	Від 0,05 до 5	Від 5 до 10	Від 10

Ступінь агресивного впливу газів залежить від відносної вологості середовища (рис. 8.16), що поділяють на три групи: сухе (вологість до 60%), нормальне (61...75%) і вологе (вище 75%).

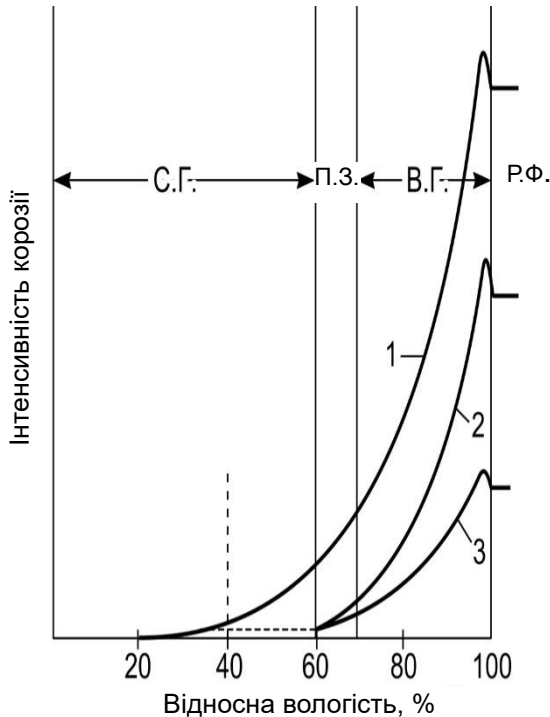


Рис. 3.61. Підвищення агресивності газів зі збільшенням їх вологості:

- С.Г. – зона сухих газів – агресивність зовсім слабка;
- П.З. – поріг зволоження, зазвичай 60...70%: при наявності гігроскопічного пилу може зміщуватись до 50 і навіть 40%;
- В.Г. – зона вологих газів: агресивність швидко зростає зі збільшенням вологості і залежить від природи газів;
- 1, 2, 3 – групи агресивності; Р.Ф. – рідка фаза

Тверді середовища у виді порошоків, аерозолів, пилу можуть здійснювати помітну, а іноді значну агресивну дію на цементний камінь при високій розчинності (більше 2 г/л) і гігроскопічності.

Пил різних матеріалів, осідаючи на конструкції, адсорбує пари і вологу, що додають йому агресивні властивості. В залежності від складу пилу у вологому середовищі утворюється кислий чи лужний розчин, що може бути більш агресивним, ніж розчин, отриманий при конденсації у вологому середовищі агресивних парів і газів.

Рідкими агресивними середовищами для цементного каменю, бетонів і розчинів можуть бути природні поверхневі і ґрунтові води, промислові і господарсько-побутові стічні води та інші рідкі продукти.

Для характеристики найбільш розповсюджених рідких середовищ, крім концентрації агресивних речовин враховуються температура, напір або швидкість руху на поверхні конструкцій. Ступінь агресивного впливу рідких середовищ (табл. 3.13) залежить від концентрації водневих іонів (рН), вмісту вільної вуглекислоти, магнезіальних солей, їдких лугів, сульфатів. До рідких агресивних середовищ, крім водних розчинів солей, кислот і лугів, відносяться масла, нафтопродукти, розчинники.

Таблиця 3.13

Агресивний вплив деяких рідких середовищ на цементний камінь

Середовище	Ступінь агресивного впливу		
	слабкий	середній	сильний
Розчини кислот, рН	>4	4...1	<1
Розчини їдких лугів, %	5...8	8...15	>15
Розчини амонійних солей, %	0,05...0,1	0,1...0,5	>0,5
Розчини сульфатів натрію, магнію та ін., %	0,2...0,5	0,5...1	>1
Розчини інших солей, %	1...2	2...3	>3

Види корозії бетону класифікують за назвою агресивних речовин (В.В. Кінд) і механізмом агресивного впливу середовища (В.М.Москвин). В другому випадку класифікація є більш загальною.

За класифікацією В.М. Москвіна до корозії I виду відносяться процеси, зв'язані з вилугуванням вапна (точніше $\text{Ca}(\text{OH})_2$) з цементного каменю і відповідно бетонів і розчинів, внаслідок його більшої розчинності у воді порівняно з іншими гідратами. Залежно від ступеню вилугування вапна зменшується міцність розчинів і бетонів (рис. 3.62) В даний час до корозії I виду відносять усі процеси, пов'язані з розчиненням у воді всіх речовин, що входять у цементний камінь.

Орієнтовно, за В.М. Москвіним, можна вважати, що кількість $\text{Ca}(\text{OH})_2$ у г/см^3 (q_b), що видаляється з одиниці об'єму бетону і розчину, можна прогнозувати за допомогою рівняння:

$$q_b = KЦ\alpha_b, \quad (3.80)$$

де Ц – вміст цементу кг/л ;

α_b – вміст CaO в цементі (для портландцементу в середньому

$\alpha_i=0,65$);

K – коефіцієнт вилугування.

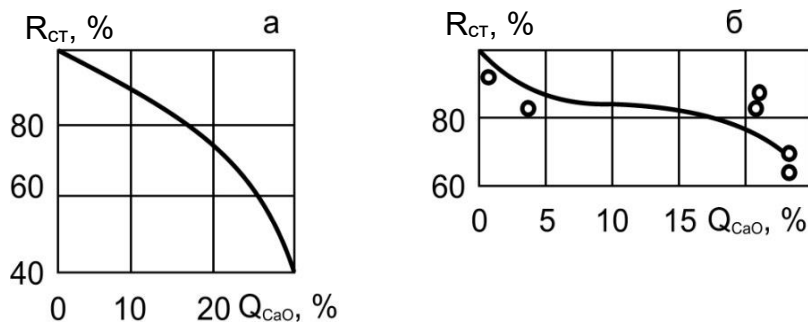


Рис. 3.62. Зниження міцності цементного розчину (а) і бетону (б) при вилугуванні вапна

Найважливішим напрямком підвищення корозійної стійкості бетону є зв'язування Ca(OH)_2 активними мінеральними добавками, введеними в цемент або безпосередньо в бетонні суміші (рис. 3.63).

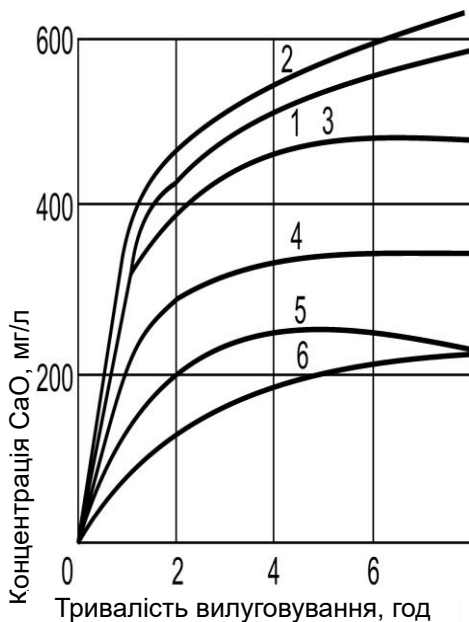


Рис. 3.63. Швидкість вилугування Ca(OH)_2 дистильованою водою із цементного каменю на різних цементах:
 1 – піщаний портландцемент; 2 – портландцемент;
 3 – гіпсошляковий цемент; 4 – пуцолановий цемент;
 5 – піщано-пуцолановий цемент; 6 – глиноземистий цемент

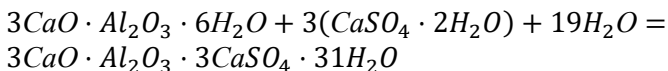
Корозія II виду зумовлена протіканням обмінних реакцій між продуктами гідратації цементу і кислотами чи солями. Найбільш характерними різновидами корозії II виду є *вуглекисла, кислотна і магнезійальна* корозія. В результаті впливу кислот утворюються солі кальцію, зазвичай добре розчинні у воді. Кислоти взаємодіють насамперед з гідроксидом кальцію, а потім

з гідросилікатами кальцію. Поряд з добре розчинними солями, що вимиваються з цементного каменю, при корозії цього виду можливе утворення маломіцних аморфних мас $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $\text{Al}(\text{OH})_3$ та ін.

Корозія III виду розвивається в цементному камені від внутрішніх напружень при нагромадженні в порах і капілярах малорозчинних солей. Це може бути як результатом кристалізації продуктів хімічних реакцій, так і процесу кристалізації при поглинанні солей з агресивних розчинів.

Найбільш розповсюдженою корозією цього виду є *сульфатна корозія*, що відбувається в цементному камені під впливом аніонів SO_4^{2-} , зв'язаних з катіонами Na^+ , Ca^{2+} і Mg^{2+} . У ґрунтових водах звичайний вміст SO_4^{2-} не перевищує 60 мг/л, у морський – може досягати 2500...2880 мг/л. Різновидами сульфатної корозії є сульфоалюмінатна і гіпсова корозія.

При *сульфоалюмінатній корозії* під дією сульфатних вод у цементному камені утворюється еtringіт:



Кристалізація еtringіту супроводжується збільшенням об'єму приблизно в 4,76 рази. Ця сіль утворюється при концентрації $\text{Ca}(\text{OH})_2$, що перевищує 0,46 г/л (у перерахуванні на CaO). При меншій концентрації $\text{Ca}(\text{OH})_2$ розкладаються високоосновні форми гідроалюмінату і еtringіт не утворюється. Активні (пуцоланові) добавки, хімічно зв'язуючи $\text{Ca}(\text{OH})_2$, сприяють у такий спосіб істотному збільшенню сульфатостійкості.

При вмісті у воді більш 1000 мг/л іонів SO_4^{2-} переважно розвивається *гіпсова корозія* унаслідок відкладення гіпсу в капілярах цементного каменю.

Відкладення солей у порах цементного каменю можливе і при їх кристалізації із сольових розчинів у результаті капілярного підсмоктування і випаровування води.

Із чисельних методів оцінки корозійної стійкості будівельних матеріалів одними із найбільш ефективних є методи, засновані на вивченні структурних змін зразків. Деструктивні корозійні процеси особливо проявляються на зміні міцнісних властивостей матеріалів та динамічного модуля пружності.

При дослідженні цементів отримав розповсюдження метод визначення корозійної стійкості, запропонований В.В. Кіндом. За цим методом знаходять коефіцієнт стійкості як відношення величини середньої границі міцності при згині зразків після 6 місяців витримки в агресивному розчині до величини аналогічної характеристики в питній воді.

Границя міцності при згині більш чутлива до порушень структури більшості матеріалів, ніж границя міцності при стиску. Корозійну стійкість цементу визначають з пресованих під тиском 10 МПа зразків-призм $1 \times 1 \times 3$ см розчину складу 1:3,5 при водоцементному співвідношенні 0,4-0,6, виготовлених із застосуванням річкового (морського) піску фракції 0,5-0,38 мм. Зразки після формування твердіють 1-2 доби у вологому середовищі, а потім 13-14 діб в питній воді, після чого їх переносять в агресивні розчини.

З кожного виду досліджуваного цементу виготовляють $12(n+2)$ призмочок: 12 для твердіння в кожному з n агресивних розчинів, 12 для твердіння в питній воді і 12 для випробувань після попереднього твердіння.

Для стійких цементів коефіцієнт стійкості в агресивному середовищі повинен бути не менше 0,8.

Корозійну стійкість цементів зазвичай перевіряють на зразках розчинів або бетонів стандартних розмірів). Кількість зразків повинна бути не менше 3. Показники, які рекомендують вибирати для оцінювання корозійної стійкості бетону наведені в табл. 3.14.

Рекомендована концентрація агресивних середовищ приведена в табл. 3.15.

В якості неагресивного середовища приймають питну воду. Співвідношення об'єму агресивного розчину в см^3 до 1 см^2 поверхні зразка приймається не менше 5:1. Тривалість випробувань вибирають рівною 1;3;6;12 міс. Концентрація

агресивного середовища не повинна змінюватись більш ніж на 5%, можливе відхилення температури $\pm 3^{\circ}\text{C}$. Результати випробувань оцінюють залежно від зміни обраних показників із врахуванням виду корозії.

Таблиця 3.14

Показники що визначаються при випробуваннях бетону на корозійну стійкість

Показники зразків	Основні показники агресивних середовищ					
	Жорст- кість, ммоль	показник pH	вугле-кислий газ CO ₂	агресивний іон		
				Mg ²⁺	NH ₄ ⁺	SO ₄ ²⁻
Зовнішній вигляд зразків	+	+	+	+	+	+
Маса, кг/м ³	+	+	+	+	+	+
Об'ємні зміни, %	-	(+)	-	(+)	-	+
Динамічний модуль, МПа (м·с ⁻¹)	+	+	+	+	+	+
Міцність при стиску, МПа	+	+	+	+	+	+
Міцність на розтяг при згині, МПа	+	+	+	+	+	+
Водонепроникність або коефіцієнт фільтрації	+	+	+	+	+	+
Загальна пористість, %, об'ємні	(+)	(+)	(+)	(+)	(+)	(+)
Вміст залежно від відстані від поверхні зразку, % маси цементу SO ₃	-	-	-	-	-	(+)
Mg ²⁺	-	-	--	(+)	-	-
Ca ²⁺	(+)	(+)	(+)	(+)	(+)	-
Глибина пошкодження, мм	+	+	+	+	(+)	-
Глибина нейтралізації бетону, мм	+	+	+	+	+	+

Примітка. Знак "+" вказує на обов'язковість визначення; знак "(+)" – визначати додатково; знак "-" – визначати не потрібно.

Таблиця 3.15

Рекомендована концентрація агресивних середовищ

Види корозії та показники агресивності	Одиниці виміру	Концентрація	
		основна	допустима
Кислотна	pH	3	4; 5
Вуглекисла, CO ₂	мг·л ⁻¹	80	40
Магnezіальна, Mg ²⁺	мг·л ⁻¹	10000	5000; 2000
Амонійна, NH ₄ ⁺	мг·л ⁻¹	2000	1000; 500
Сульфатна, SO ₄ ²⁻	мг·л ⁻¹	10000	34000; 3000; 1000

Примітка. При корозії вилуговування використовують дистильовану воду з подальшим кип'ятінням.

Випробування в розчинах кислот триває 6 місяців. На протязі випробувань підтримується задана концентрація кислоти методом кислотно-основного титрування.

Масу цементного каменю (г/см³) в перерахунку на CaO(P_{CaO}), яка прореагувала з кислотою розраховують за формулою:

$$P_{CaO} = \frac{(q_1 - q_2)M \cdot K_{екв(CaO)} \cdot 0,05608Q}{Sq_3}, \quad (3.81)$$

де q_1 – об'єм стандартного розчину з відомої концентрацією, що пішов на титрування вихідного розчину кислоти до випробувань, см³; q_2 – об'єм стандартного розчину з відомої концентрацією, що пішов на титрування розчину після взаємодії з бетоном, см³; q_3 – об'єм розчину кислоти, що була відібрана для титрування, см³; S – площа робочої поверхні зразків, яка приймала участь у взаємодії з кислотою; Q – об'єм розчину кислоти, що приймала участь у взаємодії з бетоном в кожний проміжок часу між окремими відборами проб, см³; M – молярність розчину; $K_{екв(CaO)} = 1/2$; 0,05608 – молярна маса CaO,

яка відповідає 1 см³ розчину кислоти з концентрацією 1 моль/дм³.

Загальна кількість СаО, що вступила в хімічну реакцію з кислотою ΣP_{CaO} :

$$\Sigma P_{CaO} = P_{1CaO} + P_{2CaO} + P_{3CaO} + \dots P_{nCaO}. \quad (3.82)$$

Розраховують глибину корозійного руйнування бетону:

$$\Gamma_p = \frac{\Sigma P_{CaO}}{Ц\beta}, \quad (3.83)$$

де $Ц$ – маса цементу в 1 см³ зразка, г/см³; β – вміст СаО в цементі за результатами хімічного аналізу.

За результатами випробувань будують графік у координатах $\sqrt{\tau}$ - Γ_p (τ – час, від початку випробувань, діб). По прямолінійній ділянці графіку визначають константу корозійного процесу K , см/діб^{1/2} як тангенс кута нахилу прямої до осі абсцис на графіку.

Глибину корозійного руйнування бетону Γ_p в проектні строки служби бетону τ розраховують за формулою:

$$\Gamma_p = \alpha + K\sqrt{\tau}, \quad (3.84)$$

де α – стала величина, яка враховує вплив процесів, що протікають в початковий період випробувань, її визначають за графіком $\sqrt{\tau}$ - Γ_p по точці перетину прямої з віссю ординат.

Сульфатостійкість цементу також визначається на стандартних зразках цементу після тривалого перебування в сульфатному середовищі, наприклад, сульфату натрія. Спочатку зразки-призми 40х40х160мм твердіють в умовах нормальної вологості 24 години. Після заданого терміну твердіння зразки поділяють на дві групи. Контрольну занурюють в дистильовану або звичайну питну воду, а досліджувану в розчин сульфату натрію певної концентрації (5% або 3000мг/дм³ SO₄²⁻), через певні проміжки часу – 1, 3, 6, 12 місяців замірюється відносна зміна довжини зразків витриманих в сульфатному розчині.

Цемент вважається сульфатостійким, якщо відносна зміна довжини зразків не перевищує (0,1% або 1%) залежно від конкретного стандарту.

Поряд зі зміною довжини зразків розраховується коефіцієнт сульфатостійкості по міцності K_c за формулою:

$$K_c = \frac{R_{azp}}{R_k}, \quad (3.85)$$

де R_{azp} і R_k – відповідно міцність цементу на стиск в агресивному середовищі і питній воді після повного терміну витримки (наприклад 6 або 12 міс.).

Мінімально допустиме значення коефіцієнта сульфатостійкості не повинне бути менше 0,9.

Прискорені методи визначення сульфатостійкості цементу передбачають інтенсифікацію впливу агресивного середовища, наприклад, використанням концентрованих розчинів сульфатів, підвищенням температури, циклічним зволоженням-висушуванням, застосуванням вакууму або тиску.

Контрольні питання:

1. Як класифікують агресивні середовища за ступенем їхнього впливу на бетон?
2. Які нормативні концентрації основних агресивних газів характерні для середовищ групи А?
3. Яким чином ступінь агресивного впливу газів залежить від відносної вологості повітря (як поділяють середовища за вологістю)?
4. Як впливає на агресивність пилу його гігроскопічність та здатність адсорбувати вологу?
5. Які параметри, крім хімічного складу, враховуються при характеристиці агресивності рідких середовищ?
6. Яка концентрація водневих іонів (рН) відповідає сильному ступеню агресивного впливу розчинів кислот?
7. У чому полягає сутність корозії І виду за класифікацією В.М. Москвіна?
8. Який основний метод підвищення стійкості бетону до корозії І виду (вилуговування)?

9. Які види корозії відносяться до II виду і які продукти реакції при цьому утворюються?
10. Чим обумовлена корозія III виду і який її найбільш поширений різновид?
11. Яка хімічна сполука утворюється при сульфатомінеральній корозії і як змінюється при цьому об'єм твердої фази?
12. Яка концентрація сульфат-іонів у воді призводить до переважного розвитку гіпсової корозії?
13. Як визначається коефіцієнт стійкості цементу за методом В.В. Кінда?
14. За якою формулою розраховують глибину корозійного руйнування бетону при дії кислот?
15. Які критерії (зміна довжини та коефіцієнт стійкості за міцністю) використовуються для оцінки сульфатостійкості цементу?

3.19 Активність мінеральних добавок

Активністю мінеральних добавок до в'язучих речовин називають здатність хімічно зв'язувати ними гідроксид кальцію (*пуцоланова активність*). До активних мінеральних (гідравлічних) добавок відноситься велика група гірських порід осадового (діатоміти, трепели, опал та ін.) і вулканічного (попели, пемзи, туфи, траси та ін.) походження, а також штучні матеріали переважно техногенного походження (шлаки, золи, випалені глинисті матеріали, білітовий шлам, бетонний брукхт та ін.). Всі вони містять кислотні оксиди, здатні взаємодіяти з $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Методи визначення активності мінеральних добавок можна розділити на прямі і непрямі (посередні).

Прямі методи визначення пуцоланової активності полягають у визначенні кількості поглиненого даним матеріалом $\text{Ca}(\text{OH})_2$ з вапняного розчину при температурі $20 \pm 5^\circ\text{C}$, витриманого 28 діб. Пройдену через сито №0,085 наважку в 2 г переносять у висушений градуйований циліндр (ємністю 100 мл) з притертим корком. В циліндр наливають 100 мл насиченого розчину вапна. Циліндр збовтують раз на добу і раз на дві доби

титрують після додавання 2-3 крапель метилоранжу розчином соляної кислоти. Для отримання розчину розводять 4 мл соляної кислоти з густиною $1,19 \text{ г/см}^3$ у 1 л дистильованої води. Сумарна кількість поглиненого СаО в мг на 1 г досліджуваного матеріалу, що визначено під час проведених дослідів, характеризує його пуцоланову активність.

Метод Фреттіні також передбачає визначення здатності добавок зв'язувати гідроксид кальцію. Суміш портландцементу, мінеральної добавки і води витримують при температурі 40°C 8 або 15 діб.

Методи Чапеля відрізняється від традиційного тим, що є прискореним. Наважка досліджуваного матеріалу змішується з невеликою кількістю СаО або Са(ОН)₂ і води, нагрівається і перемішується на протязі 16 годин при постійній температурі (85°C). Кількість зв'язаного під час реакції СаО визначається комплексонометричним методом.

При *автоклавному методі* визначення пуцоланової активності суміш цементу з добавкою твердіє при температурі $170 - 180^\circ\text{C}$ і тиску насиченої пари 0,8 – 1,0 МПа кілька годин, результат також оцінюють по зменшенню кількості вільного Са(ОН)₂.

До прискорених методів визначення активності мінеральних добавок відносять також: *метод електропровідності* – за зміною електропровідності матеріалу в результаті взаємодії з Са(ОН)₂, а також зміною іонного складу;

Калориметричний метод – за зміною тепловиділення цементних паст (збільшення тепла, що виділяється на більш пізніх стадіях гідратації);

Термографічний метод – за оцінкою зниження маси Са(ОН)₂ в результаті хімічної реакції з досліджуваним матеріалом;

Рентгенофазовий аналіз – за зменшенням, або зникненням піку Са(ОН)₂ в результаті реакції;

Метод визначення активного кремнезему/глинозему – за розчинністю в лугах (за збільшенням кількості SiO₂ або Al₂O₃, що переходять в лужний розчин);

Мікроструктурні методи – за зміною мікроструктури, утворенням С – S – Н, ущільненням, зменшенням пористості;

Методи визначення міцності цементних зразків з добавкою і без неї;

Методи визначення порометрії (пуцоланові добавки ущільнюють структуру і знижують пористість).

Пуцоланова активність мінеральних добавок залежить від їх хімічного складу і головним чином вмісту реакційно здатного кремнезему, питомої поверхні, умов твердіння. Найбільш високі значення пуцоланової активності характерні для метакеоліну і мікрокремнезему. При визначенні активності методом поглинання вапна вона становить для метакеоліну більше 1000 мг СаО/г, мікрокремнезему – 400 мг СаО/г. Слід зазначити, що метод поглинання вапна мінеральною добавкою не можна вважати достатнім для оцінювання їхньої якості. Важливим методом порівняльної оцінки мінеральних добавок є їх вплив на міцність портландцементу при нормальних умовах, або при тепловологісній обробці.

Визначення активності гранульованих доменних шлаків

Глинозем, що міститься в скловидній фазі шлаку, здатний хімічно взаємодіяти з сульфатом кальцію і зокрема гіпсом. Цей процес лежить в основі твердіння сульфатно-шлакових цементів. Активність шлаків впливає також на міцність шлакопортландцементу.

Для визначення активності шлаку його висушують і подрібнюють до проходження через сито 009. До суміші 20 г шлакового порошку і 2 г СаО додають 400 мл гіпсового розчину з концентрацією 1,5-1,6 г сульфату кальцію на 1 л і кип'ятять 2 год. У відібраному після кип'ятіння розчині концентрацію сульфату кальцію визначають об'ємним методом, що заснований на взаємодії солянокислого бензидина з іонами SO_4^{2-} . Сульфат бензидину, що утворюється в результаті цієї реакції, піддається гідролізу з виділенням сірчаної кислоти, кількість якої дозволяє розрахувати вміст сульфату кальцію.

Запропоновано прискорений метод визначення активності гранульованих доменних шлаків, який полягає в оцінюванні

міцності шлакопортландцементу на основі досліджуваного шлаку і клінкеру. Шлакопортландцемент подрібнюється до тонкості помелу 3000 см²/г і 5000 см²/г. Зразки отриманих цементів пропарюють 4 години у закритих формах при температурі 80-90°C. Через 8-10 год після охолодження визначають міцність шлакопортландцементу. Приймають, що при питомій поверхні 3000 см²/г міцність пропарених зразків відповідає 7 добовій міцності, а 5000 см²/г – 28 добовій міцності і роблять висновок про активність шлаків.

Контрольні питання:

1. Що називають активністю (пуцолановою активністю) мінеральних добавок?
2. Які групи матеріалів відносяться до активних мінеральних добавок?
3. У чому полягає прямий метод визначення пуцоланової активності?
4. Чим відрізняється метод Чапеля від традиційного прямого методу?
5. Які параметри температури та тиску застосовуються при автоклавному методі визначення пуцоланової активності?
6. На чому базуються калориметричний та термографічний методи визначення активності добавок?
7. Які мінеральні добавки мають найвищі показники пуцоланової активності?
8. Чому метод поглинання вапна не вважається достатнім для повної оцінки якості мінеральної добавки?
9. Взаємодія яких хімічних компонентів лежить в основі твердіння сульфатно-шлакових цементів?
10. Як визначають активність шлаку методом кип'ятіння?
11. Яка кореляція між питомою поверхнею і строками твердіння прийнята у прискореному методі оцінки активності шлаків за міцністю?

4. Методи фізико-хімічних досліджень в'язучих речовин і матеріалів на їх основі

Методи фізико-хімічних досліджень в'язучих речовин застосовують для визначення їх хімічно-мінералогічного і фазового складу, структури і процесів гідратації та структуроутворення в умовах дії різних фізичних та хімічних факторів. Вони включають термічні методи, рентгенівський аналіз, оптичну та електронну мікроскопію, електроскопію.

4.1. Термічні методи аналізу

Термічні методи аналізу включають термогравіметричний аналіз (ТГА), який реєструє зміни маси зразка при його нагріванні і диференціально-термічний аналіз (ДТА) для фіксації фазових перетворень. Комплексний метод дослідження хімічних та фізико-хімічних процесів, складу і властивостей речовин в умовах програмованої зміни температури називають *дериватографією*, які здійснюють на спеціальних приладах – дериватографах (рис.4.1.).



Рис. 4.1. Дериватограф Q-1500

В дериватографії, дія якої заснована на поєднанні ДТА і ТГА тримач з досліджуваною речовиною розміщують на термопарі, яка вільно підвішена на коромислі вагів. Така конструкція дозволяє записувати відразу 4 залежності: різницю температур досліджуваного зразка і еталону, які не зазнає перетворень від часу (крива ДТА), зміни маси від температури (термогравіметрична крива ТГ), швидкості зміни маси (диференціальна термогравіметрична крива ДТГ) і температури від часу (ТА) (рис.4.2).

При т.зв. *простому термічному аналізі* ТА, задача полягає у встановленні залежності зміни температури матеріалу від часу його нагрівання. 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 температуру вимірюють за допомогою потенціометра 6 або іншого приладу для вимірювання термо-ЕРС термопари, наприклад, мілівольтметра, гальванометра тощо (рис. 4.2).

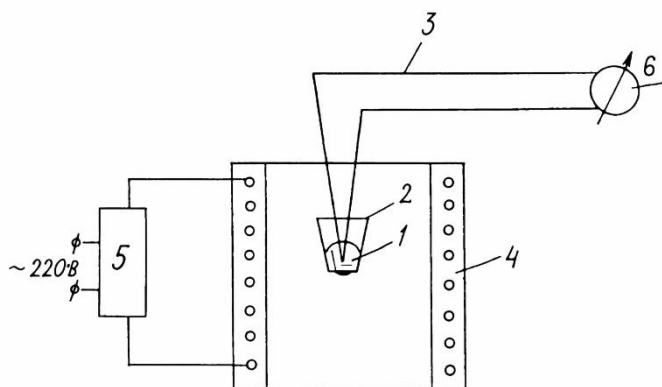


Рис. 4.2. Принципова схема установки для проведення ТА

Результати досліджень зображають у вигляді графічної залежності.

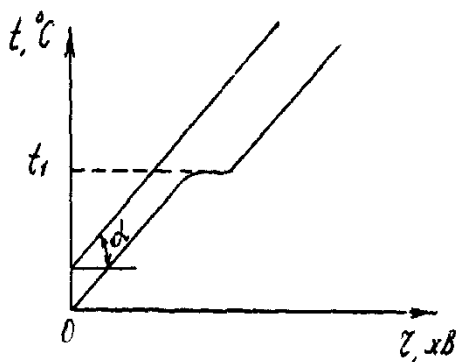


Рис. 4.3. Термограма ТА

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. 4.3).

У випадку протікання фізичних або хімічних процесів, які супроводжуються виділенням або поглинанням теплоти, прямолінійний хід кривої порушується (вона відхиляється вгору або донизу), а по закінченню перетворень в зразку крива знову виходить на пряму лінію.

Виразність такого відхилення від лінійної залежності $t=f(\tau)$ залежить від величини теплових ефектів і у випадку малих значень цей метод реєстрації може виявитись нечутливим.

Похідна кривої зміни маси ТГ називається *диференціальною термогравіметриєю* (ДТГ). Крива ДТГ реєструє зміну маси речовини в залежності від часу або температури, тобто виражає швидкість зміни маси (швидкість протікання реакції).

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. 4.4 зображено схему сполучення термопар між собою та з вимірювальним приладом.

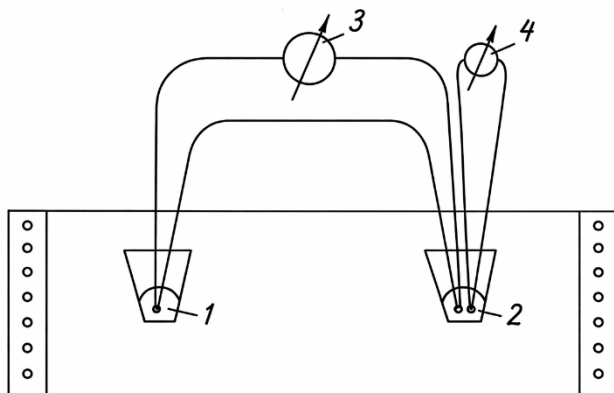


Рис. 4.4. Принципова схема установки для проведення ДТА.

1 - досліджуваний зразок; 2 – зразок еталону; 3 і 4 – реєструючі прилади.

Коли 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 еталонном 2 приводить до виникнення у відповідних термопарах рівновеликих ЕРС і реєструючий прилад 3 робить відповідний запис. У термограмах (рис. 4.5.) 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.

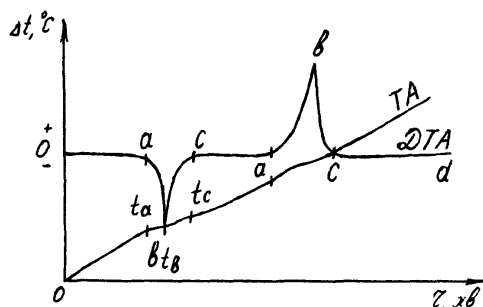


Рис. 4.5. Термограма ДТА

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, чи 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 *в* - мінімуму або максимуму піка та початку процесу в точці *а*.

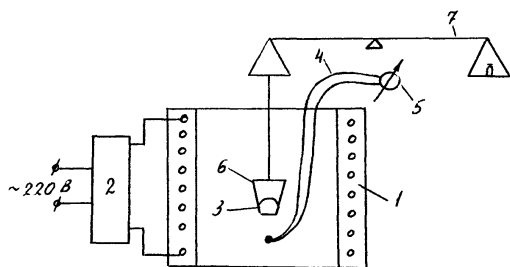


Рис. 4.6. Принципова схема установки для проведення ТГ

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.

Метод неперервної реєстрації зміни маси речовини називається термогравіметричним аналізом (ТГ). При нагріванні досліджуваної речовини 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. 4.6 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 підвішено 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.

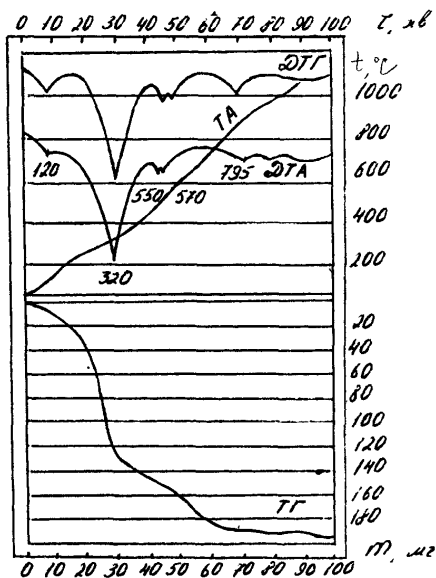


Рис. 4.7. Термограми з записом ТА, ДТА, ТГ і ДТГ

Визначення похідної кривої зміни маси ТГ (рис. 4.7.) називається диференціальною термогравіметриєю (ДТГ). Отримана крива в більшості подібна на криву ДТА. Крива ДТГ реєструє зміну маси речовини в залежності від часу або температури, тобто виражає швидкість зміни маси (швидкість протікання реакції).

Термічні методи аналізу в дослідженнях в'язучих матеріалів дають змогу оцінити фазовий склад як самих в'язучих, так і продуктів їх твердіння, можливі хімічні перетворення. На рис. 4.8. приведені термограми будівельного гіпсу і мінералів в'язучих речовин.

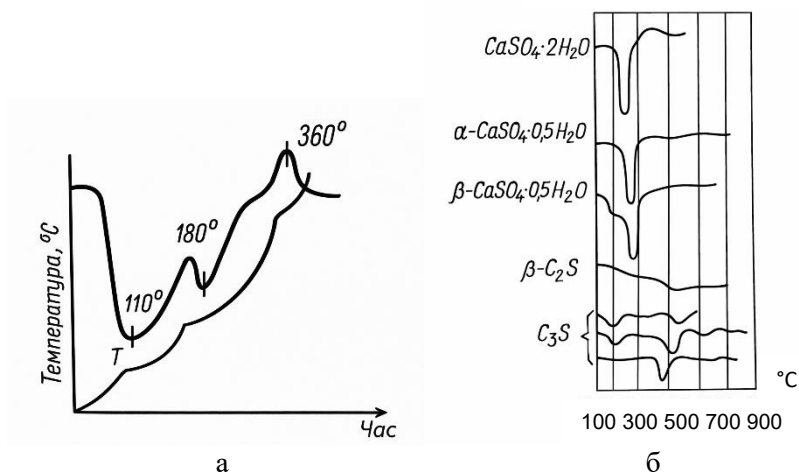


Рис. 4.8. Термограма гіпсу (а); термограма мінералів гіпсових і цементних в'язучих речовин (б).

Термограми розшифровують із застосуванням відомих даних по температурах перетворень мінералів і речовин, що входять до їх складу.

Контрольні питання:

1. З якою метою застосовують фізико-хімічні методи досліджень в'язучих речовин?
2. У чому полягає суть термічних методів аналізу та які основні різновиди термічного аналізу використовують при дослідженні в'язучих матеріалів?
3. Що таке дериватографія і які чотири залежності реєструються під час дослідження зразка на дериватографі?
4. Як змінюється форма кривої термічного аналізу (ТА) при відсутності та при наявності фізико-хімічних перетворень у речовині?

5. У чому полягає принцип диференціально-термічного аналізу (ДТА)?
6. Які процеси супроводжуються ендотермічними та екзотермічними ефектами і як вони відображаються на кривій ДТА?
7. Яку інформацію можна отримати за допомогою термогравіметричного аналізу (ТГ) та диференціальної термогравіметрії (ДТГ)?

4.2. Рентгенографічний метод аналізу

Проходження рентгенівського випромінювання крізь кристалічні речовини супроводжується відхиленням його від початкового напрямку. Це явище називається дифракцією. На використанні явища дифракції рентгенівських променів крізь кристалічні речовини базуються рентгенографічні методи аналізу.

Вони використовуються для вивчення структури, складу і властивостей різних матеріалів в тому числі і в'язучих. Методи є об'єктивні, універсальні, їх характеризує швидкість, точність і можливість вирішувати різноманітні задачі недоступні для інших методів досліджень.

За допомогою рентгенографічного аналізу, який виконують з допомогою рентгенівських дифрактометрів (рис.4.9), досліджують: якісний і кількісний мінералогічний і фазовий склад матеріалів (*рентгенфазовий аналіз*), тонку структуру кристалічних речовин - форму, розмір і тип елементарної комірки, симетрію кристалів, координати атомів у просторі (*рентгеноструктурний аналіз*), ступінь досконалості кристалів і наявність в них зональних напружень, розмір мозаїчних блоків в монокристалах, тип твердих розчинів, ступінь їх упорядкованості і границі розчинення, розмір і орієнтацію частинок в дисперсних системах.



Рис. 4.9. Рентгенівський дифрактометр

Конструкція рентгенівських дифрактометрів включає джерело випромінювання – рентгенівську трубку, генераторний пристрій (висока напруга), гоніометр (точне позиціонування зразка та детектора), система фокусування та детектори (лічильники що регулюють інтенсивність дифракцій).

Задача *якісного рентгенфазового аналізу (ЯРА)* полягає 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.

Суть ЯРА зводиться до співставлення експериментально визначених значень міжплощинних відстаней d/n (d – відстань між площинами, n – порядок відбивання променів, ціле число 1, 2, 3...) і відносних інтенсивностей ліній I/I_0 із еталонними рентгенограмами. Якщо на одержаній при досліджуванні зразка рентгенограмі присутні дифракційні максимуми із значеннями d/n і I/I_0 , характерними для визначаємої сполуки, то це означає, що вона присутня в досліджуваному матеріалі. Аналіз значно полегшується, коли відомо наближений хімічний або мінералогічний склад речовини.

Ідентифікація невідомих фаз після одержання рентгенограми починається із знаходження кутів θ , а далі відповідних їм величин міжплощинних відстаней d/n , а також відносних інтенсивностей ліній I/I_0 .

Реєстрація інтенсивності рентгенівських променів може виконуватись за допомогою фотоплівки, або іонізаційним методом. Останній дозволяє отримати більш точну кількісну характеристику рентгенівських рефлексів і суттєво скоротити тривалість аналізу. Рентгенівські промені при цьому способі фіксуються лічильником Гейгера-Мюллера і за допомогою потенціометра отримують дифракційну картину. Інтенсивність визначають висотою піків. Матеріал, що аналізується, подрібнюється до повного проходження через сито №006 (10000 отв./см²), формують з отриманого порошку зразок діаметром 0,5 – 0,7 мм і поміщають його в камеру рентгенівської установки, центрують і закріплюють. Кристали кожної хімічної сполуки дають специфічну рентгенограму з характерними для нього міжплощинними відстанями. Перелік рентгенографічних характеристик різних мінералів є у відповідних довідниках.

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.

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%.

Розглянемо приклад ЯРА цементної сировинної суміші. Зйомка проводилась на дифрактометрії типу ДРОН-1,5. Одержана рентгенограма приведена на рис. 4.10, а в табл. 4.1 приведені необхідні дані розшифровки рентгенограми тобто визначення кутів θ , значень міжплощинних відстаней d/n і відносних інтенсивностей ліній I/I_0 за столальною шкалою.

Найбільш інтенсивним на рентгенограмі є пік із $d/n = 3,04\text{\AA}$. Відбираємо еталонні рентгенограми мінералів, які зустрічаються в цементних сировинних сумішах із максимальною інтенсивністю лінії із вказаним значенням $d/n = 3,04\text{\AA}$ (враховуючи можливе розходження в значеннях величини d/n в межах $\pm 1\%$). До таких мінералів, зокрема, відноситься CaCO_3 із найбільш інтенсивною лінією $d/n = 3,035\text{\AA}$.

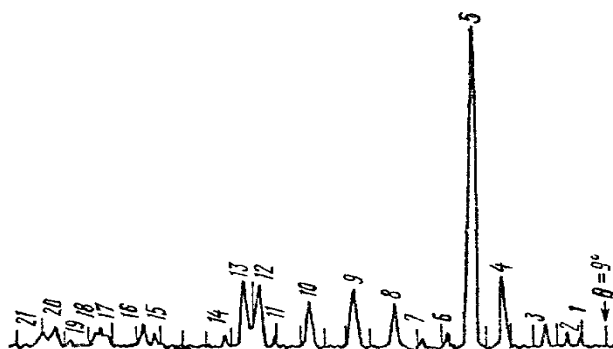


Рис. 4.10. Рентгенограма цементної сировинної суміші: цифри відповідають відповідним номерам ліній (табл. 4.1)

Таблиця 4.1

Розшифровка рентгенограми (рис. 4.10)

№ ліній	Кут, θ	$\frac{d}{n}$, Å	$\frac{I}{I_0}$	Фаза що ідентифікується (в дужках – інтенсивності на еталонних рентгенограмах)		
1	10°00'	4,44	1			Галуазит
2	10°27'	4,25	3		Кварц	
3	10°33'	3,85	10	Кальцит		
4	13°10'	3,35	20		Кварц	
5	14°42'	3,04	100	Кальцит		
6	15°45'	2,84	2	Кальцит		
7	16°42'	2,68	1			Галуазит
8	18°00'	2,49	12	Кальцит		
9	19°48'	2,28	18	Кальцит	Кварц	
10	21°39'	2,09	14	Кальцит		
11	23°00'	1,97	1		Кварц	
12	23°51'	1,93	18	Кальцит		Галуазит
13	24°18'	1,87	18	Кальцит		
14	25°09'	1,81	2		Кварц	
15	28°27'	1,62	3	Кальцит		
16	28°48'	1,60	5,5	Кальцит		
17	30°30'	1,52	5	Кальцит		
18	30°45'	1,51	4,5			Галуазит
19	31°42'	1,47	1		Кварц	
20	32°25'	1,44	5	Кальцит		
21	32°54'	1,42	4	Кальцит		

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 $d/n = 3,35\text{\AA}$, 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 галузиту.

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.

При *кількісному рентгенографічному аналізі* виходять з пропорційності інтенсивності ліній на рентгенограмі кількості відповідної фази в матеріалі. Найбільш точним і широко застосованим є метод внутрішнього стандарту, при якому до досліджуваного матеріалу додають певну кількість еталонної речовини. Отримують серію сумішей з різним вмістом еталону і фази, яка визначається. На рентгенограмах відповідних сумішей визначають інтенсивність аналітичних ліній еталону і даної речовини. За отриманими даними будують градуирований графік в координатах кількість матеріалу в % - відношення інтенсивностей.

За допомогою рентгенівського методу можна проводити дослідження при високих і низьких температурах, а також під тиском.

Застосовують також мікрорентгенографію, що дозволяє встановити розподіл кристалічних фаз, наявність в зразках різних пор і включень. Рентгеноспектроскопія дозволяє по спектру рентгенівських променів визначити хімічний склад досліджуваних матеріалів.

4.3. Оптична мікроскопія

В технології в'язучих речовин оптичний мікроскопічний аналіз застосовують для дослідження складу і структури матеріалів, а також різних процесів. Найбільш його застосовують для дослідження форми і розмірів кристалів сировинних матеріалів, продуктів їх випалу і гідратації в'язучих речовин, процесів росту кристалів і їх руйнування, ідентифікації мінералів, фазових перетворень у речовинах, процесів дифузії. За допомогою оптичного мікроскопа визначають форму і розміри мікрровключень, тріщин і пор, розмір зерен, їх взаємне розташування, мікротвердість кристалів. Користуючись оптичною мікроскопією можна встановити причини порушення технологічного процесу виробництва і зміни якості продукції, наприклад, встановити недовипал клінкеру, дисперсність цементу, рівномірність його перемішування з добавками, пористість та ін.

Розроблено методи, які дозволяють за допомогою оптичної мікроскопії проводити дослідження при низьких і високих температурах, в ультрафіолетовому та інфрачервоному випромінюванні, при впливі ультразвуку та ін.



Рис. 4.11. Оптичний мікроскоп

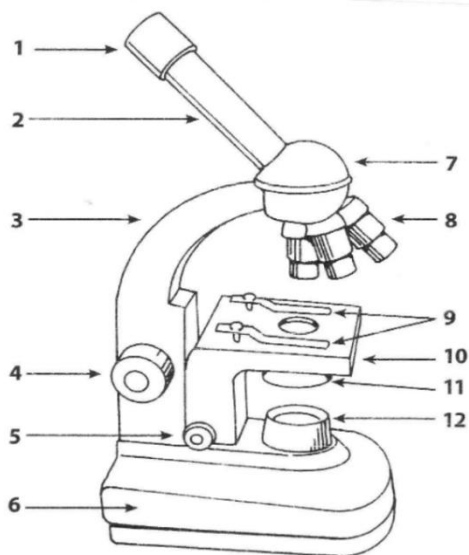


Рис. 4.12. Схема мікроскопу.

1 - окуляр, 2 - тубус. 3 - штатив. 4 - гвинт грубого налаштування фокуса. 5 - гвинт тонкого регулювання. 6 - підставка. 7 - насадка. 8 - об'єктив. 9 - затиск. 10 - предметний столик. 11 - конденсор з діафрагмою. 12 - освітлювач.

Мікроскоп (рис.4.11, 4.12.) включає об'єктив, розташований на револьверній голівці, окуляр, а також може включати призмовий блок. Механічна система складається з тубуса, штатива, предметного столика, механізмів фокусування, револьверної голівки.

Залежно від конструктивних особливостей мікроскоп, фокусування може здійснюватися переміщенням предметного столика у вертикальній площині, або тубуса мікроскопа з його оптичним блоком також у вертикальній площині. На предметному столику розміщується досліджуваний об'єкт. Столики бувають нерухомі, рухомі, координатні та інші. На револьверній голівці розташований об'єктив, який дозволяє забезпечити необхідне збільшення. В тубус мікроскопа вставляється окуляр.

Освітлювальна система мікроскопа складається з джерела світла, конденсора та діаграми.

Максимальне збільшення оптичного мікроскопа зазвичай становить 1000-1500 разів. Це обмеження обумовлено довжиною хвилі світла та оптичними законами.

Використання того або іншого типу конденсора (світлопольні, темнопольні та ін.) залежить від вибору необхідного методу спостереження.

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).

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.

Метод світлого поля у прохідному світлі використовується при дослідженні прозорих препаратів із включеними до них абсорбуючими (поглинаючими світло) частинками, наприклад, тонкі шліфи мінералів.

Дослідження матеріалів у прохідному світлі проводять на прозорих шліфах і на порошках з імерсійними рідинами. Визначають форму і зафарбування кристалів, плеохроїзм (багатоколірність), спайність, подвійне промінезаломлення, оптичне напруження у кристалах та ін.

Цементні мінерали мають характерну форму: біліт округлу, аліт утворює шестикутні пластини і прямокутні пластини. Кристали аліта зазвичай безбарвні. Для більшості кристалічних

речовин характерне певне забарвлення. Забарвлення аліта залежить від того, які сполуки в ньому розчинені. Якщо в кристалах беліта розчинені оксиди заліза або титану, він має бурувате забарвлення, якщо оксиди хрому – зеленувате. На забарвлення алюмоферитів впливає вміст оксидів заліза і алюмінія. Вони мають зеленувато-буре забарвлення, яке при більшому вмісті оксидів заліза темніє, алюмінія – світліє.

Для анізотропних кристалів, тобто таких, чиї фізичні властивості змінюються залежно від напрямку через асиметричну структуру, наприклад, для алюмоферитів характерним є плеохроїзм, тобто здатність змінювати забарвлення.

Для різних мінералів характерна різна спайність – здатність розщеплюватись по певних площинах.

Метод світлого поля у відбитому світлі використовують для спостереження непрозорих об'єктів, наприклад, шліфів металів. Освітлення препарату здійснюється від освітлювача і напівпрозорого дзеркала зверху через об'єктив, який виконує одночасно функції конденсора. Зображення створюється у площині об'єктивом разом із тубусною лінзою. Структуру препарату видно внаслідок різниці у відбиваючій здатності його елементів. На світлому полі виділяються неоднорідності, які розсіюють падаюче на них світло.

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 одний у зв'язку із чим виникають похибки у визначенні границь зерен.

У полірованих шліфах можна із більшою об'єктивністю характеризувати 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 більше.

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 поверхні 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.

За допомогою високотемпературного мікроскопа можна проводити дослідження об'єктів у прохідному і відбитому світлі при температурах від 30°C до 1000-1200°C і вище. Нагрівний елемент пічки-камери або нагрівного столика виготовляється із ніхромової і платиновродієвої спіралей, 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 матеріалів 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.

4.4. Електронна мікроскопія

Електронна мікроскопія - метод досліджень мікроструктури речовини, матеріалів за допомогою електронного мікроскопа, який дозволяє розглядати частинки розміром до $3\ldots 5 \text{ \AA}$. 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, вивченні будови мінералів і гірських порід, гідратації і твердіння мінеральних в'язучих. Корисне збільшення електронних мікроскопів наближається до 300000 разів.

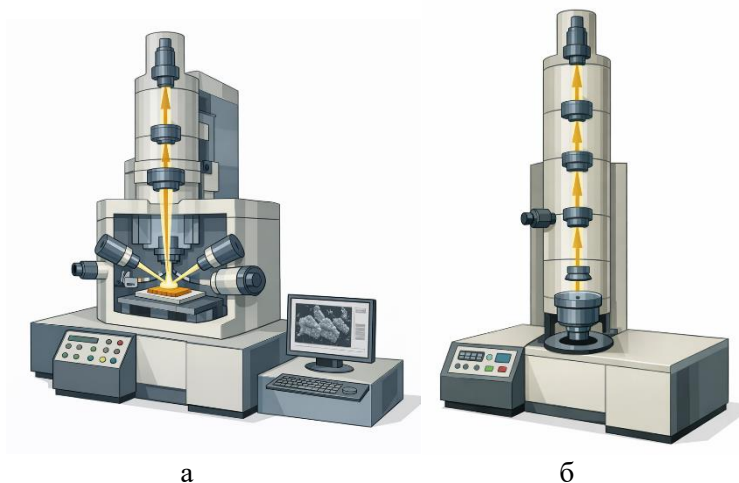


Рис. 4.13. Загальний вид електронних мікроскопів:
а – сканувальний, б – просвічувальний.

Основними видами електронних мікроскопів є сканувальний (СЕМ) і просвічувальний мікроскопи.

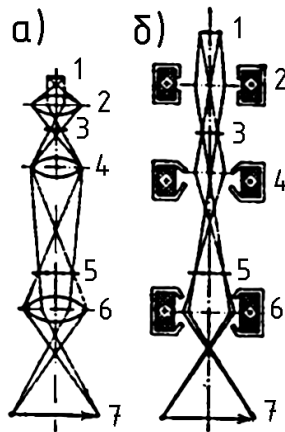


Рис. 4.14. Схеми мікроскопів на просвічування:

а - оптичного, б - електронного, 1 - джерело світла (електронів);
2 - конденсорна лінза; 3 - об'єкт досліджень; 4 - лінза об'єктива;
5 - проміжне зображення; 6 - проекційна лінза; 7 - остаточне

Оптичні схеми електронного і оптичного мікроскопів близькі, лише тільки елементи оптичного мікроскопа замінені в електронному відповідно електричними елементами (рис. 4.14): замість освітлювача - джерело електронів, так звана “електронна гармата”, замість скляних лінз - електронні лінзи (електромагнітні котушки) - конденсорна, об'єктивна і проекційна. 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... 0,001) Па і, навіть, до 10^{-4} Па для зменшення поглинання електронів повітрям у просторі між джерелом електронів і об'єктом досліджень.

Джерелом електронів в електронному мікроскопі є шпилькоподібний або у вигляді голки катод з вольфраму, який

розігрівається до температури порядку 2500°C . Термоемісійні електрони формуються в пучок і прискорюються електронною гарматою. Величина прискорюючої напруги визначає товщину об'єкта, яку можна "просвітити" електронним пучком. При напрузі 100 кВ за допомогою електронного мікроскопа вивчають об'єкти товщиною від 10 до кількох тисяч $\text{\AA}$. 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...0,65; 1,0...1,5 і 3 МВ призначені для досліджень об'єктів завтовшки до 1...10 мкм ($10^4...10^5 \text{\AA}$).

Конденсорні лінзи визначають величину освітлення об'єкта в широких межах, здійснюючи фокусування розбіжного електронного пучка, генеруемого електронною гарматою. Вони, як правило, електромагнітні, незалежно від типу мікроскопа.

Об'єктивна лінза формує початково збільшене зображення.

Об'єктив являє собою сильну лінзу із малою фокусною відстанню: 2...3 мм для електромагнітних лінз і 6...7 мм для електростатичних. Пучок електронів проходить через досить тонкий досліджуваний зразок, який розміщується близько від фокальної площини лінзи.

Первинне зображення досліджуваного об'єкта ще раз збільшується проєкційною лінзою, яка створює остаточне зображення на екрані мікроскопа і фіксується на фотоплівці. Для одержання більших і повільно регульованих збільшень між об'єктивною і проєкційною лінзами розміщують проміжну лінзу.

Камера спостереження призначена для візуального спостереження остаточного зображення і є з'єднувальною ланкою між проєкційною 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.

Електронні мікроскопи поділяють на магнітні (електромагнітні і магнітостатичні), електростатичні і

комбіновані. Магнітні (головним чином електромагнітні) мікроскопи складають 90% 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, а також для механічного впливу на зразок.

В електромагнітному електронному мікроскопі на просвічування (рис. 4.14) 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 тіневого відображення досліджуваного об'єкта. В якості точкового джерела освітлення використовується електронний зонд.

В скануючих (растрових) електронних мікроскопах (рис. 4.13) 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).

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, закріплюють безпосередньо на сітку 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.

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 складають важливу 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.

4.5. Спектроскопія

Спектроскопія включає сукупність методів дослідження речовин, що вивчають взаємодію електромагнітного випромінювання з речовиною шляхом аналізу її спектрів (поглинання, випромінювання, або розсіювання світла. За спектрами можна визначити хімічний склад, структуру, фазовий стан і перебіг реакцій.

Найбільшого застосування знайшла *оптична спектроскопія*, яка розділяється на атомну та молекулярну. Методами атомної спектроскопії визначаються елементи, із яких складається речовина, а молекулярної 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, можливість одночасно визначати значну кількість елементів при дослідженні малої кількості речовини і достатня швидкість проведення досліджень.

В атомній спектроскопії використовують емісійний спектральний аналіз, фотометрію полум'я і атомно-абсорбційний 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, ступінь дисоціації молекул і іонізації атомів елементів, умови введення і виходу молекул, атомів і іонів із дугового розряду та ін.

На рис. 4.15 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 об'єктив 7, який відхиляє падаючі на нього промені на кут $2^{\circ}17'$. Паралельний пучок, який поширюється від дзеркального об'єктиву, попадає на призму 8, яка розкладає його в спектр. Кварцевий об'єктив 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.

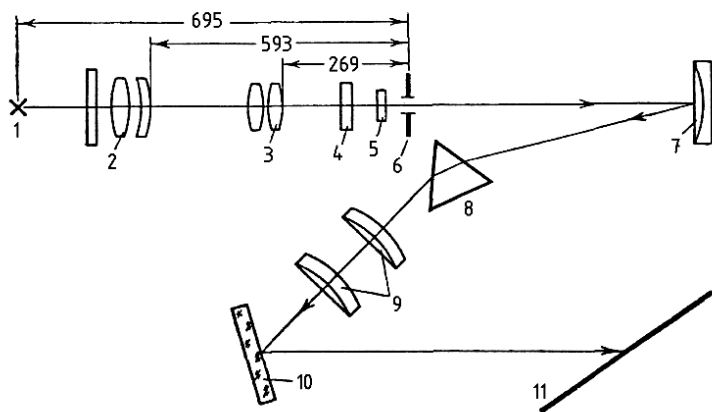


Рис. 4.15. Оптична схема спектрографа ИСП-30:

1-джерело світла; 2,3,4-конденсорні лінзи; 5-ступеневий послаблювач; 6-вхідна щілина; 7-дзеркальний об'єктив; 8-кварцева призма; 9-кварцевий об'єктив; 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 багатоконпонентним 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.

В основу *атомно-абсорбційного аналізу* покладено вимірювання селективного поглинання випромінювання резонансних ліній атомами визначаємого елементу. На рис. 4.16 приведено принципову схему та основні елементи однопроменевого атомно-абсорбційного спектрофотометра.

Для спостереження поглинання світла атомами елементу досліджуваній розчин 10 у вигляді аерозолі вводять у полум'я 4, через яке проходить випромінювання лампи із пустотілим катодом 2, в якому знаходиться визначаємий 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 визначаємого елемента і мало змінюється при зміні температури. В цьому одна із переваг атомно-абсорбційного методу у порівнянні із емісійним аналізом. Атомно-абсорбційний метод використовують для аналізу більшості елементів, деякі із яких можуть бути визначені в концентрації 0,1... 0,05 мкг/мл. Точність методу складає 1...4 %.

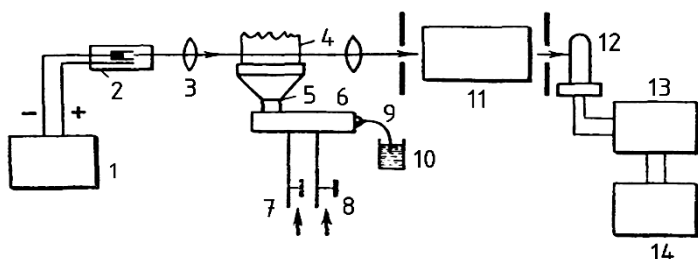


Рис. 4.16. Однопроменевий спектрофотометр для атомно-адсорбційних вимірювань:

1-джерело живлення лампи; 2-лампа з пустотілим катодом; 3-лінзи; 4-полум'я; 5-щільний пальник; 6-розпилювач; 7-подача горючого газу; 8-стисле повітря; 9-капілярна трубка; 10-аналізуємий розчин; 11-монохроматор; 12-фотоелектричний помножувач; 13-підсилювач; 14-лічильний пристрій

При дослідженні атомно-абсорбційним спектральним аналізом вмісту хімічних елементів, що входять до складу в'язучого, або різних добавок до них, зразок подрібнюють, розчиняють у кислотах (HCl , HNO_3), переводять у атомарний стан (полум'я, плазма) та вимірюють інтенсивність поглинання, що прямо пропорційне концентрації елементів.

Для вивчення будови і властивостей молекул, а також природи і сили міжмолекулярної взаємодії використовують *молекулярну спектроскопію*. В основу методу покладено вивчення взаємодії речовини з електромагнітним випромінюванням в широкому інтервалі частот. Кожна сполука (мінерал) має коливальний спектр, безпосередньо пов'язаний із його внутрішньою будовою. Це дає можливість досліджувати будову і властивості багатоатомних молекул і проводити по коливальним спектрам якісний та кількісний аналіз речовин і сумішей. Існують два види коливальних спектрів: спектри комбінаційного розсіювання та інфрачервоні спектри поглинання.

Комбінаційне розсіювання світла являє собою один із процесів, який виникає при взаємодії випромінювання з

речовиною. У випадку опромінювання газу, рідини або твердого тіла достатньо потужним лінійним джерелом світла в спектрі розсіяного світла поруч із лінійною частотою, характерного для спектра самого джерела, спостерігаються нові лінії, зміщені по відношенню до цієї.

Суть методу полягає у тому, що досліджуваний прозорий зразок освітлюють монохроматичним світлом (рис. 4.17). 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. 4.18: 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.

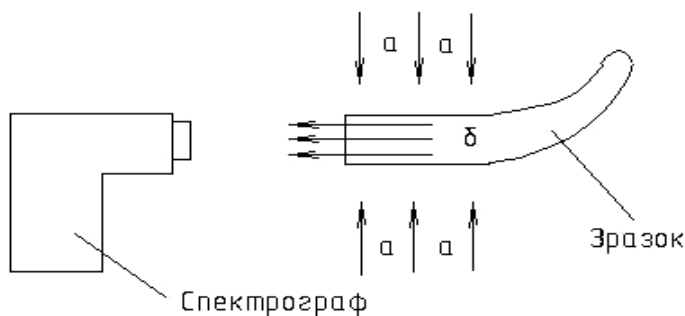


Рис. 4.17. Схематичне зображення приладу по реєстрації комбінаційного розсіювання світла:
а-монохроматичне освітлювання зразка; б-розсіяне світло під прямим кутом до падаючого

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-5I 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.

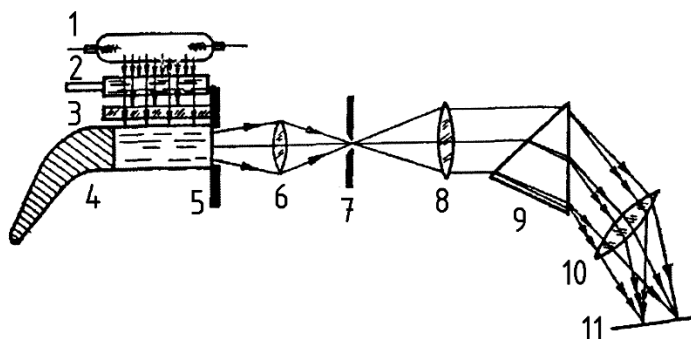


Рис. 4.18. Оптична схема установки по реєструванню спектра комбінаційного розсіювання світла

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.

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.

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. 4.19).

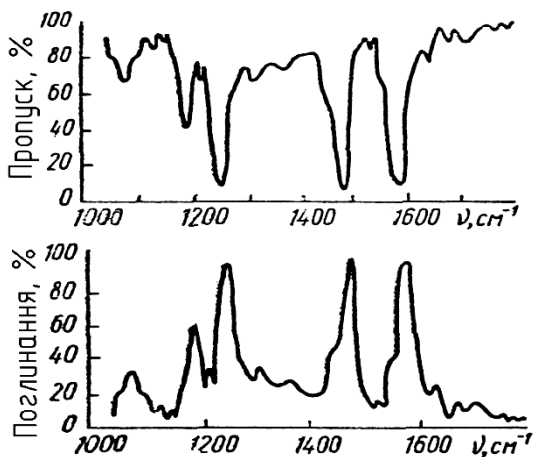


Рис. 4.19. Приклад інфрачервоних спектрів пропускання та поглинання

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. 4.20 приведено скелетну схему спектрометра.

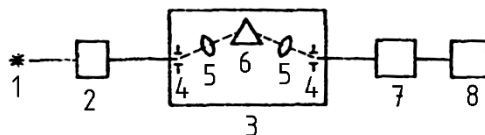


Рис. 4.20.Схема спектрофотометра:

1-джерело випромінювання; 2-кювета із зразком; 3-монохроматор; 4-вхідна і вихідна щілини монохроматора; 5-фокусуюча оптика; 6-диспергуюча оптика - призма або дифракційна ґратка; 7-приймач випромінювання; 8-реєструючий пристрій

Широкого поширення набули двохпроменеві спектрофотометри. Вони містять всі вузли, перераховані на рис. 4.20, 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.).

Контрольні питання:

1. У чому полягає явище дифракції рентгенівського випромінювання в кристалічних речовинах?
2. На якому фізичному принципі ґрунтується рентгенографічний метод аналізу матеріалів?
3. Які основні задачі вирішують рентгенографічні методи при дослідженні в'язких речовин?
4. Які види інформації можна отримати за допомогою рентгенофазового та рентгеноструктурного аналізу?
5. Які елементи входять до конструкції рентгенівського дифрактометра та яку функцію вони виконують?
6. У чому полягає суть якісного рентгенофазового аналізу (ЯРА)?

7. Чому кожна кристалічна сполука має індивідуальну рентгенограму?
8. Які параметри рентгенограми використовують для ідентифікації кристалічних фаз?
9. У чому полягає методика ідентифікації фаз за значеннями міжплощинних відстаней d/n та відносних інтенсивностей ліній?
10. Які способи реєстрації інтенсивності рентгенівських променів застосовують і які їх переваги та недоліки?
11. Як здійснюється підготовка зразка до рентгенографічного аналізу і чому вона є важливою?
12. Що таке чутливість рентгенографічного методу та від яких факторів вона залежить?
13. У чому полягає принцип кількісного рентгенографічного аналізу та методу внутрішнього стандарту?

ЛІТЕРАТУРА

1. Гоц В.І., Павлюк В.В., Шилюк П.С. Бетони і будівельні розчини. – К.: «Основа», 2007 – 616с.
2. Дворкін Л.Й. Будівельні в'язучі матеріали. – К.: «Кондор», 2009 – 628с.
3. Дворкін Л.Й., Гоц В.І., Дворкін О.Л. Випробування бетонів і будівельних розчинів. Проектування їх складів. – К.: «Основа», 2014 – 304с.
4. Дворкін Л.Й., Дворкін О.Л., Адамчик В., Гура Я., Туркевич Т. В'язучі матеріали, бетони і розчини у сучасному будівництві. – Рівне.: НУВГП, 2002 – 268с.
5. Дворкін Л.Й., Дворкін О.Л. Основи бетонознавства. – К.: «Основа», 2007 – 616с.
6. Кривенко П.В., Пушкарьова Н.К., Барановський В.Б., Кочевих М.О. та ін. Будівельне матеріалознавство. – К.: «Основа», 2007 – 704с.
7. Кондращенко О.В. Будівельне матеріалознавство. Лабораторний практикум. – Харків.: ХНУМГ, 2021 – 100с.
8. Пашенко О.О., Сербім В.П., Старчевська О. В'язучі матеріали. – К.: «Вища школа», 1995 – 437с.
9. Пушкарьова Н.К., Кочевих М.О., Гончар О.А., Бондаренко О.П. Матеріалознавство. К.: «Ліра – К», 2012 – 592с.
10. Рунова Р.Ф., Дворкін Л.Й., Дворкін О.Л., Носовський Ю.М. В'язучі речовини. – К.: «Основа», 2012 – 448с.
11. Саницький М.А., Соболев Х.С., Марків Т.З. Модифіковані композиційні цементи. – Львів: ЛП, 2010 – 152с.
12. Саницький М.А., Крапівницька Т.П., Гев'юк І.М. Швидкотверднучі клінкерефективні цементи та бетони. – Львів.: «Простір», 2021 – 206с.