

Министерство образования и науки РФ
Федеральное государственное бюджетное образовательное
учреждение высшего профессионального образования
«Братский государственный университет»

И.А. Макарова

Н.А. Лохова

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ СТРОИТЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Учебное пособие

Рекомендовано Государственным образовательным учреждением высшего профессионального образования «Московский государственный строительный университет» в качестве учебного пособия для студентов ВПО, обучающихся по направлению подготовки 270100 «Строительство» по специальности 270106.65 «Производство строительных материалов, изделий и конструкций»; для магистрантов, обучающихся по направлению подготовки 270100.68 «Строительство» по программам «Технология строительных материалов, изделий и конструкций» и «Ресурсосбережение и экология строительных материалов, изделий и конструкций»; аспирантов, обучающихся по научной специальности 05.23.05 «Строительные материалы и изделия»

Братск
Издательство Братского государственного университета
2011

УДК 691: 620.18 (075)

Макарова И.А., Лохова Н.А. Физико-химические методы исследования строительных материалов : учеб. пособие. – 2-е изд. перераб. и доп. – Братск : Изд-во БрГУ, 2011. – 139 с.

ISBN 978-5-8166-0323-2

В пособии рассмотрены методы термического, рентгенофазового, электронно-микроскопического, ртутно-вакуумного исследования строительных материалов; описаны аппаратура для проведения анализов, особенности подготовки проб, методики выполнения исследований и определения конкретных идентификационных характеристик минералов, входящих в состав природных и техногенных сырьевых материалов, используемых в производстве строительных материалов; изложены характеристики минералов, формирующихся при обжиге глинистых пород и техногенного сырья, а также при гидратации цементных материалов.

Предназначено для студентов, магистрантов и аспирантов строительного-технологического специальностей при изучении теоретических основ дисциплин «Методы исследования строительных материалов», «История и методология науки и производства».

Рецензенты: *Попов К.Н.*, д-р техн. наук, проф. кафедры «Строительные материалы» (МГСУ);
кафедра строительных материалов и спецтехнологий (НГАСУ).

ISBN 978-5-8166-0323-2

© ФГБОУ ВПО «БрГУ», 2011

© И.А. Макарова, Н.А. Лохова, 2011

Оглавление

Введение.....	5
1. Методы термического анализа	6
1.1. Общие сведения о методах термического анализа.....	6
1.2. Дифференциально-термический анализ.....	8
1.2.1. Теоретические основы метода.....	8
1.2.2. Аппаратура для проведения ДТА	13
1.3. Методика проведения ДТА	15
1.3.1. Особенности подготовки проб и факторы, влияющие на результаты ДТА.....	15
1.3.2. Градуировка термопар	15
1.3.3. Методика проведения эксперимента	17
1.4. Особенности расшифровки термограмм.....	19
1.5. Дериватографический анализ.....	24
1.6. Термографические исследования природных и искусственных минеральных веществ	26
1.6.1. Термический анализ природных сырьевых материалов.....	26
1.6.2. Термический анализ техногенного сырья и обжиговых материалов на его основе	33
1.6.3. Термический анализ клинкерных минералов и цементного камня из клинкеров с разным содержанием минералов.....	38
1.6.4. Термический анализ соединений, содержащих воду	43
2. Рентгенофазовый анализ	44
2.1. Общие сведения.....	44
2.2. Рентгеновское излучение.....	44
2.3. Дифракция рентгеновских лучей	49
2.4. Методы съемки рентгенограмм и аппаратура	54
2.4.1. Фотографический метод регистрации рентгеновских лучей.....	54
2.4.2. Ионизационный метод регистрации рентгеновских лучей.....	59
2.5. Расшифровка рентгенограмм	60
2.6. Качественный и количественный рентгенофазовый анализ	62
2.6.1. Качественный анализ	62
2.6.2. Количественный анализ.....	64

2.7. Применение рентгенофазового анализа для диагностики цементного камня	71
2.8. Зарубежный опыт применения рентгенофазового анализа в цементном производстве.....	76
2.9. Применение рентгенофазового анализа для диагностики сырьевых компонентов и обжиговых материалов на их основе	80
2.9.1. Характеристика сырьевых материалов	81
2.9.2. Особенности формирования фазового состава и свойств керамического черепка на основе микрокремнезема и глиежей	81
3. Методы изучения пористой структуры.....	91
3.1. Общие сведения о пористости	91
3.2. Классификация пор по размерам.....	93
3.3. Выбор метода определения пористой структуры	98
3.4. Методы определения пористой структуры	99
3.4.1. Оптические методы исследования макроструктуры	99
3.4.2. Метод ртутно-вакуумной порометрии	100
3.4.3. Электронная микроскопия	107
3.4.4. Определение площади удельной поверхности методом низкотемпературной адсорбции азота	113
3.5. Повышение морозостойкости керамических изделий регулированием структуры материала	119
Заключение.....	130
Литература.....	131
Приложение А. Особенности подготовки проб	135
Приложение Б. Факторы, влияющие на результаты ДТА.....	136
Приложение В. Методы съемки дифрактограммы с фотогра- фической регистрацией	137

ВВЕДЕНИЕ

Для комплексного изучения строительных материалов применяют физико-химические методы исследования. Использование таких методов позволяет углубленно изучать состав, структуру и свойства строительных материалов и изделий.

Диагностика состава, структуры и свойств материала на разных этапах его изготовления и эксплуатации позволяет разрабатывать прогрессивные ресурсо- и энергосберегающие технологии.

В пособии приведены сведения по методам термического и рентгенофазового анализа, а также методам изучения пористой структуры, помогающие студентам получить определенные навыки при выполнении научно-исследовательских работ. Изложение теоретических основ, принципов аппаратурной реализации, описание методик проведения экспериментов, графических и аналитических зависимостей и области применения методов исследования, а также примеры использования методов при диагностике состава и структуры керамических, вяжущих материалов, включая сырьевые компоненты для их производства, дают полное представление об особенностях выполнения таких работ.

Пособие предназначено для студентов специальности «Производство строительных материалов, изделий и конструкций», магистрантов и аспирантов, специализирующихся по теоретическим и технологическим проблемам в области строительного материаловедения.

Раздел «Электронная микроскопия» составлен аспирантом Э.Г. Бородиным.

Авторы выражают благодарность за рецензирование учебного пособия профессору кафедры «Строительные материалы» МГСУ К.Н. Попову и кафедре строительных материалов и спецтехнологий НГАСУ.

1. МЕТОДЫ ТЕРМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

1.1. Общие сведения о методах термического анализа

Термический анализ широко применяется для исследования разнообразных строительных материалов – неорганических и органических, природных и искусственно создаваемых. Его использование позволяет установить присутствие в материале той или иной фазы, обнаружить реакции взаимодействия, разложения и, в ряде случаев, определить количественный состав твердой фазы. Возможность определения фазового состава тонкодисперсных и скрытокристаллических полиминеральных смесей без разделения их на полиминеральные фракции является важным преимуществом метода. Термический анализ базируется на законах постоянства химического состава и физических свойств при определенных условиях, а также на принципах соответствия и характеристичности. Принцип соответствия свидетельствует о том, что всякому превращению в образце соответствует термический эффект. Принцип же характеристичности указывает на то, что термические эффекты индивидуальны для данного химического соединения.

Сущность термического анализа заключается в изучении превращений, происходящих в условиях нагревания в системах или индивидуальных соединениях при различных физических и химических процессах, по сопровождающим их тепловым эффектам.

Физические процессы связаны с изменением структуры или агрегатного состояния вещества без изменения его химического состава.

Химические процессы приводят к изменению химического состава вещества. К таковым относятся дегидратация, диссоциация, окисление, реакция обмена и др.

Термические эффекты, проявляющиеся в процессе физических и химических превращений, представлены в табл. 1.1.

Впервые кривые нагревания для известняков и глинистых материалов были зафиксированы Ле-Шателье в 1886–87 гг. (Франция). Основоположителем метода термического анализа в России является академик Н.С. Курнаков (1904 г.). Модернизированные модели пирометра Курнакова (прибора для автоматической записи кривых нагревания и охлаждения) до настоящего времени исполь-

зуются во многих научно-исследовательских лабораториях. В зависимости от фиксируемых показателей при нагревании (охлаждении) различают следующие методы термического анализа:

- дифференциально-термический анализ (ДТА) – показывает изменение энергии системы (образца);
- термогравиметрия – изменение массы;
- dilatометрия – изменение размеров;
- газовольметрия – изменение состава газовой фазы;
- электропроводность – изменение электрического сопротивления.

Таблица 1.1

Термические эффекты физических и химических превращений

Вид процесса	Термический эффект
Физические:	
Десорбция	–
Полиморфное превращение	+ –
Укрупнение кристаллов (рекристаллизация)	+
Переход из аморфного состояния в кристаллическое	+
Адсорбция	+
Плавление	–
Сублимация	–
Испарение	–
Химические:	
Реакция разложения	–
Дегидратация	–
Десольватация	–
Окисление в среде газа	+
Реакции окисления, сопровождающиеся уменьшением молекул	+ –
Реакция окисления и восстановления	+ –
Восстановление в среде газа	+ –
Твердофазовые реакции	+ –
Реакции соединения и взаимодействия (обмена)	+
Хемосорбция	+

Примечание. Экзотермический эффект «+», эндотермический эффект «–».

В процессе термического анализа может быть использовано одновременно несколько методов определения, позволяющих фиксировать изменение энергии, массы, размеров и других параметров. Комплексное изучение свойств материала при его нагревании позволяет детально и более глубоко исследовать природу протекающих в нем процессов.

Основным и самым распространенным методом является дифференциально-термический анализ.

1.2. Дифференциально-термический анализ

1.2.1. Теоретические основы метода

Изменение температуры вещества можно определить при последовательном его нагревании. Так, тигель наполняют исследуемым веществом, устанавливают его в нагревающуюся электропечь и измеряют температуру вещества с помощью простой термопары, подключенной к гальванометру рис. 1.1.

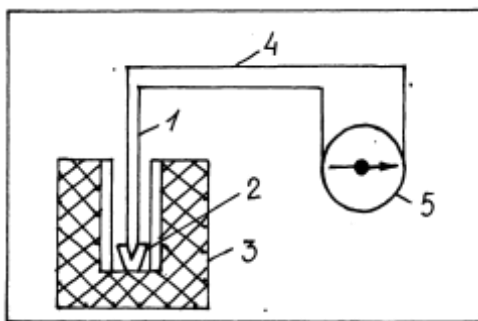


Рис. 1.1. Схема установки для термического анализа с простой термопарой:

1 – электропечь; 2 – тигель с исследуемым веществом; 3 – термопара;
4, 5 – гальванометр

Если в веществе в процессе нагревания не происходит никаких реакций, связанных с изменением энергии системы, то простая температурная кривая имеет вид прямой, наклонной к оси абсцисс. Плавный ход этой прямой нарушается в случае протекания реакций, сопровождающихся выделением или поглощением тепла. От-

клонение носит временный характер и прекращается по окончании реакции. В качестве примера на рис. 1.2 приведена простая температурная кривая нагревания каолинита, на которой отмечено два процесса: первый в интервале температур 490–600 °С и второй – в интервале 985–1 060 °С.

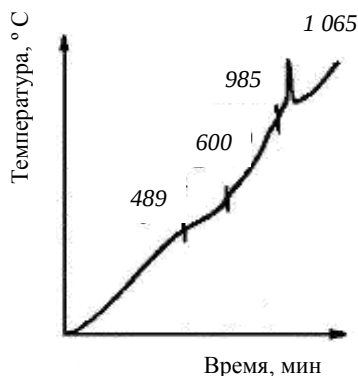


Рис. 1.2. Кривая нагревания каолинита

Регистрация изменения энтальпии (теплосодержания) вещества осуществляется с помощью простой термопары (рис. 1.2). Однако из-за того, что отклонения, проявляющиеся на температурной кривой, незначительны, целесообразно использовать дифференциальную термопару. Впервые применение такой термопары предложил Н.С. Курнаков. Схема саморегистрирующего пирометра приведена на рис. 1.3.

На схеме изображены две обычные термопары, соединенные между собой одноименными концами, образующими холодный спай. Два других конца подключены к прибору, который позволяет фиксировать изменение в цепи электродвижущей силы (ЭДС), возникающей при нагревании горячих спаев термопары. Один горячий спай помещен в исследуемое вещество, а другой – в эталонное.

Эталонным может служить вещество, не подвергающееся никаким превращениям при нагревании до требуемой температуры. В качестве таких веществ часто используются прокаленные Al_2O_3 и MgO , а при низкотемпературных исследованиях (до 500 °С) – NaCl и KCl . Кроме того, тепловые характеристики – теплоемкость

и теплопроводность – эталонного и исследуемого веществ должны быть по возможности близки.

В ветвях дифференциальной термопары при нагревании возникают ЭДС, которые направлены навстречу друг другу. В том случае, если в исследуемом веществе не происходит никаких превращений, эти ЭДС взаимно компенсируются и кривая ДТА, показывающая разность температур (ΔT) между материалом и эталоном, будет регистрироваться в виде прямой линии, параллельной оси абсцисс. Схемы соединения и включения в электрическую цепь термопар могут быть различны (рис. 1.4).

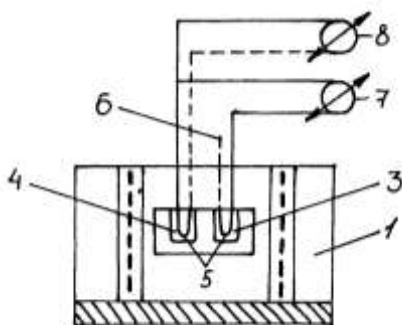


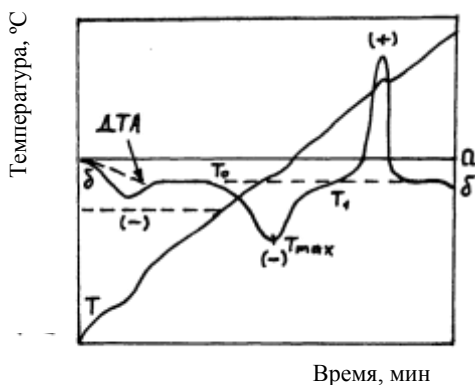
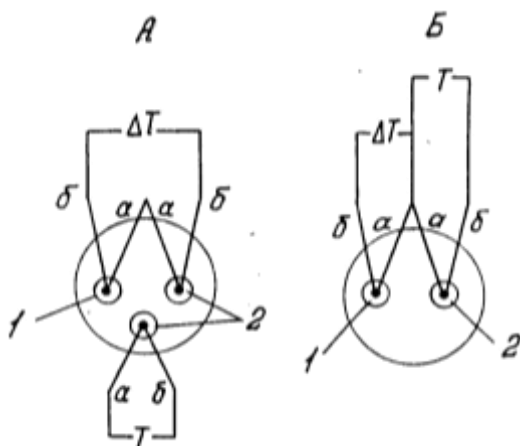
Рис. 1.3. Схема дифференциальной и простой термопары:

- 1 – электропечь; 2 – блок; 3 – исследуемое вещество; 4 – эталонное вещество;
- 5 – горячие концы термопары; 6 – холодный спай дифференциальной термопары;
- 7 – гальванометр для записи кривой ДТА; 8 – гальванометр для записи температурной кривой (T)

Если для исследуемого вещества характерны какие-либо превращения, связанные с поглощением или выделением тепла, то его температура в этот период может быть выше или ниже, чем у эталонного материала. Эта разность температур приводит к появлению разных по величине ЭДС и, как следствие, к отклонению кривой ДТА вверх или вниз от нулевой, или базисной, линии. Нулевой считается линия, параллельная оси абсцисс и проведенная через начало хода кривой ДТА (рис. 1.5).

На практике нередко после прекращения какого-либо теплового превращения кривая ДТА не возвращается к нулевой линии, а идет параллельно ей или под некоторым углом. Эта линия носит

название базисной (рис. 1.5). Такое несовпадение базисной и нулевой линии обусловлено различными теплофизическими свойствами исследуемого материала и эталонного вещества.



Отклонение кривой ДТА вверх или вниз от базисной линии называется термическим эффектом. Термические эффекты, соответствующие процессам, связанным с поглощением тепла, фиксируются отклонением кривой ДТА ниже базисной линии и называются эндотермическими. Эффекты, идущие вверх от базисной линии, соответствуют реакциям, происходящим с выделением тепла, и называются экзотермическими. Первые обычно обозначаются знаком (-), а вторые – знаком (+).

Кривые ДТА каолинита приведены на рис. 1.6. Вещества, для которых не свойственны термоэффекты, называются термоинертными. Таких веществ немного, большинство их относится к термоактивным.

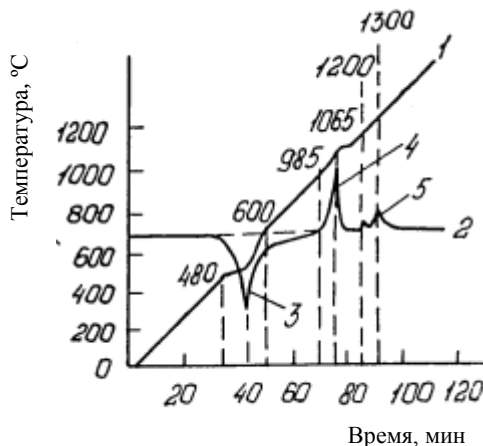


Рис. 1.6. Кривые ДТА каолинита:

1 — кривая нагрева; 2 — дифференциальная кривая; 3 — эндотермический эффект; 4, 5 — экзотермические эффекты

Некоторые характерные типы кривых ДТА приведены на рис. 1.7.

Если исследуемое вещество термоинертно, то кривая ДТА представляет собой прямую горизонтальную линию 1. Различные теплофизические свойства исследуемого инертного материала и эталона предопределяют запись наклонной прямой 2. Кривая 3 характерна для вещества, в котором протекает одна эндотермиче-

ская реакция и при этом образуется продукт с термическими характеристиками, близкими к эталону. Различие термических свойств исследуемого вещества и эталона приводит к отклонению базисной линии 4 от нулевой. В ряде случаев два термических эффекта расположены близко друг к другу, что вызывает появление дублета 5. Если две одинаковые по знаку реакции происходят при практически одинаковой температуре, на кривой ДТА возникает размытый пик с меньшим значением теплоты реакции.

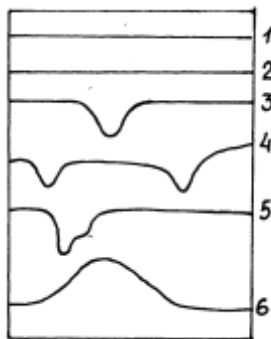


Рис. 1.7. Типы кривых ДТА

1.2.2. Аппаратура для проведения ДТА

Нагревательные печи представляют собой металлический кожух с теплоизоляцией и нагревательным элементом, расположенным внутри печного пространства. Выбор нагревательных элементов зависит от температуры проведения ДТА. На практике используются различные материалы для нагревательных элементов и термопар (табл. 1.2).

При проведении ДТА при отрицательных температурах в качестве охлаждающего агента применяется жидкий азот, который пропускается по змеевику, уложенному в блоке. Блок с анализируемым веществом охлаждается за счет испарения азота.

Для выполнения ДТА используют различные среды в печном пространстве. При этом для создания окислительной среды применяют кислород, для восстановительной – водород, для нейтральной – аргон, азот, гелий. В ряде случаев ДТА проводится под давлением или в вакууме.

Терморегуляторы. Процесс нагрева печи осуществляется за счет программного регулирования с помощью управляемой термопары, расположенной в нагревательном пространстве. Приборами, регулирующими подачу тока в печь, являются контактный гальванометр или потенциометр, а также программные регуляторы температуры различных типов.

Таблица 1.2

Материалы для изготовления нагревательных элементов и термопар

Температура, °С	Нагревательные элементы	Термопары
Ниже 0	—	Железо-константановая
185...370	Нихром	Медь-константановая
1 000	Нихром	Хромель-алюмелевая
1 100	Хромель	
1 200	Молибден	
1 330	Тантал	—
1 400	Платина с 10...20 % родия	Платино-платинородиевая
1 500	Платина с 10...20 % родия	Молибден, тантал, ниобий, вольфрам и их сплавы
1 800	Родий	
2 000	Электрографит	
2 800	Вольфрам	

Термопары – это датчики ЭДС, значение которой регистрируется приборами. Важно учитывать основное требование к материалу термопар – исключение химического взаимодействия с исследуемым веществом. В некоторых случаях для устранения такого взаимодействия на спай термопары надевают кварцевые или платиновые колпачки. Материалы, применяемые для термопар, характеризуются незначительной теплоемкостью и теплопроводностью, что уменьшает искажение тепловых эффектов. С этой целью для изготовления термопар используют проволоку диаметром 0,2...0,4 мм.

Держатели образцов – это емкости (блоки, тигли) для исследуемого и эталонного вещества. Материал для изготовления держателей не должен реагировать с исследуемыми веществами. Выбор материала тигля зависит от температуры опыта и природы образца. Для исследований вещества, нагреваемого до 1 200 °С, используют металлические тигли или блоки, изготовленные из стали, никеля, платины, меди, серебра и их сплавов. В диапазоне температур от 1 000 до 2 000 °С применяют керамические (корунд, фарфор) и графитовые держатели образцов. Керамические тигли менее теплопроводны, чем металлические, что приводит к увеличению ΔT и, как следствие, к большей чувствительности дифференциальной

записи. Количества вещества для исследования должно быть как можно меньше.

Регистрирующие приборы. Такие приборы должны иметь пишущий механизм с малой инерционностью. Для регистрации термограмм применяют фоторегистрирующие приборы (пирометр Курнакова различных моделей, дериватограф) и осциллографы (установки для высокотемпературного дифференциально-термического анализа – ВДТА).

В последние годы разработаны и применяются как автоматические регистрирующие устройства с электронными потенциометрическими узлами, так и устройства, основанные на принципе цифровой регистрации и машинной обработки экспериментальных данных. Их применение обеспечивает высокую точность регистрации быстротекущих процессов и возможность автоматической обработки результатов с помощью ЭВМ.

1.3. Методика проведения ДТА

1.3.1. Особенности подготовки проб и факторы, влияющие на результаты ДТА

Техника проведения эксперимента, методика подготовки анализируемых проб имеют важное значение для достоверного воспроизведения термограмм. Подготовка проб некоторых материалов для диагностики их состава методом ДТА имеет свои особенности (прил. А).

Достоверность результатов ДТА зависит от ряда факторов (прил. Б).

1.3.2. Градуировка термопар

Градуировка термопар имеет важное значение для определения температур тепловых эффектов. С этой целью простая термопара, показывающая температуру эталона, должна быть точно градуирована. Градуировку проводят по веществам, имеющим точные температуры эффектов фазовых превращений (Ф), плавления (П), разложения (Р) (табл. 1.3). Такие эффекты проявляются в виде четких горизонтальных линий на простой температурной кривой нагревания (рис. 1.8).

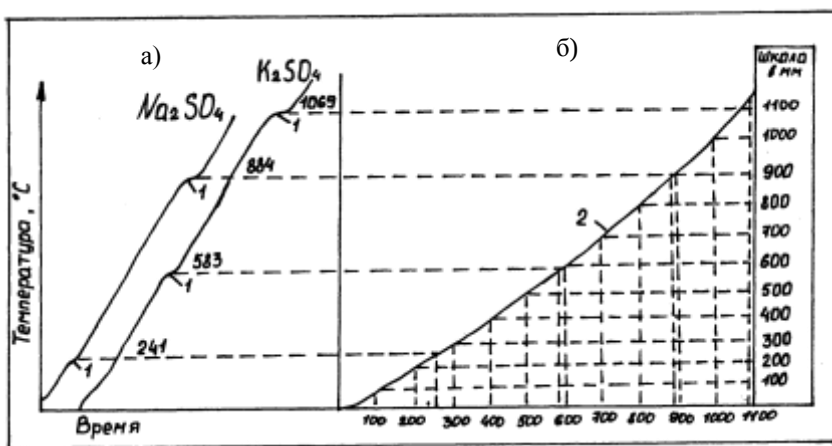


Рис. 1.8. Эталонные кривые нагрева и построение градуировочного графика:

a – кривые нагрева Na_2SO_4 и K_2SO_4 ; b – градуировочный график;
 1 – температурные остановки (площадки); 2 – градуировочная кривая;
 3 – температурная линейка

Таблица 1.3

**Температура эффектов некоторых веществ,
используемых для градуировки термпар**

Вещество	Превращение	Температура эффекта, °C
Азотокислый аммоний NH_4NO_3	Ф	32
	П	170
Азотокислый калий KNO_3	Ф	128
	П	334
	Р	400
Кварц SiO_2 (β -кварц $\rightarrow$ α -кварц)	Ф	573
Хлористый калий KCl	П	770
Хлористый натрий NaCl	П	804
Серебро Ag	П	$960 \pm 0,1$
Железо Fe	П	1530

1.3.3. Методика проведения эксперимента

Качественный фазовый термический анализ основан на том, что температурные границы превращений веществ практически неизменны независимо от того, находится ли исследуемое соединение в чистом виде или в смеси с другими солями или минералами.

При этом необходимо, чтобы вещества, содержащиеся в смеси, не реагировали друг с другом.

Оборудование и материалы, используемые при данном анализе:

- исследуемое вещество;
- эталонное вещество;
- термограф для записи кривых нагревания;
- фотобумага;
- материалы для проявления фотобумаги;
- торзионные весы;
- платиновые или кварцевые тигли.

Эксперимент приводится в определенной последовательности (рис. 1.9).

При проведении эксперимента требуемую скорость нагрева устанавливают с помощью регулятора напряжения (ЛАТРА) и специального редуктора.

Важным дополнением к ДТА является термогравиметрический метод анализа, основанный на измерении массы исследуемого вещества. Кривые потери массы позволяют более точно охарактеризовать количественную сторону протекающих процессов.

При нагревании возможно как увеличение, так и уменьшение массы вещества. Например, при дегидратации, диссоциации (с выделением CO_2 , SO_3 , Cl и др.) происходит потеря массы, а при окислении (например, в случае превращения Fe^{2+} в Fe^{3+}) – ее увеличение. Кроме того, возможны реакции, протекающие без изменения массы (кристаллизация новых фаз, переход из одного агрегатного состояния в другое, полиморфизм).

Для фиксирования кривых потери массы используют торзионные весы. При этом исследуемое вещество засыпают в тигель, подвешивают на платиновой проволоке к коромыслу торзионных весов и помещают в печь. Изменение массы приводит к нарушению равновесия торзионных весов. От специального механизма, возвращающего весы к равновесию, электрический ток подается

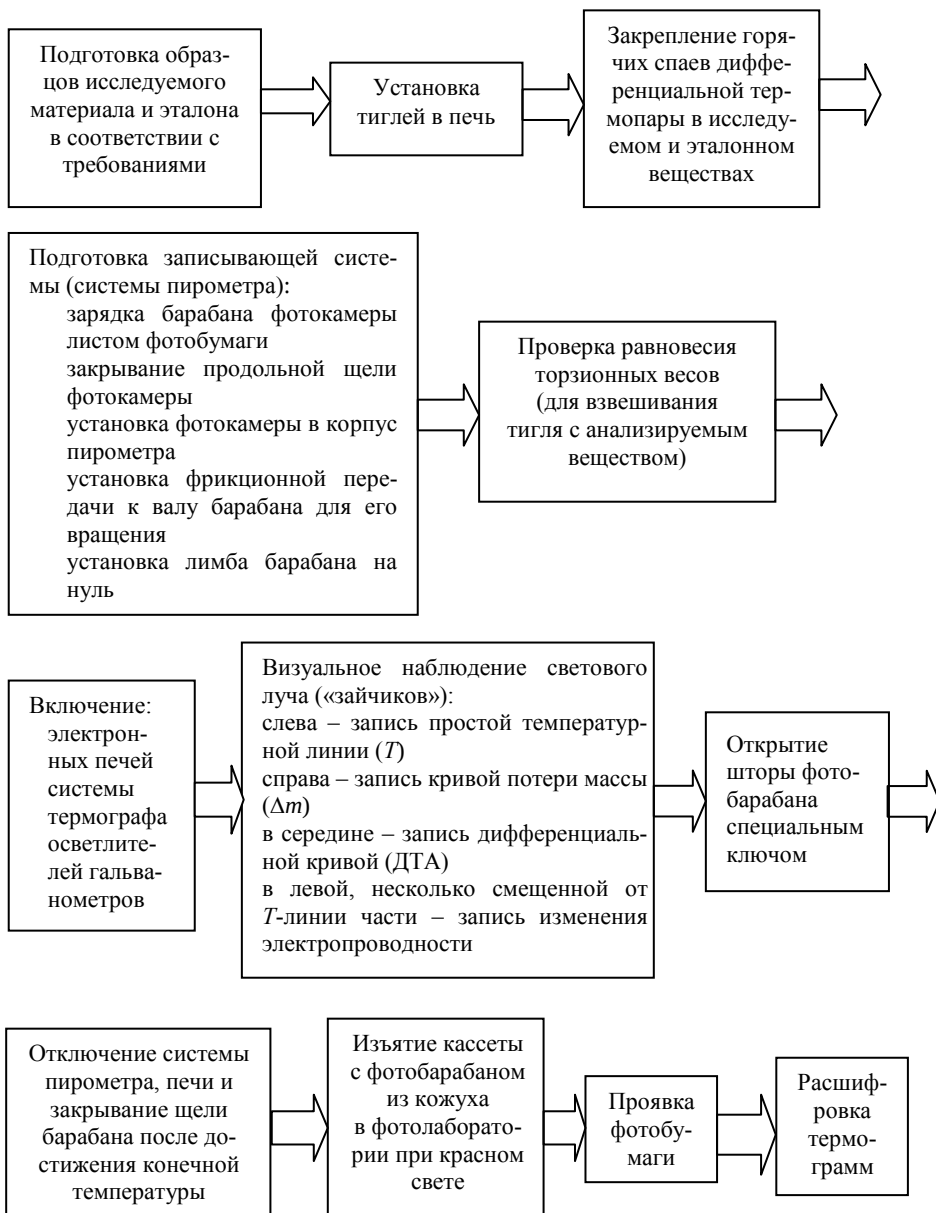


Рис. 1.9. Последовательность проведения ДТА

на зеркальный гальванометр, который с помощью светового луча регистрирует кривую потери массы (ТГ). Массу вещества можно определить в любой момент по шкале торзионных весов с точностью 0,1 %.

Схематическое изображение кривых (Т, ДТА, ТГ) приведено на рис. 1.10. Преимущественно потери по массе взаимосвязаны с термическими эффектами на кривой ДТА.

Для определения потери массы при разных температурах нагревания, необходимо:

- отменить точки перегиба на кривой потери массы;
- через точки перегиба провести линии, параллельные оси абсцисс (рис. 1.10);
- измерить расстояние h , соответствующее общей потере массы при нагревании;
- вычислить в процентах общую потерю массы по показателям торзионных весов;
- пропорционально общей потере массы определить потери массы при различных превращениях.

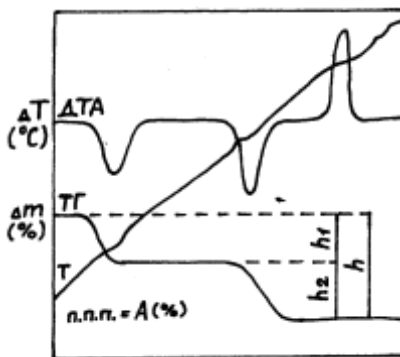


Рис. 1.10. Схематическое изображение кривых (Т, ДТА, ТГ)

1.4. Особенности расшифровки термограмм

Полученная на приборе термограмма требует дополнительного оформления. При этом от нулевой точки проводят оси абсцисс и ординат (рис. 1.11, а). На оси абсцисс откладывают время (масштаб зависит от скорости вращения барабана фотокамеры), на оси ординат — температурную шкалу с интервалом в 100 °С. Для определения температуры начала или максимума пика проводят вертикаль из точки на кривой ДТА до пересечения с простой температурной кривой. Полученную точку сносят на ось ординат.

Температуры пиков проставляют сначала на кривой T , а затем на кривой ДТА.

Иногда термограммы оформляют по-иному: значения температур откладывают на оси абсцисс. Для установления температуры эффектов проводят из соответствующей точки на кривой ДТА перпендикуляр до пересечения с температурной кривой (рис. 1.11, б).

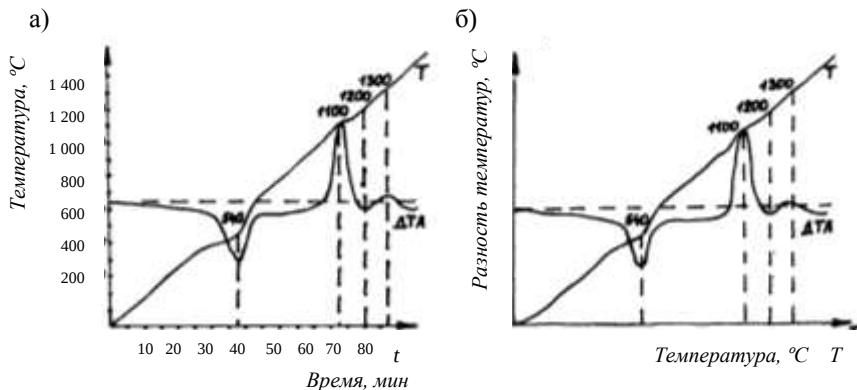


Рис. 1.11. Правильно оформленные кривые ДТА

На обратной стороне листа с термограммой должны быть записаны дата эксперимента, название материала, навеска, вид эталона, скорость вращения барабана.

Термография применяется преимущественно для качественного анализа и реже — для количественного определения фаз в материале. Под качественным фазовым анализом подразумевается определение по термическим характеристикам индивидуальных веществ (минеральных, органических). Этот метод основан на том, что если нет совпадения эффектов различных веществ и взаимодействия минералов друг с другом, то на термограмме полиминеральной смеси присутствуют эффекты каждой из ее составляющих при соответствующих температурах.

Расшифровка результатов качественного анализа производится путем сравнения (индексации) кривых ДТА с кривыми эталонных образцов. В настоящее время описаны термограммы сотен различных веществ. К сожалению, эти сведения разбросаны по отдельным справочникам, атласам, методическим руководствам.

Эталонной называется термограмма, полученная для чистого минерала, имеющего химическую, кристаллическую, кристаллооптическую, рентгеновскую или другие характеристики, подтверждающие его принадлежность к определенному минеральному виду. Эталонная термограмма с полной интерпретацией природы всех термических эффектов является термоаналитической характеристикой данного вещества.

Для расшифровки результатов нередко приходится обращаться не только к эталонным термограммам, но и к термограммам полиминеральных смесей, приведенным в работах других исследователей.

При расшифровке кривых ДТА необходимо фиксировать:

- название образца, принадлежность его к той или иной группе материалов, веществ;
- отсутствие или наличие на кривой ДТА термических эффектов;
- количество зарегистрированных термических эффектов, их тепловой знак, интервал температур, в котором они протекают, и последовательность их расположения;
- интенсивность, форму и соотношение амплитуд эффектов в пределах данной термограммы.

Принадлежность исследуемого образца к определенной группе материалов дает предпосылки для поиска эталонных термограмм и выяснения природы термических эффектов. Диагностирование таких веществ позволяет выявить близкие термические характеристики.

Отсутствие на кривых ДТА термических эффектов позволяет отнести материал к группе термоинертных. Использовать подобные кривые для диагностики нельзя. В то же время факт термической инертности имеет большое значение. В частности, у искусственных заполнителей, минеральных волокон и другого этот показатель свидетельствует о стойкости. Термоинертных природных материалов очень много, что указывает на необходимость привлечения других методов исследования.

Большинство веществ термоактивны и характеризуются наличием эндо- и экзотермических эффектов.

Эндотермические эффекты могут являться результатом химических реакций и фазовых превращений, обусловленных удалени-

ем адсорбционной воды при сушке любого материала; разрушением кристаллической решетки вещества без выделения или с выделением газообразной фазы (дегидратация, диссоциация); полиморфными превращениями в случае, если предыдущая модификация обладает меньшим запасом энергии, чем последующая (например, превращение α -кварца в β -кварц); плавлением; кипением; возгонкой.

Экзотермические эффекты могут быть вызваны переходом из неравновесных форм в равновесные (переход из аморфного состояния в кристаллическое); реакциями соединения твердых фаз; полиморфными превращениями, если предыдущая модификация обладает большим запасом энергии, чем последующая; поглощением веществом газообразной фазы, например окислением.

Одним из главных критериев идентификации термограмм является интервал температур, в котором зарегистрированы пики. При этом следует учитывать количество и порядок расположения термоэффектов на кривой. Существуют сводные таблицы температур термических эффектов ряда веществ, помогающие, наряду с эталонными термограммами, в расшифровке результатов.

О природе превращений, совершающихся в материале, можно также судить по геометрическим элементам кривой ДТА (интенсивности, площади пика и индексу его формы).

Если экзотермический эффект фиксируется в узком интервале температур в виде интенсивного остроконечного и симметричного пика, то это указывает на «взрывной» характер превращения. Обычно подобные эффекты соответствуют образованию новых кристаллических фаз из тонкодисперсных продуктов распада минерала.

Растянutosть, пологая форма и асимметричность экзотермического эффекта свидетельствуют о медленном процессе, например, окисления или восстановления.

Эндотермические эффекты, связанные с полиморфными превращениями, как правило, имеют очень небольшие площади и амплитуды и часто асимметричны. Многие из них обратимы, что помогает интерпретации. Например, часто в глинистых породах бывает трудно установить присутствие кварца, в связи с тем что эффект полиморфного превращения его при 573 °С маскируется эндоэффектами глинистых минералов. Тогда снимают сначала кри-

вую нагревания, а затем – охлаждения. В случае наличия кварцевых примесей на кривой охлаждения регистрируются экзоэффекты при 573 °С (рис. 1.12).

При диагностике термограмм необходимо учитывать, что совпадение одинаковых по знаку термических эффектов влечет за собой расширение интервала температур, изменение конфигурации пика, увеличение его амплитуды. В этом случае нужно проводить исследование по другим характерным эффектам, а также использовать комплекс других методов физико-химического анализа (петрографический, рентгенофазовый и др.).

Присутствие в полиминеральной смеси термоактивной примеси, например карбонатов кальция и магния, также сильно затрудняет диагностирование других компонентов. Затухающие карбонатными примесями, эффекты могут быть выявлены на кривой ДТА, снятой с нерастворимого остатка после обработки пробы 2,5%-й соляной кислотой. Кроме того, по мере уменьшения содержания в образце примеси температура максимума присущей ей реакции может понижаться. Например, у мономинерального кальцита максимум реакции диссоциации отмечается при 940...960 °С; если содержание его в природных образованиях составляет 25 % – при 900 °С; 5 % – при 800 °С; 1...2 % – при 720...730 °С [2].

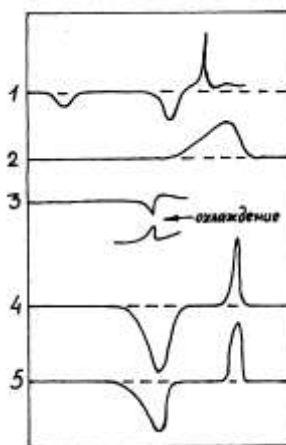


Рис. 1.12. Термограммы минералов с различными геометрическими элементами кривых ДТА:
1 – серпентин; 2 – графит; 3 – кварц;
4 – каолинит; 5 – метagalлаузит

1.5. Дериватографический анализ

При использовании термогравиметрического анализа сложно определить начало и завершение процесса разложения при нагревании. В данном случае целесообразен метод дифференциального термогравиметрического анализа ДТГ (метод графического дифференцирования термогравиметрической кривой). При этом фиксируется изменение массы в равномерные промежутки времени между отдельными и расположенными ближе друг к другу точками термогравиметрической кривой. На кривых ДТГ берут температуры конца и начала эффекта, которые усредняют и принимают за температуру реакции.

Кривые ДТА не дают истинной температуры реакции, так как максимум пиков появляется с некоторым опозданием (сказывается количество материала, его теплопроводность). Пики же на дифференциальной термогравиметрической кривой соответствуют максимальной скорости изменения массы, т. е. истинной температуре реакции.

С помощью кривой ДТГ становится возможным разделение налагающихся друг на друга термических эффектов, неразделимых ни на кривых ДТА, ни на ТГ.

Дериватограф – установка, позволяющая записать одновременно четыре кривые: простую (Т) и дифференциальную (ДТА) кривые нагревания и простую, интегральную (ТГ) и дифференциальную (ДТГ) кривые потери массы. Необходимо отметить, что кривая ДТА, показывающая разность температур между эталоном и исследуемым веществом, названа дифференциальной лишь условно.

При дериватографическом методе исследования все кривые снимают для одной и той же навески исследуемого вещества.

Рассмотрим схему дериватографа системы Ф. Паулик – И. Паулик – Л. Эрдеи (Венгрия) (рис. 1.13).

Препарат помещают в тигель 1, устанавливаемый в фарфоровой трубке-держателе 2 в печь 15. В тигель 16 помещают эталонное вещество. Запись простой кривой нагревателя Т осуществляется на фотобумаге, намотанной на цилиндр 6, с помощью зеркального гальванометра 9, соединенного с простой термопарой. Кривая ДТА регистрируется на этом же листе фотобумаги с помощью гальва-

нометра, подключенного к дифференциальной термопаре. Трубка-держатель 2 жестко укреплена на одном плече коромысла аналитических весов 4, а на другом – на тонкой нити подвешена индукционная электрокатушка 12, свободно перемещающаяся в поле магнитов 11.

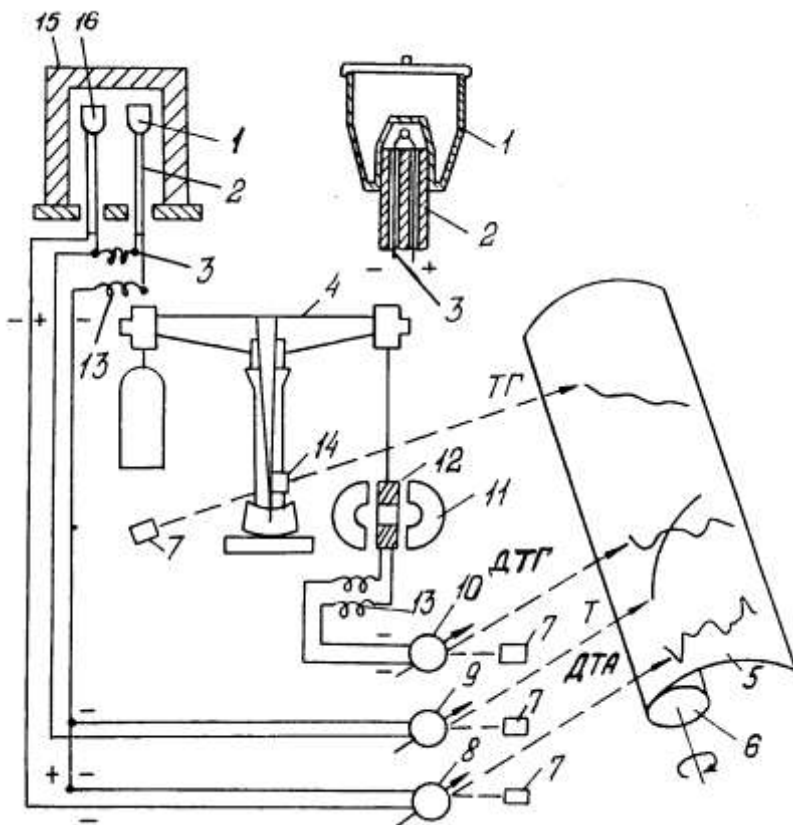


Рис. 1.13. Схема дериватографа системы Ф. Паулик – И. Паулик – Л. Эрдеи:
 1 – тигель для образца; 2 – фарфоровая трубка; 3 – термопара; 4 – весы; 5 – фотобумага;
 6 – цилиндр для фоторегистрации; 7 – лампы; 8–10 – гальванометры; 11 – магнит;
 12 – катушка; 13 – нескручивающийся провод; 14 – оптическая щель;
 15 – электрическая печь; 16 – тигель для эталонного вещества

При изменении массы образца коромысло, а вслед за ним и катушка изменяют своё положение. При этом индуцирует ток, напряжение которого пропорционально скорости изменения массы. Возникающий в катушке ток подается на соответствующий зеркальный гальванометр, сетевой сигнал от которого записывает на фотобумаге кривую ДТГ. Одновременно с помощью пластинки с оптической щелью, закрепленной на стрелке весов, непрерывно записывается простая (интегральная) кривая потери массы ТГ [14].

Кривая ДТА на дериватограмме в основном применяется для фазового анализа, а кривые ДТГ и ТГ позволяют подсчитать количество какого-либо соединения в сложном по составу веществе. Благодаря комплексному исследованию кривых ДТА и ДТГ термические реакции, протекающие в материале, могут одновременно интерпретироваться по изменению теплового баланса и изменению массы.

В современных условиях методом термического анализа можно диагностировать более 700 природных видов минералов, в том числе тонкозернистые коллоидные образования. Кроме того, важное значение имеет диагностика техногенного минерального сырья и искусственных строительных материалов на их основе.

1.6. Термографические исследования природных и искусственных минеральных веществ

1.6.1. Термический анализ природных сырьевых материалов

Карбонатные породы. Диагностика карбонатных пород (известняков, доломитов, магнезита) имеет важное значение, так как их применяют в производстве вяжущих веществ, в технологии керамики, огнеупоров, стекла. При этом специфика каждой технологии предопределяет требования к сырьевым материалам. В частности, в производстве портландцемента нельзя использовать известняки с повышенным содержанием MgO . С помощью ДТА и ДТГ в известковых породах можно идентифицировать различные примеси. В качестве последних могут присутствовать доломит, магнезит, пириты и оксид железа. В табл. 1.4 приведены результаты исследований карбонатных материалов, применяемых в производстве природных и искусственных строительных материалов [2].

Таблица 1.4

Основные термические эффекты карбонатных материалов

Минерал	Формула	Знак и температура эффекта, °C	Природа эффекта и продукты разложения
Кальцит	CaCO_3	(-) 860...1010	Диссоциация (44 % CO_2)
Арагонит	CaCO_3	(-) 440...450	Полиморфное превращение в кальцит
		(-) 860...1100	Диссоциация (44 % CO_2)
Магнезит	MgCO_3	(-) 540...710	Диссоциация (52,2 % CO_2)
Гидрокарбонат магния	$\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	(-) 170...210	Дегидратация $2\text{H}_2\text{O}$
		(-) 400...450	Дегидратация H_2O
		(-) 500...530	Диссоциация MgCO_3
		(+) 530...600	Кристаллизация аморфного MgO
Доломит	$\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$	(-) 600...780	Распад на CaCO_3 и MgCO_3 и диссоциация MgCO_3 (23,9 % CO_2)
		(-) 830...940	Диссоциация CaCO_3
Анкерит	$(\text{Mg, Fe})\text{CO}_3 \cdot \text{CaCO}_3$	(-) 730	Диссоциация MgCO_3
		(-) 810...830	Диссоциация FeCO_3 и образование $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaCO}_3$
		(-) 900...930	Диссоциация CaCO_3
Сидерит	FeCO_3	(-) 350...585	Диссоциация (38 % CO_2)
		(+) 600	Окисление FeO до Fe_2O_3
		(+) 830	
Стронцианит	SrCO_3	(-) 930...1200	Диссоциация
Витерит	BaCO_3	(-) 835	Полиморфизм
		(-) 970...980	BaCO_3
		(-) 1200	Диссоциация
Родохрозит	MnCO_3	(-) 100...350	Потеря адсорбционной воды
		(-) 425...600	Диссоциация (38,4 % CO_2)
		(+) 730...800	Окисление MnO
		(-) 950	Восстановление до Mn_3O_4
		(-) 1175	Полиморфное превращение Mn_3O_4 из тетрагональной в кубическую форму
Железистый магнезит	$(\text{Mg, Fe})\text{CO}_3$	(-) 500...590 (+) 750	Диссоциация Окисление FeO до Fe_2O_3

Следует отметить, что тепловые эффекты минеральных пород, представляющих собой твердые растворы, проявляются при пониженных температурах.

Глинистые породы. Представляют собой смесь глинистой части и примесей. Глинистую часть составляет особая группа минералов – тонкозернистые водные алюмосиликаты, которые и определяют основные свойства глин: пластичность, связующую способность, чувствительность к сушке и обжигу, фазовый состав продуктов обжига, структуру керамического черепка. В то же время свойства глин предопределяют выбор способа приготовления керамической массы и формования изделий или способа производства цемента.

Результаты термографических исследований основных глинистых минералов представлены в табл. 1.5.

Изменения при нагревании каолинита (глинообразующего минерала с наиболее упорядоченной кристаллической решеткой) удобней всего проследить на комплексной термограмме нагрева глинистой породы – каолина (рис. 1.14).

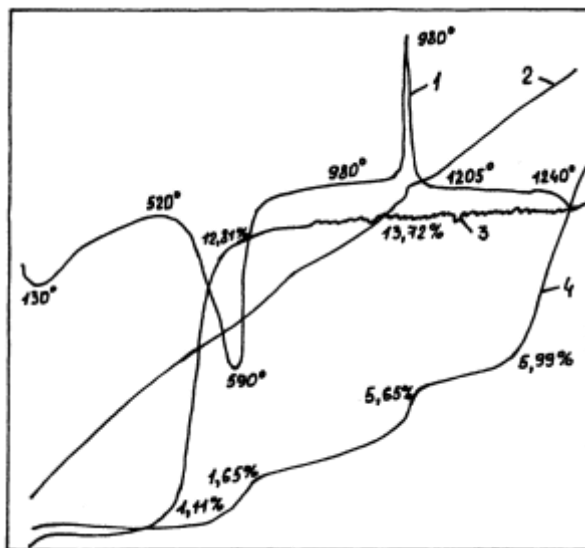


Рис. 1.14. Комплексная термограмма нагрева Глуховецкого каолина
(по Г. Н. Воронкову):

1 – ДТА; 2 – Т; 3 – ТГ; 4 – кривая усадки

Таблица 1.5

Основные термические эффекты глинистых минералов

Минерал	Формула	Знак и температура эффекта, °С	Природа эффекта
1	2	3	4
Каолинит	$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	(-) 550...700	Дегидратация
Диккит		(+) 925...1000	Кристаллизация
Накрит		(+) 1150...1250	Кристаллизация муллита
		(+) 1320	Кристаллизация кристобалита
Галлуазит	$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	(-) 110...125	Удаление межслоевой воды
		(-) 540...560	Дегидратация
		(+) 925...1000	Кристаллизация
Монтмориллонит	$(\text{Al}, \text{Mg})_2(\text{OH})_2 \cdot (\text{Si}_4\text{O}_{10}) \cdot \text{H}_2\text{O}$	(-) 150...175	Удаление адсорбционной воды
		(-) 500...700	Дегидратация
		(-) 800...900	—
		(+) 915...1000	Кристаллизация
Бейделлит	$\text{Al}_2[\text{Si}_4\text{O}_{10}] \cdot (\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ или $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot n\text{H}_2\text{O}$	(-) 100...190	Удаление адсорбционной воды
		(-) 500...600	Дегидратация
		(-) 800...900	—
		(+) 900...925	Кристаллизация
Нонтронит	$m[\text{Mg}_3(\text{Si}_4\text{O}_{10}) \cdot (\text{OH})_2] \cdot p(\text{Fe}, \text{Al})_2 \times$ $\times [\text{Si}_4\text{O}_{10}] \cdot (\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	(-) 100...200	Удаление адсорбционной и цеолитной воды
		(-) 400...625	Дегидратация
		(+) 810...920	Кристаллизация
		(+) 925...1180	—

Окончание табл. 1.5

1	2	3	4
Монотермит	$0,2\text{RO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$	(-)50...100	Удаление адсорбционной воды
		(-) 450...550	Дегидратация
		(+)955...975	Кристаллизация
Хлорит	$\text{Mg}_5\text{Al}(\text{AlSi}_3\text{O}_{10}) \cdot (\text{OH})_8$	(-) 570...640	Дегидратация
		(+) 810...840	Кристаллизация
Иллит	$\text{K}, \text{Al}_2[(\text{Al},\text{Si})_4\text{O}_{10}] \cdot (\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	(-) 100...170	Удаление адсорбционной воды
		(-) 500...650	Дегидратация
		(-)840...900	Разрушение кристаллической решетки
		(+) 900...980	Кристаллизация

Положительные эффекты на дифференциально-термической кривой 1 свидетельствуют об экзотермии процесса, т.е. выделении теплоты в исследуемом образце и вследствие этого увеличении его температуры в сравнении с эталонным образцом. «Провалы», или отрицательные эффекты, соответствуют эндотермическим процессам, которые сопровождаются поглощением теплоты и, следовательно, понижением температуры образца в сравнении с эталонным.

Рассмотрим эту диаграмму. Первый «провал» (эндоэффект) на дифференциальной кривой ДТА (1) появился при температуре 130 °С, он соответствует испарению из каолина адсорбционно связанной воды. В интервале 520...590 °С отмечается другой глубокий отрицательный эффект, соответствующий отщеплению и удалению из каолина химически связанной (гидратной) воды. Об этом же свидетельствует кривая потери масс ТГ(3).

Удаление гидратной воды сопровождается небольшой усадкой материала (кривая 4). В результате дегидратации каолинита образуется метакаолинит $\text{Al}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$, имеющий скрытокристаллическое, почти аморфное строение. В интервале температур 550...830 °С метакаолинит распадается на первичные оксиды с образованием γ -глинозема и кремнезема. Этот процесс на диаграмме не отражен. В интервале температур 920...980 °С на диаграмме отмечается резкий экзотермический пик (экзоэффект). В этом интервале γ -глинозем перекристаллизовывается в α -глинозем и начинает образовываться новый минерал – муллит $3\text{Al}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$, содержание которого возрастает с повышением температуры. Муллит придает наиболее ценные качества (прочность, термостойкость, ударную вязкость) керамическому материалу. Как показывает кривая 4, в этом же температурном интервале наступает второй этап усадки.

Существенное влияние на качество глин оказывают примеси, не входящие в состав глинообразующих материалов. К минералам-примесям относят кварц, карбонаты, гипс, железистые соединения. Кроме того, в глинистых породах встречаются органические примеси и растворимые соли (например Na_2SO_4). Примеси придают индивидуальные свойства глинистым породам и способствуют сдвигу температурных интервалов, свойственных чистым глинообразующим минералам.

Дериватографический анализ некоторых суглинков Восточно-Сибирского региона, имеющих преимущественно каолинито-гидрослюдистый состав представлен на рис. 1.15.

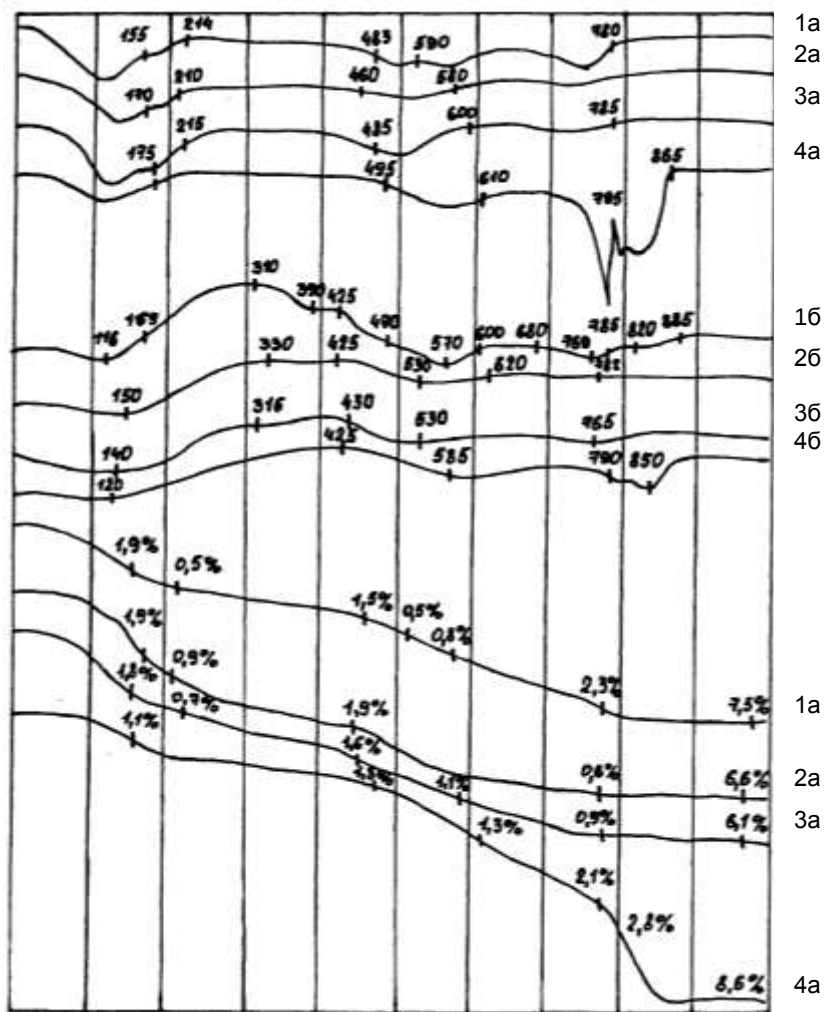


Рис. 1.15. Дериватограммы суглинков месторождений: Кашимского (1), Старо-Акулышетского (2), Чунского (3), Лево-Падунского (4);
а – ДТГ; б – ДТА; в – ТГ

Так, на кривой ДТА кашимского суглинка эндоэффект при 116 °С соответствует удалению межслоевой (адсорбционной) воды из гидрослюдистых минералов, дегидратация которых происходит в температурном интервале 520–570 °С. При этих же температурах происходит разрушение кристаллической решетки каолинита. Эндотермический эффект с максимумом при 490 °С обусловлен дегидратацией минералов хлоритовой группы. Эндотермический эффект с максимумом при 768 °С свидетельствует о присутствии карбоната кальция. На кривой ТГ при этом отмечается значительная потеря массы материала (2,3 %). Размытый экзотермический эффект с максимумом при 310 °С соответствует выгоранию природных органических примесей. Экзоэффект при 885 °С обусловлен кристаллизацией аморфных продуктов разложения глинистых минералов. Аналогичные процессы протекают в суглинках Старо-Акулышетского, Чунского и Лево-Падунского месторождений.

1.6.2. Термический анализ техногенного сырья и обжиговых материалов на его основе

Для промышленно развитых регионов возможно производство керамических изделий на основе дисперсного техногенного сырья – микрокремнезема, золы-уноса и др. Микрокремнезем (МК) – отход производства кристаллического кремния и ферросплавов, который представляет собой дисперсный порошок с преобладающим размером частиц 0,4 мкм, содержащий до 94 % SiO_2 , преимущественно в аморфной форме.

Исследованиями под руководством Н. А. Лоховой [6] установлено, что для регулирования свойств сырьевых шихт и изделий на основе МК целесообразно использовать корректирующие добавки как природного, так и техногенного происхождения (глиежи, жидкое стекло на основе МК, высококальциевая зола-унос). Дериватограммы МК и корректирующих добавок показаны на рис. 1.16.

На дериватограмме МК (рис. 1.16, а) наблюдается экзотермический эффект в широком температурном интервале (380...755 °С), связанный с выгоранием тонкодисперсного углеродистого вещества. Общая потеря массы пробы при нагреве до 1 000 °С составила 4,5 %, в том числе до 380 °С – 1,5 %; от 380 °С до 750 °С – 2,7 %; от

755 °С до 1 000 °С – 0,3 %. Кроме того, на кривой отмечается наличие адсорбционной воды.

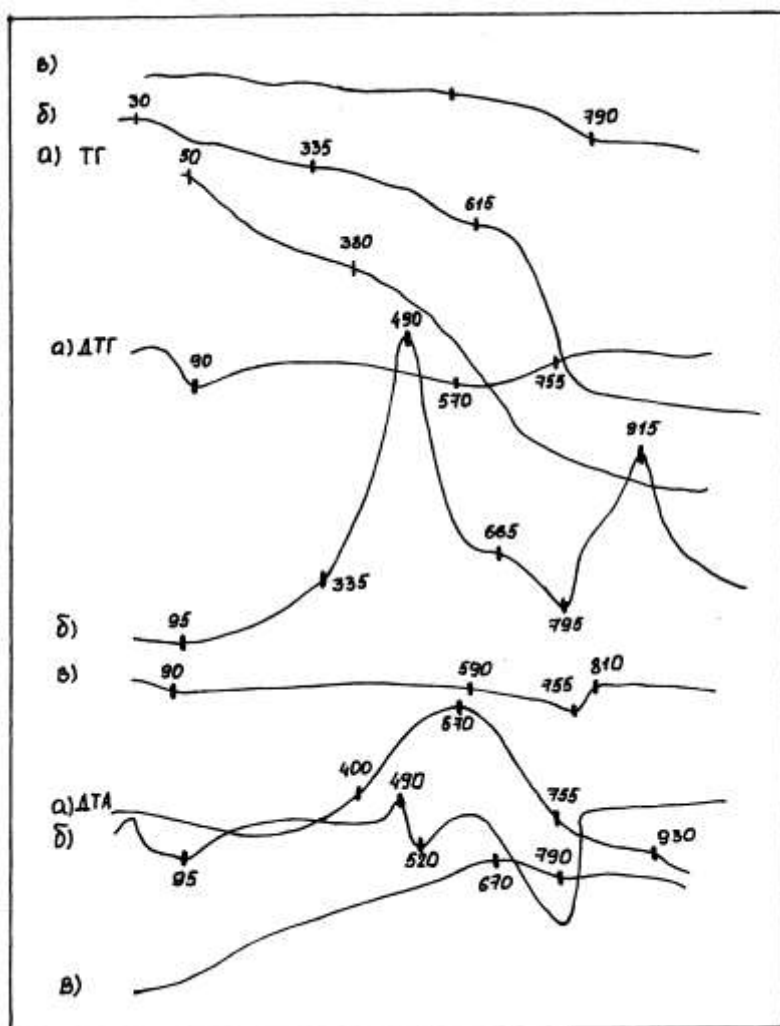


Рис. 1.16. Дериватограммы:
a – микрокремнезем БЗФ; *б* – зола-унос от сжигания углей Ирша-Бородинского месторождения; *в* – глиежи Богучанского месторождения

Дериватографическое исследование характеризуют глиежи (ГЛ) как термически инертный материал, что свидетельствует о полноте прошедшего в природных условиях самообжига (рис. 1.16, в). Эндотермический эффект при 670...780 °С объясняется термической диссоциацией карбонатов.

Дериватографический анализ золы-уноса (рис. 1.16, б) свидетельствует о наличии эндотермического эффекта при 95 °С, что соответствует удалению адсорбционной воды (потеря массы составляет 0,5 %). Начало воспламенения углерода, полукоксовых и коксовых остатков в золе фиксируется на ДТА при 380...400 °С. Выгорание углерода продолжается до 615 °С.

На этот эффект наслаиваются процессы образования магнетита (355...490 °С) и диссоциации магнезита (520 °С). Потеря массы пробы в температурном интервале 355...615 °С составила 0,5 %. Эндотермический эффект при 665...795 °С обусловлен диссоциацией кальцита. Общая величина потерь массы при нагреве до 1 000 °С – 2,65 %.

Получение стеновых керамических изделий на основе МК и ГЛ возможно при температуре обжига 1 000 °С. Установлено, что введение в такую смесь хлорида натрия или кальция в количестве 3 мас. % снижает температуру разложения CaCO_3 до 500...550 °С, что приводит к синтезу волластонита при низких температурах (600...650 °С) и формированию прочного морозостойкого черепка. Очевидно, что эффект ускорения минералообразования в относительно низкотемпературной зоне связан с присутствием парогазовой фазы, образующейся за счет дегидратации гидросиликатов при температурах 480...520 °С. Подтверждением тому служат эндотермические эффекты на кривых ДТГ при нагревании трехкомпонентных шихт (рис. 1.17).

В совокупности образовавшиеся при низкотемпературном обжиге новые кристаллические фазы (в том числе волластонита) и развитая равномерная пористость (преимущественно микропоры и мельчайшие переходные поры) обеспечивают высокие показатели физико-механических свойств изделий. Так, образцы, полученные из шихты «МК+ГЛ+CaCl(NaCl)» при 650 °С, характеризуются прочностью при сжатии 66...70 МПа, средней плотностью 1315...1326 кг/м³. При этом материал с добавкой NaCl имеет морозостойкость 50 циклов, а с добавкой CaCl₂ – 120 циклов.

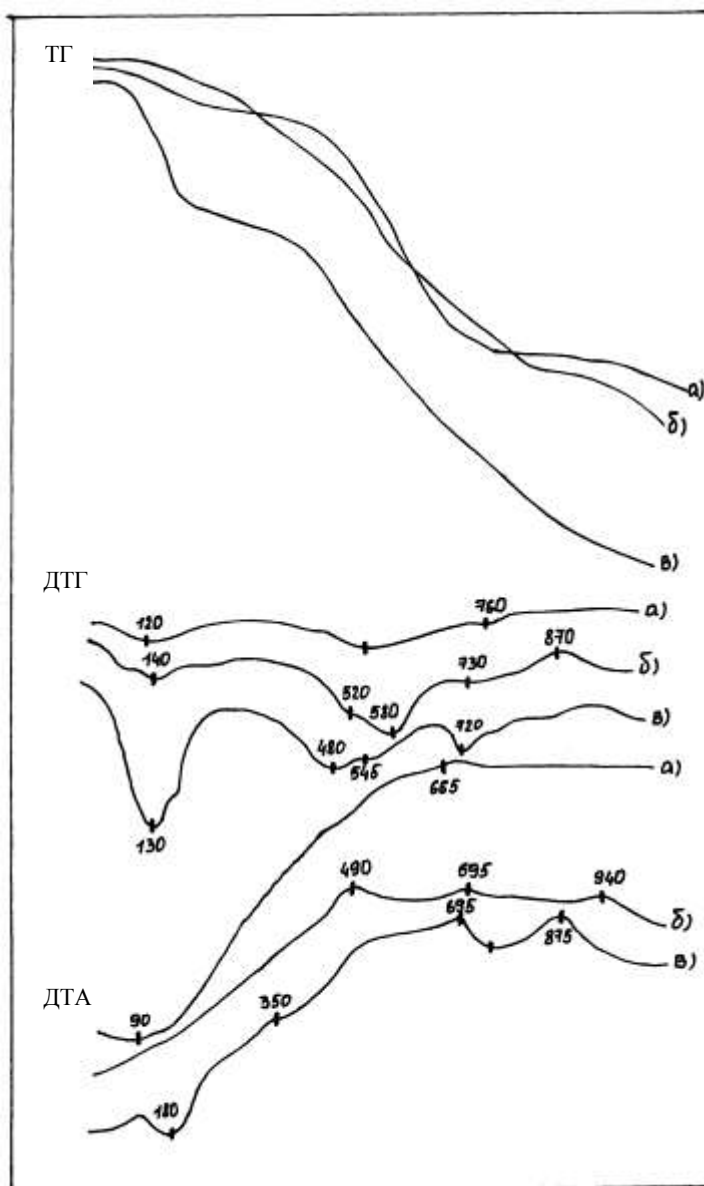


Рис. 1.17. Дериwатограммы составов:
 а – МК+ГЛ; б – МК+ГЛ+NaCl; в – МК+ГЛ+CaCl₂

Получение обжиговых материалов пониженной средней плотности на основе МК и жидкого стекла (ЖС) также возможно при 650 °С. Результат дериватографического анализа шихты рациональных составов свидетельствует о том, что дегидратация гидросиликатов натрия происходит в температурном интервале, который предшествует периоду интенсивной кристаллизации и совпадает с ним (рис. 1.18).

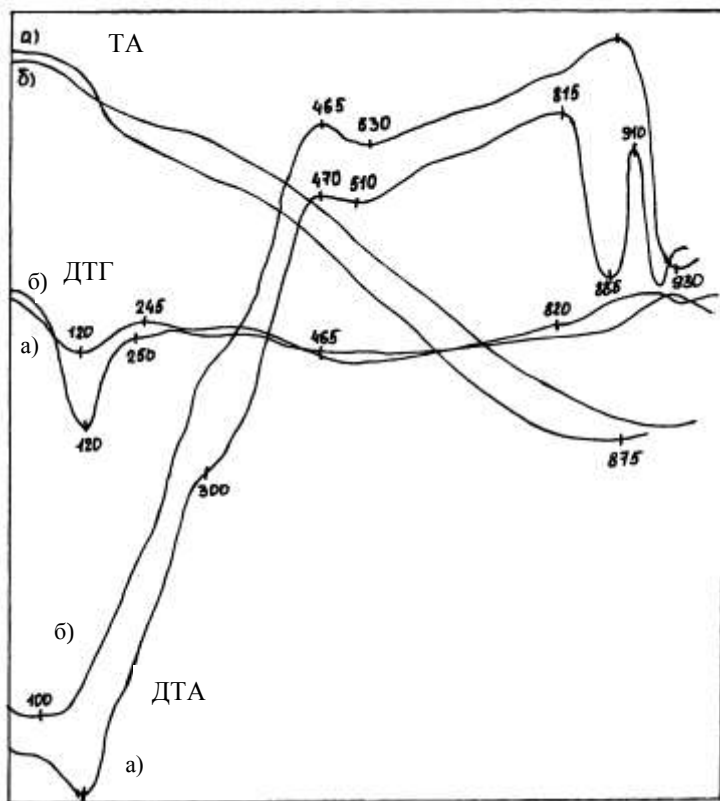


Рис. 1.18. Дериватограммы материала на основе МК и ЖС:
а – образцы полусухого прессования; *б* – образцы пластического формования

Выявлено, что в образцах на основе микрокремнезема и жидкого стекла, термообработанных при 600...650 °С, происходит кри-

сталлизация кристобаллита. Это обеспечивает формирование водостойкого материала с прочностью при сжатии образцов полусухого прессования до 39 МПа и образцов пластического формования – до 18 МПа. Материал полусухого прессования, изготовленный из смеси МК (77 %) и ЖС третьего модуля (23 %) и термообработанный при 650 °С, характеризуется маркой по морозостойкости F35, средней плотностью 1 250 кг/м³ и прочностью при сжатии 30 МПа [6].

1.6.3. Термический анализ клинкерных минералов и цементного камня из клинкеров с разным содержанием минералов

Термический анализ клинкерных минералов, твердеющих в разных условиях. Так как тепловая обработка бетона является наиболее эффективным методом ускорения твердения, нашедшим широкое применение при заводском производстве сборных железобетонных конструкций, существенный интерес представляет вопрос о том, какие продукты гидратации образуются при твердении цемента в этих условиях.

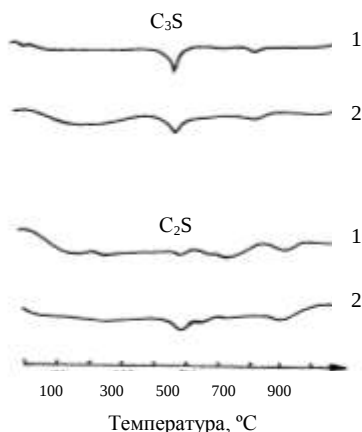


Рис. 1.19. Термограммы минералов C_3S и C_2S в зависимости от условий твердения:
1 – после 28 суток нормального твердения;
2 – после пропаривания при 80 °С

В этой связи изучено влияние пропаривания при 80 °С и условий нормального твердения на фазовый состав новообразований, возникающих при гидратации C_3S и C_2S [8].

На термограммах гидратированных материалов не обнаружены различия (рис. 1.19). На основании этих исследований установлено, что при пропаривании образуются те же соединения, что и при нормальном твердении.

В то же время физико-механические испытания образцов показали, что при пропаривании химическая активность минералов C_3S и C_2S

используется в меньшей степени, чем при нормальном твердении. Образующиеся при пропаривании рыхлые структуры неустойчивы, и в дальнейшем прочность их изменяется весьма неравномерно.

По мнению авторов [8], образование рыхлых дефектных структур при пропаривании является не следствием изменения фазового состава новообразований, а условиями формирования их физической структуры.

Влияние пропаривания и различных условий последующего твердения на состав продуктов гидратации C_3A и C_4AF было изучено И. В. Кравченко. Исследования показали, что количество связанной воды в пропаренных и непропаренных образцах было практически одинаковым, что говорит о тождественности фазового состава продуктов гидратации. Термографические исследования пропаренных минералов C_4AF и C_3A показали, что дифференциальные кривые нагревания пропаренных минералов C_4AF и C_3A имеют близкий характер (рис. 1.20).

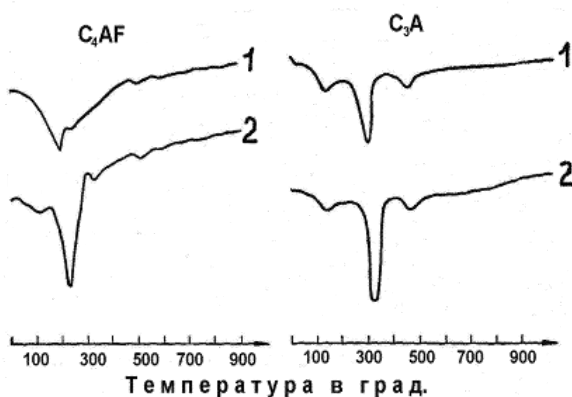


Рис. 1.20. Термограммы минералов C_4AF и C_3A :
1 – после 28 суток нормального твердения; 2 – после пропаривания при 80 °C

Однако образцы из C_4AF имеют высокую прочность, а из C_3A – нулевую. Отличие в термограммах заключалось лишь в том, что у C_4AF , подвергнутого пропариванию, первый эндотермический эффект при 170 °C более растянут [6].

Термический анализ цементного камня. При исследовании цементного камня дифференциально-термический анализ показывает характерные эндотермические реакции, вызванные обезвоживанием гидратных новообразований и разрушением их кристаллической структуры, а также экзотермические реакции, обусловленные образованием при высоких температурах новых соединений. С помощью этого метода в цементном камне удастся определить гидроксид кальция, кальцит, гидросиликаты кальция различного состава, гидроалюминаты кальция, разнообразные комплексные соединения, различные виды и модификации гипса и другие новообразования. Для надежного определения в цементном камне перечисленных новообразований необходимо иметь термограммы их чистых препаратов (эталон).

На термограмме портландцементного камня нормального твердения (рис. 1.21) выявлены три основных эндотермических эффекта, вызванных удалением адсорбционной воды из гелеобразных продуктов гидратации и кристаллогидратной воды из гидросульфоалюмината кальция (140°C), а также дегидратацией $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (510°C) и диссоциацией CaCO_3 (800°C).

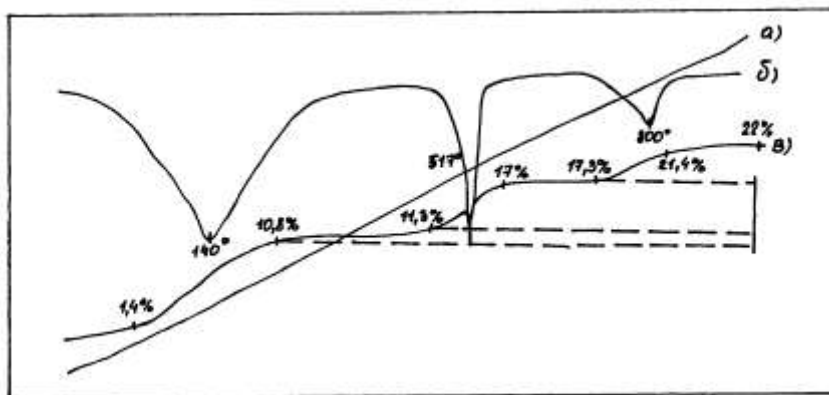


Рис. 1.21. Комплексная термограмма цементного камня:
a – температурная кривая; *б* – дифференциальная кривая; *в* – кривая потери массы

Характер кривых ДТА зависит от минералогического состава портландцементного клинкера. В табл. 1.6 приведен минералогиче-

ский состав четырех разных клинкеров. К низкоалюминатным клинкерам относят I и III разновидности, к высокоалюминатным – II и IV. В то же время I и II разновидности относятся к белитовым клинкерам, III и IV – к алитовым.

Таблица 1.6

Минералогический состав портландцементных клинкеров

Клинкер	C_3S	$\beta-C_2S$	C_3A	C_4AF
I	3,90	73,33	7,25	13,04
II	4,87	72,69	15,04	5,05
III	61,09	12,35	7,71	14,50
IV	63,65	15,75	14,44	4,83

Примечание. Минералогический состав рассчитан по данным химического анализа.

Термограммы цементного камня из клинкера I (рис. 1.22, а) свидетельствуют о наличии двух основных фаз – гексагонального гидроалюминатного кальция C_4AH_{13} (150...190 °C) и карбоната кальция $CaCO_3$ (730...770 °C). После 7 суток гидратации термограммы показывают также присутствие в камне гидрата окиси кальция $Ca(OH)_2$ (470...480 °C). Небольшая эндотермическая впадина при 100 °C, появившаяся на термограммах через 28 суток, указывает на присутствие воды, адсорбционно связанной тонкодисперсными новообразованиями.

Термограммы образцов из клинкера II (рис. 1.22, б) сходны с таковыми для цементного камня из клинкера I по положению эффектов и характеру изменения кривых с течением времени.

Термические кривые цементного камня из клинкера III (рис. 1.22, в) включают эндотермические эффекты удаления адсорбционной связанной воды (140...150 °C), дегидратации $Ca(OH)_2$ (480...500 °C) и разложения $CaCO_3$ (760 °C). Через 3 суток гидратации на термограммах появляется новый эндотермический эффект при 170...200 °C, относящийся к гексагональному гидроалюминату кальция C_4AH_{13} . Эффект дегидратации $Ca(OH)_2$ с возрастом образцов увеличивается и через 6 месяцев становится весьма значительным.

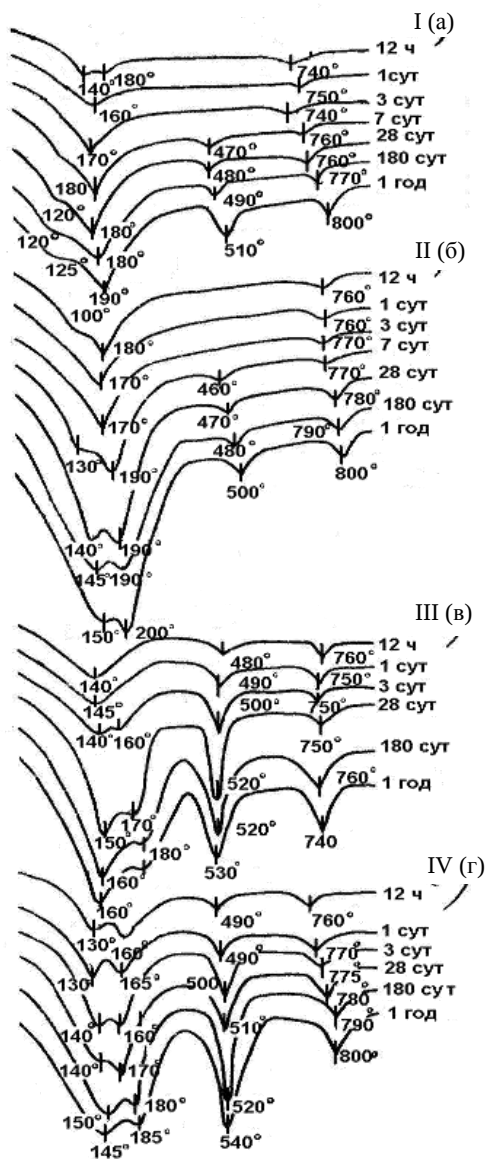


Рис. 1.22. Термограммы цементного камня из клинкеров I–IV в разные сроки гидратации

Кривые дифференциально-термического анализа образцов из клинкера IV (рис. 1.22, з) указывают на наличие в цементном камне гидрата окиси кальция, кальцита и гексагонального гидроалюмината кальция C_4AH_{13} (160...190 °С). В течение трех лет ни в одном из образцов не наблюдался переход C_4AH_{13} в кубический гидроалюминат кальция C_3AH_6 . Изменение с течением времени величины эффектов на термограммах характеризует процесс гидратации.

Результаты определения прочности образцов цементного камня с В/Ц = 0,3 из клинкеров I–IV, твердевших в нормальных условиях, представлены в табл. 1.7.

Таблица 1.7

Прочность при сжатии образцов цементного камня, МПа

Клинкер	Сроки твердения, сут			
	1	28	180	360
I	7	112	281	456
II	18	134	231	428
III	28	322	296	600
IV	44	325	403	618

Высокоалюминатные клинкера II и IV за счет быстрой кристаллизации гидроалюмината кальция в первые сутки гидратации обеспечивают прочность, вдвое большую, чем низкоалюминатные (I и III). Однако после 28 суток твердения это преимущество высокоалюминатных клинкеров не проявляется и дальнейшее нарастание прочности определяется гидросиликатной составляющей. Аليتовые клинкера III и IV, благодаря интенсивной гидратации алита, показали при всех сроках твердения более высокую прочность, чем белитовые.

Последовательное нарастание прочности цементного камня в процессе твердения определяется составом исходного клинкера и происходит параллельно изменению его микроструктуры фазового состава гидратных новообразований [7].

1.6.4. Термический анализ соединений, содержащих воду

Соединения, содержащие кристаллизационную и конституционную воду, входят в состав многих сырьевых материалов, используемых для производства вяжущих веществ, и являются основным

продуктом химических реакций между минералами вяжущих веществ и водой (реакций гидратации). Гидратированные соединения характеризуются небольшими размерами кристаллов, переменным составом, полифазностью осадков, что затрудняет проведение идентификационного анализа и является причиной получения разными исследователями отличающихся экспериментальных данных. Наиболее полные идентификационные характеристики в ходе исследования кристаллов получают при применении ДТА (табл. 1.8).

2. РЕНТГЕНОФАЗОВЫЙ АНАЛИЗ

2.1. Общие сведения

Рентгенографический анализ основан на методах исследования, в которых используется рентгеновское излучение. Этот вид анализа широко применяют для исследования минералогического состава сырья и готовой продукции, изучения фазовых превращений в материалах на разных стадиях их переработки в конечный продукт и в процессе эксплуатации, а также для определения параметров структуры кристаллических решеток. Метод рентгенографического анализа, используемый для изучения параметров элементарной ячейки вещества, называют *рентгеноструктурным*. Метод, предназначенный для исследования фазовых превращений и минералогического состава объектов, называют *рентгенофазовым*.

Методы рентгенофазового анализа (РФА) получили наибольшее распространение в практике исследования минеральных строительных материалов.

2.2. Рентгеновское излучение

Рентгеновское излучение, как и видимый свет, представляет собой электромагнитное излучение, но имеет свои особенности:

- длина волны рентгеновского излучения составляет от 0,01 до 1 нм, что в 1 000 раз меньше длины волны видимого света;
- энергия квантов рентгеновского излучения в 1 000 раз больше энергии фотонов видимого света;
- показатель преломления рентгеновского излучения незначительно отличается от единицы, следовательно, рентгеновские лучи распространяются прямолинейно, не преломляясь.

Таблица 1.8

**Температурные интервалы дегидратации
некоторых искусственных минералов**

Температура эффекта, °С	Наименование соединения
60...100	Адсорбционная вода, силикат натрия, гидрохлоралюминат кальция, $C_3ACl_2H_{12}$, C_2AH_8 , $Al(OH)_3$, $CSH(B)$
100...120	C_2SH_2 , $C_2S_3H_2$, гипс $CaSO_4 \cdot 2H_2O$, $\alpha - CaSO_4 \cdot 0,5H_2O$, $\beta - CaSO_4 \cdot 0,5H_2O$
120...170	Силикат натрия, $C_3ACaClH_{12}$, этtringит, низкоосновный гидросульфалюминат кальция, гиролит, CAH_{10} , C_4AH_{14} , $\alpha - CaSO_4 \cdot 0,5H_2O$
170...220	Карбоалюминаты кальция, $C_3A \cdot CaCl_2 \cdot H_{12}$, C_2AH_8 , C_4AH_{14} , $\beta - CaSO_4 \cdot 0,5H_2O$, $CaSO_4 \cdot 2H_2O$
220...250	Карбоалюминаты кальция, $C_3A \cdot CaSO_4H_{12}$, $\alpha - CaSO_4 \cdot 0,5H_2O$, $\beta - CaSO_4 \cdot 0,5H_2O$, $CaSO_4 \cdot 2H_2O$
250...300	Тоберморит, CAH_{10} , C_2AH_8 , C_4AH_{14} , этtringит
300...350	C_3AH_6 , $C_3A \cdot CaSO_4 \cdot H_{12}$
350...450	$C_2SH(A)$, $C_3A \cdot CaCl_2 \cdot H_{12}$, $\alpha - CaSO_4 \cdot 0,5H_2O$ (экз.), $\beta - CaSO_4 \cdot 0,5H_2O$ (экз.), $- CaSO_4 \cdot 2H_2O$ (экз.)
450...600	$C_2SH(A)$, $C_2SH(B)$, C_2SH_2 , CAH_{10} (экз.), C_3AH_6 , $C_3A \cdot CaSO_4 \cdot H_{12}$, $C_3A \cdot CaCl_2 \cdot H_{12}$, гирогранат
700...800	Гиролит, тоберморит, $C_2SH(C)$, C_2SH_2 , $C_3A \cdot CaSO_4 \cdot H_{12}$ (экз.), $C_4A_3H_3$
800...900	Ксонотлит, гиролит (экз.), тоберморит (экз.), $CSH(B)$ (экз.), алит, белит
900...1 000	CAH_{10} (экз.), алит
1 000...1 500	$CaSO_4$, силикат натрия, алит, белит

Примечание. (экз.) – экзотермический эффект.

Возникновение рентгеновских лучей может быть обусловлено ускорением или замедлением движения заряженных частиц. В том случае, если происходит торможение потока электронов (уменьшение их кинетической энергии) в поле атомов какого-либо вещества, то возникает «белое», т. е. сплошное (или тормозное), излучение. Зависимость интенсивности излучения (I) от длины волны (λ) при сплошном излучении непрерывна. Напротив, движущиеся и обладающие достаточно высокой кинетической энергией электроны приводят к появлению линейчатого (характеристического) спектра [2, с. 74; 4, с. 71]. Электроны при столкновении с атомами вещества передают часть своей энергии электронам внутренних слоев его электронной оболочки. Приобретая избыточную энергию, электрон внутреннего слоя переходит на более высокий энергетический уровень или совсем удаляется за пределы атома, что, в свою очередь, приводит к возбужденному состоянию атома. Такое состояние является неустойчивым (время жизни атома не более 8...10 с). При возвращении атома в невозбужденное состояние происходит переход электронов, обладающих более высокой энергией, на более

низкоэнергетические орбитали (внутренние оболочки атомов). В частности, вакансия, возникающая при удалении электрона из K -слоя, может быть занята L -электроном или M -электроном (рис. 2.1).

В результате таких переходов энергия атомов уменьшается и в соответствии со вторым постулатом Бора возникает излучение с частотой, определяемой соотношением

$$\lambda = (E_K - E_n) / h, \quad (2.1)$$

где E_K и E_n – энергии конечного и исходного состояния; h – постоянная Планка.

Эта частота соответствует рентгеновскому диапазону спектра электромагнитного излучения.

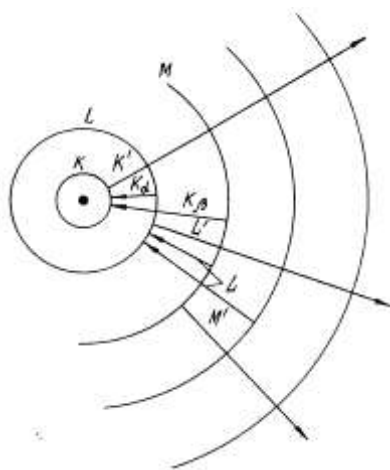


Рис. 2.1. Схема возникновения характеристического спектра рентгеновских лучей:

K' , L' , M' – возбуждение K , L , M -серии соответственно; K_α , K_β – излучение K -серии; L – излучение L -серии

Переход электрона на вакансию в K -слое приводит к возникновению излучения одной из линий набора, называемого K -серией; переходы на вакансии в L -слое – к возникновению L -серии линий и т. д. Совокупность линий всех серий образует характеристический спектр, положение линий которого зависит от природы вещества, облучаемого электронами.

Линии K , образующиеся при переходе электронов на K -слой с двух различных подуровней L -уровня, обозначаются K_{α_1} и K_{α_2} (при их совместном рассмотрении – K_α), а с M -уровня – K_β . При переходе с L -уровня образуются линии L и т. д. Наиболее интенсивны линии K_{α_1} и K_{α_2} и K_β .

Излучение K_α представлено двумя линиями K_{α_1} и K_{α_2} с близительным соотношением интенсивностей $I_{\alpha_1} \approx I_{\alpha_2}$, так как на одной атомной оболочке электрон может находиться в нескольких энергетических состояниях и при переходах излучать разную энергию. Излучение K_β представлено несколькими линиями, которые настолько близки по длине волны, что в практике рентгенографического анализа не разрешаются.

Рентгеновские лучи получают в специальных рентгеновских трубках с высоким вакуумом (разряжение составляет $10^{-5} \dots 10^{-8}$ мм рт. ст.), обеспечивающим беспрепятственное движение электронов.

Источником пучка электронов служит находящийся в трубке катод, имеющий вид спирали из вольфрамовой проволоки (рис. 2.2).

Электроны, испускаемые вольфрамовой спиралью 3, раскаленной благодаря пропусканию через нее электрического тока, ускоряются под действием разности потенциалов и бомбардируют поверхность анода. Для изготовления анода используют молибден, вольфрам, железо, кобальт, никель, медь, хром и другие металлы. Анод служит источником излучения рентгеновских лучей.

Как уже отмечалось выше, при торможении потока электронов возникает тормозное излучение, а при движении электронов с высокой кинетической энергией – характеристическое излучение. Тормозное излучение со сплошным спектром зависит от энергии летящего электрона и не зависит от материала, из которого изготовлен анод. При этом сплошной спектр состоит из лучей с различной длиной волны. Характеристическое излучение с линейчатым

спектром возникает в результате энергетических изменений в атомах анода и тесно связано со строением кристаллической решетки материала анода и величиной приложенного напряжения.



Рис. 2.2. Рентгеновская трубка:

1 – корпус трубки; 2 – рентгеновские лучи от анода; 3 – поток электронов от катода; 4 – окно из слабопоглощающего материала

С увеличением атомного номера вещества анода длина волны характеристического излучения в пределах одной серии уменьшается.

Длинноволновое рентгеновское излучение называется мягким, коротковолновое – жестким. Граница между ними условна ($1 \text{ \AA}$). Для каждого анода $\lambda_{K\alpha} > \lambda_{K\beta}$, поскольку $(E_L - E_K) > (E_M - E_K)$, $I_\alpha \geq I_\beta$ и вероятность перехода электрона на K -оболочку с соседней L -оболочки выше за счет исключения экранирования.

Величина порога (энергии) тормозного излучения определяется прочностью связи электронов в атоме анода. Наиболее прочно связаны K -электроны. Для их выбивания из атома требуется наибольшая энергия, которой отвечает самый высокий порог возбуждения. Все линии K -серии для данного анода имеют один порог возбуждения. Порог возбуждения других линий ниже. Поэтому если присутствует K -серия, то присутствуют и другие возможные для данного анода серии характеристического излучения. В частности, переход электрона с L -уровня на K -уровень ($L \rightarrow K$) создает возможности для последующих переходов ($M \rightarrow K$) и др.

Рентгеновский спектр, получаемый при использовании рентгеновской трубки с медным анодом (антикатодом), включающий сплошную и характеристическую составляющие, представлен на рис. 2.3. Интенсивности этих двух составляющих определяются

величиной ускоряющего напряжения, обеспечивающего достаточно высокую скорость электронов [2, с.75].

2.3. Дифракция рентгеновских лучей

Ранее отмечалось, что характерной особенностью рентгеновских лучей как электромагнитных волн является их весьма малая длина (0,01...1,0 нм). Величинами такого же порядка измеряют расстояние между атомами (ионами) в узлах пространственной решетки кристаллических веществ. При проникновении в кристаллическое вещество рентгеновские лучи рассеиваются электронами частиц, заселяющих плоские сетки. Этот процесс может быть рассмотрен как отражение рентгеновских лучей плоскими сетками (рис. 2.4). Совокупность «сетчатых плоскостей» по отношению к рентгеновскому излучению является дифракционной решеткой вследствие соизмеримости длины волны с межплоскостным расстоянием. При падении рентгеновских лучей на кристалл происходит их дифракция: каждый атом, на который падает рентгеновский луч, становится вторичной волной. При этом рентгеновские лучи, проходя через вещество, приводят электроны его атомов в колебательные движения. Волны, рассеянные электронами атомов исследуемого вещества, распространяются по всем направлениям. Однако, вследствие закономерного расположения атомов (центров рассеивания), рентгеновские лучи, подобно волнам видимого света, интерферируют, в результате чего в одних направлениях происходит их усиление, а в других – ослабление.

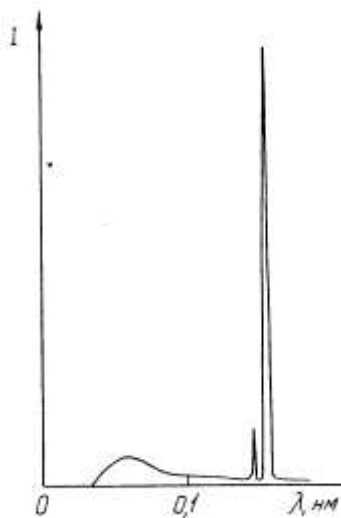


Рис. 2.3. Спектр испускания рентгеновских лучей (Cu – анод, $u = 40$ кВ)

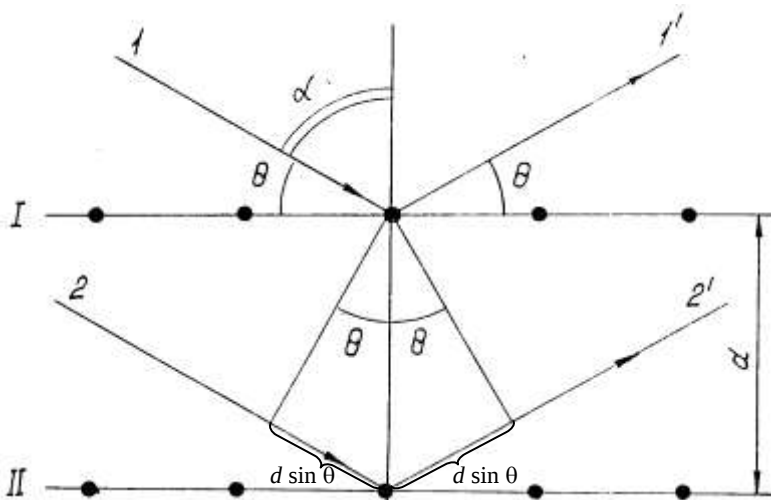


Рис. 2.4. Схема отражения рентгеновских лучей от плоских сеток одного семейства

Установлено, что максимум интерференции (максимальная амплитуда) возникает при условии, что разность хода (Δ) двух лучей первичного пучка равняется целому числу длин волн ($n\lambda$). В противном случае, если $\Delta \neq n\lambda$, лучи не находятся в одной фазе и происходит взаимное погашение отраженных волн.

Принято считать, что первичный пучок монохроматичен, когерентен и параллелен.

Используя геометрический подход, легко убедиться, что результат интерференции определяется разностью хода падающих и отраженных лучей ($\Delta = 2d \sin \theta$). Следовательно, условие возникновения дифракционного максимума примет вид

$$n\lambda = 2d \sin \theta, \quad (2.2)$$

где d – межплоскостное расстояние, Å или нм; θ – угол между направлением луча и отражающими плоскостями кристалла (угол дифракции или угол скольжения), ...°; λ – длина волны рентгеновских лучей, Å или нм; n – порядок отражения (целое число 1, 2, 3, ..., n).

Важно отметить, что максимумы будут наблюдаться при различных углах θ для семейств плоских сеток с разными межплос-

костными расстояниями d . Выражение (2.2) носит название уравнения Вульфа–Брегга и лежит в основе рентгенографического анализа. Именно с учетом этого уравнения составлены эталонные таблицы межплоскостных расстояний, которыми пользуются при расшифровке рентгенограмм [4, с. 182–313; 11].

Важно отметить, что при выполнении анализа индивидуальность наборов семейств плоских сеток для каждого кристаллического вещества обеспечивает и индивидуальность дифракционной картины. В свою очередь, дифракционная картина показывает распределение интенсивности в зависимости от значений угла отражения θ .

При выборе излучения для получения рентгенограмм следует учитывать некоторые особенности, представленные ниже.

Распределение рефлексов отражений на рентгенограмме в соответствии с уравнением (2.2) зависит от длины волны λ падающего излучения. В частности, чем меньше λ , тем меньше θ для всех рефлексов, и наоборот. Кроме того, отражения от семейств плоских сеток со значениями $d < \lambda/2$ не могут быть получены, поскольку в данном случае значение $\sin \theta$ должно было бы превышать единицу. Вышесказанное свидетельствует о том, что для получения хорошо разрешенной дифракционной картины следует подбирать λ рентгеновского излучения и, как следствие, материал анода. Вместе с тем необходимо учитывать размеры межплоскостных расстояний элементарной ячейки исследуемых веществ. Например, если размеры составляют 0,3...0,6 нм, то целесообразно использовать медный анод. Значения λ для излучения K_α некоторых материалов приведены в табл. 2.1 [2, с. 77–78].

Удаление электронов с K - или L -оболочки атомов исследуемого вещества приводит к возникновению вторичного рентгеновского излучения. Интенсивность такого излучения тем выше, чем больше коэффициент поглощения рентгеновских лучей этим веществом. Чем выше интенсивность вторичного излучения, тем хуже качество рентгенограмм, т. к. увеличивается интенсивность фона. Зависимость коэффициента поглощения от длины волны излучения характеризуется наличием резких изменений – скачков. Длины волн, соответствующие скачкам, называют краями полос поглощения.

При выполнении съемки важное значение имеет правильный выбор излучения. Для этого необходимо использовать излучение

либо с большей длиной волны, либо с меньшей – в сравнении с краями полос поглощения атомов исследуемого вещества (рис. 2.5, *а, б*). В противном случае коэффициент поглощения излучения будет высоким (рис. 2.5, *в*) [2, с. 78].

Таблица 2.1

Длины волн рентгеновского излучения наиболее распространенных материалов антикатада

Материал	Длина волны, нм	
	$\lambda(K_{\alpha_1})$	$\lambda(K_{\alpha_2})$
Mo	0,070926	0,071354
Cu	0,154050	0,154434
Ni	0,165783	0,166168
Co	0,178890	0,179279
Fe	0,193357	0,193991
Cr	0,228962	0,229352

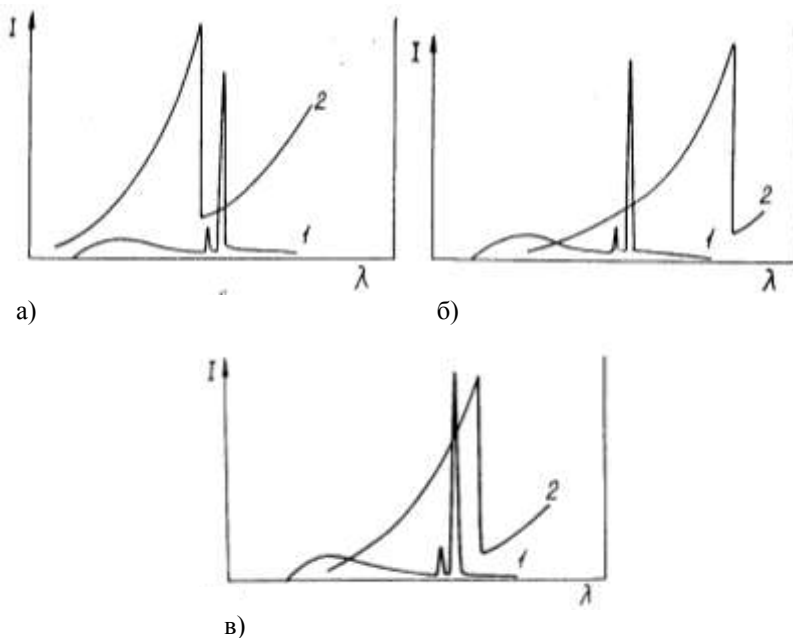


Рис. 2.5. Спектры испускания (1) и поглощения (2) при правильном (*а, б*) и неправильном (*в*) выборе излучения

Для получения дифракционной картины рентгенограммы в основном применяют немонохроматизированное излучение. Такое излучение включает «сплошную» составляющую, а также все компоненты характеристического спектра. В связи с этим при съемке возникают дифракционные картины как α -, так и β -излучения, что, в свою очередь, затрудняет расшифровку рентгенограмм из-за необходимости отделять β -рефлексы от α -рефлексов. В то же время именно α - и β -рефлексы обеспечивают наибольшую интенсивность пиков.

Для ослабления β -излучения и, следовательно, облегчения расшифровки используют свойство вещества селективно поглощать рентгеновские лучи с длинами волн, соответствующими краям поглощения. С этой целью на пути пучка излучения K -серии ставят тонкую пластинку (фильтр) из материала с краем поглощения, находящемся между длинами волн α - и β -излучений (рис. 2.6).

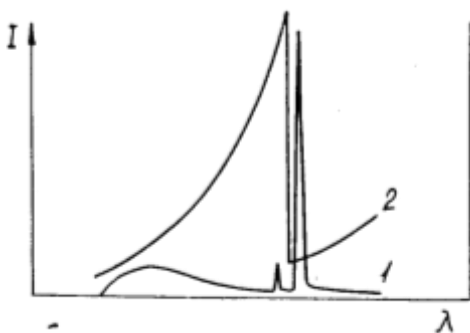


Рис. 2.6. Спектры пропускания (1) и поглощения (2) рентгеновских лучей материалом фильтра

При этом наблюдается ослабление как α -, так и β -излучения. Однако для последнего оно в несколько сот раз выше. В качестве фильтра применяется элемент с порядковым номером, на единицу меньше порядкового номера элемента, используемого в качестве материала для анода. В частности, при излучении Cu_k используют фильтр из никелевой фольги [2, с. 72].

2.4. Методы съемки рентгенограмм и аппаратура

Методы съемки рентгенограмм классифицируют по способу регистрации излучения на фотографические и дифрактометрические.

Применение методов первой группы предусматривает фоторегистрацию рентгеновского излучения, под воздействием которого наблюдается почернение фотоэмульсии. Дифрактометрические методы съемки рентгенограмм, реализуемые в дифрактометрах, отличаются от фотографических тем, что дифракционная картина регистрируется последовательно во времени.

2.4.1. Фотографический метод регистрации рентгеновских лучей

Возможны три варианта съемки с фоторегистратцией, которые принципиально различаются между собой (прил. В).

Метод вращения монокристалла предполагает использование монохроматического излучения. Монокристаллический образец обычно имеет размер 0,2...1 мм и должен быть хорошо огранен. Его устанавливают так, чтобы определенное кристаллографическое направление в кристалле совпадало с его осью вращения. Пленка располагается в камере и образует цилиндрическую поверхность, ось которой совпадает с осью вращения. Рентгенограмма, получаемая в результате съемки, включает пятна, которые группируются вдоль параллельных горизонтальных линий, называемых слоевыми (рис. 2.7) [4, с. 79].

Вращение монокристалла может быть неполным или заменяться качанием (колебанием) в пределах некоторого угла (5...15°).

Методом Лауэ пользуются, если монокристалл не имеет хорошей и правильной огранки. При этом применяется полихроматическое излучение. Фотопленка неподвижна, имеет обычно плоскую форму и может быть расположена либо за образцом (прямая съемка), либо между образцом и источником излучения (обратная съемка). Дифракционная картина регистрируется в виде пятен, группирующихся по эллиптическим линиям при прямой съемке (лауэ-граммы, рис. 2.8) [4, с. 79] или по гиперболическим – при обратной съемке (эпиграммы).

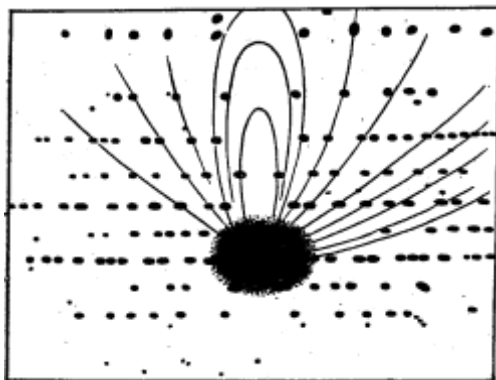


Рис. 2.7. Рентгенограмма вращения монокристалла циркона (ZrSiO_4) по оси c

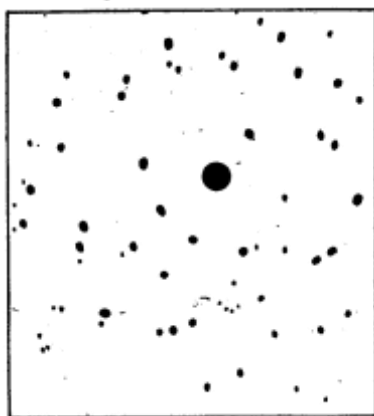


Рис. 2.8. Лауэграмма монокристалла кремния

При исследовании силикатных строительных материалов наибольшее применение находит метод порошков.

Метод порошка (метод Дебая–Шерера) предусматривает использование монохроматического рентгеновского излучения и поликристаллических образцов из тонкоизмельченного порошка (размер частиц менее 100 мкм). Порошок может быть помещен в цилиндрическую трубку из рентгеноаморфного вещества, напри-

мер из раствора целлулоида в ацетоне. Если исследуемый материал пластичен, то его протягивают в проволоку и отжигают. В обоих случаях длина образца составляет 5...15 мм, а диаметр – 0,3...0,8 мм. Порошок может быть также наклеен на подложку. Используются и образцы в виде плоских шлифов.

Регистрация дифракционной картины на фотопленке при использовании метода порошка осуществляется в рентгеновских камерах. В качестве примера на рис. 2.9 изображена схема рентгеновской камеры Дебая.

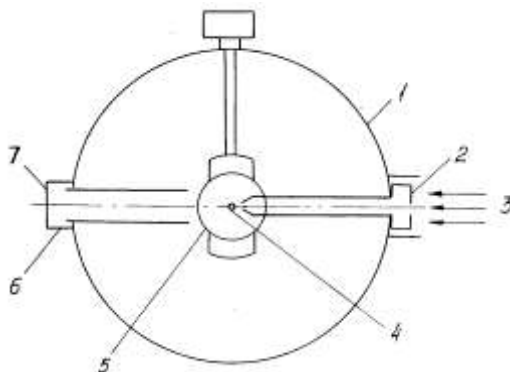


Рис. 2.9. Схема рентгеновской камеры Дебая

Металлический корпус 1 камеры имеет форму цилиндра. По его внутренней поверхности размещается полоска фотопленки, также свернутая в цилиндр. Коллиматор 2 предназначен для вырезания из падающего рентгеновского излучения 3 узкого пучка, подаваемого на образец. Образец 4 устанавливают на магнитной пластинке 5 перпендикулярно ее поверхности с помощью пластилина. Положение магнитной пластинки с образцом внутри камеры регулируют, используя магнит, который вместе со шкивом, позволяющим вращать пластинку, находится с наружной стороны задней стенки камеры. Ловушка 6 предназначена для улавливания той части излучения, которая не участвует в дифракции. Контроль расположения рентгеновского пучка осуществляется с помощью экрана из флуоресцирующего материала 7. Подобную конструкцию имеют и другие рентгеновские камеры общего назначения [2, с. 80].

Среди огромного количества кристалликов (порядка 10^9), находящихся в поликристаллическом образце и расположенных хаотично, всегда присутствуют такие, в которых плоские сетки некоторого семейства наклонены по отношению к падающему на образец рентгеновскому пучку под углом θ_1 , удовлетворяющим уравнению Вульфа-Брегга. Схема съемки поликристаллического образца приведена на рис. 2.10.

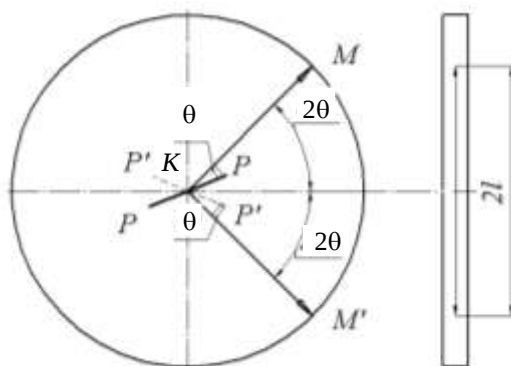


Рис. 2.10. Схема съемки поликристаллического образца:

PP и $P'P'$ – исходная и симметричная атомные плоскости;
 KM и KM' – дифракционные лучи, отраженные от исходной и симметричной атомных плоскостей; θ – угол отражения; $2l$ – расстояние между парой дужек от пересечения дифракционных конусов

От плоских сеток этого семейства отражается рентгеновское излучение с возникновением дифракционного максимума KM . В то же время для данной плоской сетки атомов PP в исследуемом образце обязательно найдется такая сетка атомов $P'P'$, которая займет положение, симметричное исходной плоской сетке PP . Поэтому от симметричной плоской сетки также отражается рентгеновское излучение с возникновением дифракционного максимума KM' . Дифракционные лучи, отраженные от исходной и симметричной атомных плоскостей, имеют одинаковый угол с направлением первичного пучка. В целом лучи образуют коническую поверхность с углом раствора 4θ .

Отражение рентгеновского излучения от плоских сеток другого семейства с иными значениями d даст конические поверхности с другими углами раствора – $4\theta_1$, $4\theta_2$, $4\theta_3$ и т. д. (рис. 2.11).

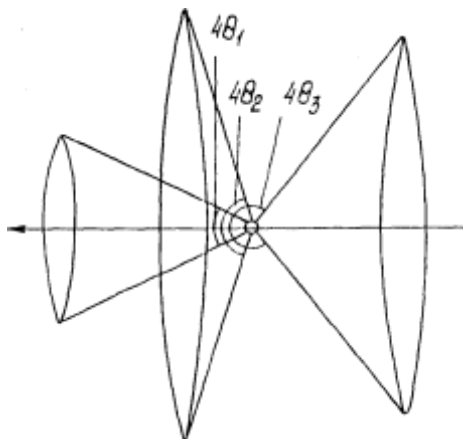


Рис. 2.11. Схема образования отраженными рентгеновскими лучами конических поверхностей

В результате пересечения этих конусов с фотопленкой дифракционная картина регистрируется в виде системы пар дужек (рис. 2.12). Каждая такая пара представляет собой след от пересечения с пленкой одного из конусов [2, с. 81; 4, с. 80; 3].

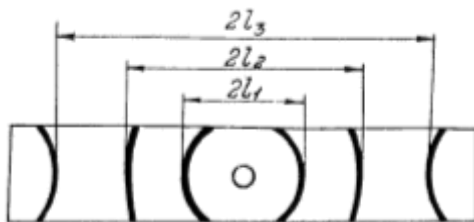


Рис. 2.12. Дифракционная картина, зарегистрированная на фотопленке

Существует несколько схем съемки рентгенограмм при использовании метода порошка с фоторегистрацией. Эти схемы раз-

личаются взаимным расположением образца, фотопленки, первичного пучка рентгеновского излучения и другими факторами.

Сведения, включающие особенности подготовки проб, способов получения и регистрации дифракционной картины фотографическим способом, представлены в приложении.

2.4.2. Ионизационный метод регистрации рентгеновских лучей

В отличие от методов с фотографической регистрацией в дифрактометрах регистрация дифракционной картины осуществляется последовательно во времени. Пленку в дифрактометре заменяет щель счетчика,двигающегося по окружности вдоль дифрагированного пучка рентгеновских лучей, т. е. дифракционная картина получается постепенно, линия за линией по мере поворота счетчика. В связи с этим «экспозиция» отдельных линий (дифракционных максимумов) оказывается весьма малой и для получения достаточной интенсивности отражений необходимо использовать фокусирующие методы съемки.

Фокусировка в дифрактометрах осуществляется по методу изогнутого образца (схема Зеемана–Болина) или по методу плоского образца (схема Брегга–Брентана). В первом случае фокус рентгеновской трубки, изогнутый образец и щель счётчика располагаются на одной окружности постоянного радиуса. Счетчик движется вокруг оси, проходящей через центр этой окружности. Во второй, более распространенной схеме (рис. 2.13) фокусировки, щель счётчика и рентгеновская

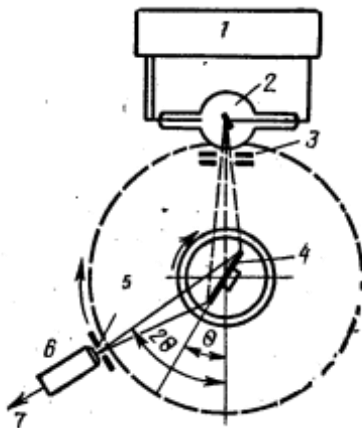


Рис. 2.13. Схема дифрактометрической съемки плоского образца [4]:
1 – генераторное устройство;
2 – рентгеновская трубка; 3 – диафрагма первичного пучка; 4 – образец;
5 – диафрагма; 6 – счетчик;
7 – соединение с регистрирующим устройством

трубка располагаются на окружности определенного радиуса, по ней движется счетчик, а в центре ее находится вращающийся образец. В этой схеме используется плоский образец, поверхность которого во время съемки должна всегда оставаться касательной к окружности фокусировки, т. е. окружности, на которой в данный момент находятся фокус рентгеновской трубки, центр плоского образца и входная щель счетчика. Для этого необходимо, чтобы при повороте счетчика на угол 2θ образец повернулся на угол θ , с тем чтобы угловая скорость вращения счетчика была вдвое больше угловой скорости вращения образца [4, с. 81].

Рентгеновские лучи делают газ, которым наполнен счетчик, проводником электричества. Величина электрического тока зависит от интенсивности рентгеновского излучения. Импульсы тока усиливаются и преобразуются в механическую энергию, затем передаются на потенциометр для записи кривой интенсивности отражения.

2.5. Расшифровка рентгенограмм

Основной целью расшифровки рентгенограмм является определение значений d/n и относительных интенсивностей рефлексов. Методика расшифровки различна при фотографической и дифрактометрической съемке.

При *фотографической регистрации* излучения измеряется расстояние $2l$ между серединами каждой пары симметричных дужек, образованных одним и тем же дифракционным конусом. Из найденного значения $2l$ необходимо вычесть поправку, обусловленную поглощением рентгеновского излучения в образце. Зная радиус камеры R , по значению $2l$ определяют значение θ . В частности, учитывая, что $2l$ равно длине дуги, на которую опирается угол осевого сечения дифракционного конуса 4θ , составляем пропорцию

$$\begin{cases} 2l - 4\theta, \\ 2\pi R - 360 \end{cases}$$

и, следовательно, получаем

$$2l = 4\theta \cdot 2\pi R / 360,$$

$$\theta = 360 \cdot 2l / (8\pi R).$$

Очевидно, что $\theta = k \cdot 2l$, где k – постоянная величина.

Относительная интенсивность рефлексов оценивается по степени почернения пленки, определяемой либо визуально, либо путем измерения интенсивности проходящего через пленку светового пучка с помощью микрофотометра. Оценка проводится обычно с использованием качественной пятибалльной (очень слабая, слабая, средняя, сильная, очень сильная) либо десятибалльной количественной шкалы.

При съемке дифрактограмм ионизационным методом на диаграммной ленте автоматически проставляются с определенным шагом, например $0,5^\circ\theta$, реперные линии (рис. 2.14).

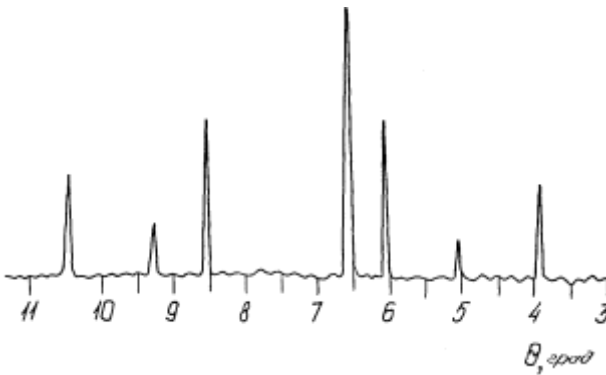


Рис. 2.14. Общий вид рентгенодифрактограммы

Для вычисления угла θ_n , отвечающего какому-либо рефлексу, необходимо:

- определить цену деления N диаграммной ленты; для этого измеряют расстояние между двумя реперными отметками и находят количество угловых минут, соответствующее 1 мм диаграммной ленты;
- измерить расстояние l_n от максимума каждого пика до ближайшей реперной отметки с целым числом градусов и умножить эту величину на цену деления N диаграммной ленты ($l_n N$);

- прибавить полученное значение, если расстояние измеряется до ближайшей, предшествующей пику отметки ($\theta_n = \theta_{n-1} + l_n N$); вычесть полученное значение, если расстояние измеряется до ближайшей, следующей за пиком отметки ($\theta_n = \theta_{n+1} - l_n N$).

Относительную интенсивность рефлексов оценивают следующим образом:

- интенсивность того пика, для которого она максимальна, принимают за 100 (стобалльная шкала) или за 10 (десятибалльная шкала);

- относительные интенсивности остальных пиков находят как $(I / I_{\max}) 100$ или $(I / I_{\max}) 10$, где I и $I_{\max}$ – интенсивность анализируемого и максимального рефлекса (пика) по высоте, мм.

2.6. Качественный и количественный рентгенофазовый анализ

При выполнении рентгенофазового анализа определяют и наличие кристаллических фаз, и их количество в веществе. В связи с этим используют качественный и количественный анализ.

2.6.1. Качественный анализ

Назначение качественного рентгенофазового анализа – определение (идентификация) природы кристаллических фаз, содержащихся в исследуемом материале. Анализ основан на том, что каждое индивидуальное кристаллическое соединение дает специфическую рентгенограмму с определенным набором линий (дифракционных максимумов) и их интенсивностью. В настоящее время имеются достоверные рентгенографические данные о большом числе известных кристаллических соединений, эталонные рентгенограммы которых приводятся в различной справочной литературе или отдельных публикациях [4, 10, 11].

Сущность качественного рентгенофазового анализа (РФА) материалов заключается в сопоставлении значений d/n – рефлексов межплоскостных расстояний – и их относительных интенсивностей отражений I с эталонными рентгенограммами. Значение d/n определяют для каждого рефлекса по известному значению θ с помощью уравнения Вульфа–Брегга. Эталонные сведения по рентгено-

граммам представлены в справочниках или картотеках в виде таблиц значений d/n и I . Они могут дополняться другими сведениями: значениями параметров элементарной ячейки, кристаллооптическими данными, сведениями о симметрии, условиях синтеза и т. д. Наиболее обширной является картотека Американского общества испытаний материалов, которая постоянно пополняется.

Кристаллы каждого индивидуального химического соединения дают специфическую, только им присущую рентгенограмму с характерными величинами d/n рефлексов и относительной интенсивностью отражений I .

Знание химического состава вещества облегчает расшифровку рентгенограммы, так как позволяет сделать предположение о возможном минералогическом составе продукта. Идентификация фазы считается достаточно надежной, если на рентгенограмме зафиксировано не менее трех наиболее интенсивных ее линий. В ряде случаев требуется и большее их количество. Это важно учитывать при расшифровке рентгенограмм поликристаллических веществ, так как возможно совпадение некоторых отражений. С увеличением доли какого-либо минерала в смеси количество его аналитических линий и интенсивность возрастают, а с уменьшением величины кристаллов ($< 10^{-5}$ см), повышением степени искаженности кристаллической решетки чувствительность РФА снижается. Идентификация фазы с помощью РФА возможна только в том случае, если ее содержание в образце не ниже некоторого минимального содержания. В частности, РФА цементного клинкера дефрактометрическим методом позволяет идентифицировать клинкерные минералы при их содержании 2...3 %.

По рекомендации А. П. Зубехина [2, с. 88...89], для сокращения времени идентификации минералов целесообразно создавать ключи, в которых указывают значения d/n и I для нескольких (обычно трех) наиболее интенсивных рефлексов, отвечающих конкретному кристаллическому веществу. Данные сведения представлены в справочниках или картотеках. Возможны разные варианты расположения сведений: либо в алфавитном порядке химических формул или наименований веществ, либо в порядке убывания значений d/n указанных рефлексов. Для каждого вещества в ключе указывают номер таблицы или карточки, по которым ее легко найти.

На начальном этапе анализа рентгенограммы исследуемой пробы выбирают рефлекс с наибольшей интенсивностью. При наличии нескольких таких рефлексов выбирают тот, которому соответствует наименьшее значение d/n . Далее разыскивают в ключе наборы рефлексов, отвечающие кристаллическим веществам, присутствие которых можно предполагать в образце, и включающие рефлекс со значением d/n , близким к выбранному. Если экспериментальная рентгенограмма содержит рефлексы, значения которых соответствуют значениям d/n и I всех других рефлексов, указанных в ключе для данного минерала, то ее сравнивают с полным набором эталонной рентгенограммы. После этого делают заключение о присутствии конкретного минерала в исследуемой пробе. Затем выбирают наиболее интенсивный пик из оставшихся рефлексов и повторяют аналогичные действия до тех пор, пока все рефлексы не будут отнесены к тому или иному кристаллическому веществу. Ранее уже отмечалось, что некоторые рефлексы могут иметь для нескольких кристаллических фаз близкие значения d/n и совпадать на рентгенограмме.

2.6.2. Количественный анализ

Количественный РФА, в задачу которого входит определение количественного содержания отдельных фаз в многофазовых поликристаллических материалах, основан на зависимости интенсивности дифракционных максимумов (отражений) от содержания определяемой фазы. С увеличением содержания той или иной фазы интенсивность ее отражений увеличивается. Однако для многофазовых препаратов зависимость между интенсивностью и содержанием данной фазы неоднозначна, поскольку величина интенсивности отражения определяемой фазы зависит не только от ее содержания, но и от показателя μ , характеризующего степень ослабления рентгеновского пучка при прохождении через данное вещество. Указанный показатель ослабления μ исследуемого вещества зависит от показателей ослабления и содержания всех фаз, входящих в его состав. Таким образом, любой метод количественного анализа должен тем или иным способом учитывать или исключать влияние изменения показателя ослабления μ при изменении состава препара-

ратов, нарушающего прямую пропорциональность между содержанием данной фазы и интенсивностью ее дифракционного отражения.

Известны несколько методов количественного рентгенофазового анализа многофазовых препаратов. Для порошковых материалов наиболее распространенным и точным принято считать метод внутреннего стандарта (метод подмешивания). Сущность его заключается в том, что к исследуемому веществу примешивается точно известное количество эталонного вещества.

Линейная зависимость и исключение влияния на результаты показателя μ достигаются в результате одинакового воздействия изменения поглощения рентгеновского излучения на интенсивность отражений определяемой фазы и эталона.

При проведении количественного рентгенофазового анализа необходимо придерживаться следующих правил:

1. Определение количества данной фазы проводится по интенсивности какой-либо одной характерной линии с известным значением d/n , называемой аналитической. При выборе аналитической линии желательно, чтобы она имела большую интенсивность. Поскольку аналитические линии фаз при исследовании многофазовых препаратов не должны совпадать и накладываться друг на друга, то выбор таких линий часто бывает ограничен, в связи с чем приходится использовать линии с небольшой интенсивностью, что затрудняет анализ и приводит к уменьшению точности идентификации данной фазы. При исследовании многофазовых препаратов желательно, чтобы аналитические линии всех определяемых фаз располагались в достаточно узком интервале углов. Например, при исследовании портландцементного клинкера в качестве аналитических линий его основных минералов могут быть выбраны линии: для C_3S – 0,302 нм; C_2S – 0,286 нм; C_3A – 0,270 нм; C_4AF – 0,263 нм. Следует отметить, что сильная аналитическая линия 0,302 нм для C_3S накладывается на очень сильную линию 0,303 нм кальцита. Поэтому если клинкер подвергся в какой-то степени гидратации и сопутствующей ей карбонизации, то результаты рентгеновского анализа могут быть сильно искажены. В связи с этим по некоторым данным для C_3S рациональнее брать аналитическую линию с $d/n = 0,177$ нм.

2. В качестве внутреннего стандарта (эталонного вещества) следует выбирать вещество, которое прежде всего имело бы интенсивную линию, не накладывающуюся на аналитические линии определяемых фаз и лежащую вблизи них. Желательно, чтобы эталонное вещество имело показатель ослабления, близкий к показателю ослабления определяемых фаз. Количество добавки эталонного вещества обычно колеблется в пределах 10...20 %.

3. Большое влияние на точность анализа оказывает размер кристаллов исследуемого вещества, тщательность его смешивания с эталоном, наличие преимущественной ориентировки кристаллов отдельных фаз и т. д. Средние размеры кристаллов в порошкообразных препаратах по возможности должны находиться в пределах от 5 до 40 мкм. С целью увеличения вероятности попадания кристаллов в отражающее положение, плоские исследуемые образцы следует вращать вокруг нормали к их плоскости, в результате чего можно в несколько раз снизить ошибку в определении. Для исключения вероятности появления преимущественной ориентировки размеры кристаллов должны быть как можно меньше, а глубина кюветы (держателя образца) – возможно большей. Удаление излишков вещества из кюветы должно осуществляться не уплотнением и заглаживанием, а срезанием лезвием. Методика смешивания исследуемого материала с эталоном должна, безусловно, обеспечивать высокую степень гомогенности препаратов.

4. Съемку порошкообразных дифрактограмм для каждого состава при построении градуировочного графика и для каждого исследуемого состава рекомендуется производить несколько (3...4) раз с перенабивкой препаратов [4, с. 90...91].

Ниже приведен пример количественного РФА клинкера и портландцемента.

Для проведения анализа в качестве внутреннего эталона принимают флюорит (CaF_2), так как интенсивные его линии с $d = 0,316$ нм ($2\theta = 28^\circ 10'$) находятся вблизи от аналитических линий минералов цемента. Ю. С. Малининым в физико-химической лаборатории НИИЦемент в качестве аналитических линий выбраны: для C_3A – 0,270 нм ($2\theta = 33^\circ 04'$), для C_4AF – 0,263 нм ($2\theta = 33^\circ 56'$), для C_3S – 0,302 нм ($2\theta = 29^\circ 28'$), для C_2S – 0,286 нм ($\theta = 15^\circ 35'$).

Поскольку подавляющее большинство линий C_2S накладывается на линии других клинкерных минералов и выбранный в качестве аналитической линии пик с $d/n = 0,286$ нм имеет весьма небольшую интенсивность, точность количественного определения C_2S относительно невелика. Рентгенограммы основных минералов клинкера, на которых аналитические линии заштрихованы, приведены на рис. 2.15. Следует отметить, что на рентгенограммах значения d/n приведены в Å.

Для получения градуировочных кривых эталонные смеси составляют из искусственно синтезированных минералов C_3A , C_4AF , C_3S , C_2S в сочетании с эталоном CaF_2 . Состав смесей должен характеризоваться значительным колебанием содержания одного из минералов при постоянстве содержания других.

На рентгенограммах синтезируемой смеси «минерал + эталон CaF_2 » измеряют интенсивность линий, считая за начало пиков уровень фона, и по полученным результатам строят градуировочные графики для количественного определения соответственно C_3A , C_4AF , C_3S , C_2S [1, с. 205...208].

Эти графики (рис. 2.16) построены в координатах «процентное содержание минерала в эталонной смеси – отношение интенсивности аналитической линии минерала к аналитической линии CaF_2 ».

По рентгенограмме смеси минералов клинкера (портландцемента) с эталоном CaF_2 (рис. 2.17) определяют интенсивность аналитических линий минералов и эталона, составляют отношения между ними и далее, используя градуировочные графики (рис. 2.16), определяют количественное содержание минералов.

Ошибки рентгенофазового анализа могут быть следующими: при анализе долго лежащего цемента, в котором могла пройти частичная гидратация, возможно наложение аналитической линии C_3S (0,302 нм) на линию, относящуюся к кальциту (0,303 нм); неточность определения C_4AF и C_3A может быть вызвана образованием из них твердых растворов. Для получения надежных данных содержание C_3A и C_4AF в клинкере должно быть не менее 5 %, а C_2S – не менее 15 %.

Рассмотрим пример количественного рентгенофазового анализа некоторых природных и искусственных веществ, имеющих существенное значение для технологии силикатных и тугоплавких неметаллических материалов.

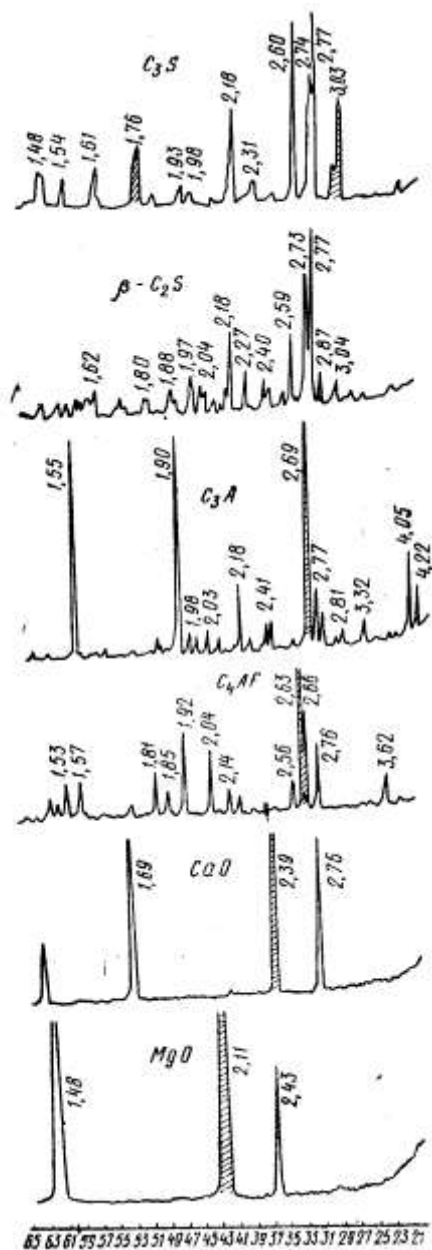


Рис. 2.15. Рентгенограммы минералов клинкера

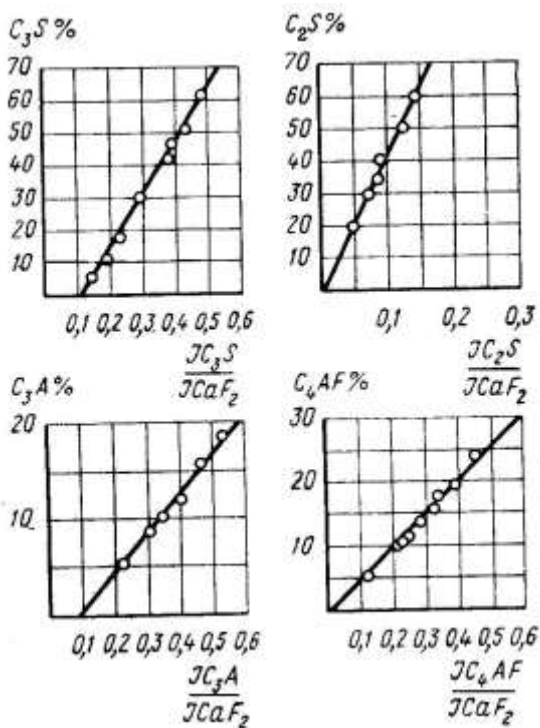


Рис. 2.16. Градуировочные графики для количественного определения содержания C_3S , C_2S и CaF_2

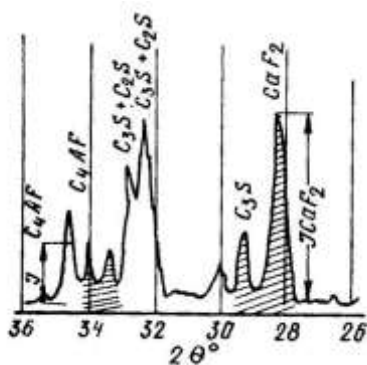


Рис. 2.17. Рентгенограмма смеси минералов клинкера с эталоном CaF_2

Кварц относится к хорошо окристаллизованным минералам с очень малыми колебаниями химического состава. Однако совершенство структуры у частиц размером более 30 мкм приводит к возникновению эффекта, следствием которого является снижение интенсивности рефлексов на рентгенограммах. С другой стороны, при слишком тонком измельчении на поверхности частиц кварца образуется значительный слой аморфного материала, что также приводит к снижению интенсивности рефлексов. Поэтому существенное значение имеет точное воспроизведение процесса измельчения в ходе подготовки проб. При определении кварца в промышленных пылях чаще всего используют метод внутреннего стандарта. В качестве внутреннего стандарта можно использовать, например, флюорит CaF_2 . Аналитическая линия кварца, выбираемая в этом случае, – пик с $d/n = 0,334$ нм, а для флюорита рассматривают пик с $d/n = 0,316$ нм.

Результаты рентгенографического и химического определения кварца в горных породах хорошо согласуются, в то время как петрографический метод систематически дает заниженные результаты из-за трудности обнаружения под микроскопом тонкодисперсного кварца. Анализ смесей, содержащих кварц, кристобалит и тридимит, несколько затрудняется вследствие наложения самых сильных пиков кристобалита ($d/n = 0,404$ нм) и тридимита (0,431 нм), в то время как аналитический пик кварца (0,334 нм) свободен от наложений.

Трудности количественного рентгенофазового анализа силикатов связаны главным образом с изоморфизмом и структурными несовершенствами и в меньшей степени с образованием текстуры, дисперсностью и другими факторами. Усиление отражений от плоскости спайности, вследствие преимущественной ориентации кристалликов, может наблюдаться, например, у полевых шпатов.

Особые сложности возникают при количественном рентгенофазовом анализе глинистых минералов, что связано с морфологией кристаллов, особенностями их структуры, широким изоморфизмом, наличием многочисленных политипных разновидностей и преимущественной ориентации частиц. Дифрактограммы этих минералов обычно содержат большое число слабых и асимметрично размытых дифракционных пиков, поэтому для точности резуль-

татов анализа важное значение имеет тщательная юстировка дифрактометра и строгий выбор режима съемки. При этом должна обеспечиваться приемлемая воспроизводимость степени текстурирования в процессе изготовления образцов [2, с. 95...96].

2.7. Применение рентгенофазового анализа для диагностики цементного камня

В работе З. М. Ларионовой [7] идентифицированы кристаллические новообразования цементного камня из клинкеров разного минералогического состава (табл. 2.2).

Таблица 2.2

Минералогический состав портландцементных клинкеров

Клинкер	C_3S	$\beta - C_2S$	C_3A	C_4AF
I	3,90	73,33	7,25	13,04
II	4,87	72,69	15,04	5,05
III	61,09	12,35	7,71	14,50
IV	63,65	15,75	14,44	4,83

По данным РФА, продуктами гидратации силикатной составляющей клинкеров I–IV, твердеющих при нормальной температуре, являются гидрат окиси кальция (линии с $d = 0,492; 0,311; 0,263; 0,1972; 0,1924; 0,1684$ нм) и тоберморитоподобный гидросиликат ($d = 0,303; 0,280; 0,183$ нм), линии которого перекрываются на рентгенограммах линиями негидратированных зерен клинкера. По литературным данным, состав тоберморитоподобной фазы близок к C_2SH_2 . В образцах цементного камня длительного твердения (180 сут и более) наряду с $Ca(OH)_2$ и C_2SH_2 обнаружен кальцит $CaCO_3$ ($d = 0,386; 0,304; 0,249; 0,228; 0,209; 0,1918; 0,187$ нм), который образуется в результате карбонизации гидроокиси кальция.

На рентгенограммах цементного камня из клинкеров I–IV в возрасте одного года (рис. 2.18) по высоте линий с $d = 0,49; 0,311; 0,263$ нм видно, что в алитовых клинкерах III и IV значительно больше гидрата окиси кальция, чем в белитовых I и II. Линии с $d = 0,78...0,82$ нм (угол $2\theta = 11^\circ$) характеризуют гидроалюминатную составляющую цементного камня.



Рис. 2.18. Рентгенограммы цементного камня из клинкера I–IV через 1 год твердения (значения d/n указаны в Å)

Продуктом гидратации алюмосодержащей составляющей клинкеров I–IV (C_3A или C_4AF) является гексагональный гидроалюминат кальция. Состав его зависит от состава не только исходного алюмосодержащего минерала (C_3A или C_4AF), но и силикатной части клинкера.

На рис. 2.19 и 2.20 даны участки рентгенограмм цементного камня клинкеров I–IV, относящиеся к гидроалюминату кальция.

В высокоалюминатных клинкерах II и IV (рис. 2.19) сначала образуется гидроалюминат кальция C_4AH_{13} с линией $d/n = 0,82$ нм. В течение 28 суток гидратации он переходит в гидрат с линией $d/n = 0,78$ нм.

Исследования показали, что изменение межплоскостного расстояния в гидроалюминате кальция необратимо и связано с полиморфным превращением кристаллогидрата.

Известно несколько модификаций гексагональных гидроалюминатов кальция. Гидроалюминат C_4AH_{19} определяется на рентгенограмме по $d/n = 1,06$ нм. Этот гидроалюминат сравнительно легко дегидратируется с образованием α - и β -форм C_4AH_{13} , которые имеют соответственно $d/n = 0,82$ нм и $0,78$ нм. В исследованиях образование β -гидрата с $d/n = 0,78$ нм наблюдается в системах, способных давать высокое пересыщение жидкой фазы по CaO , и чем раньше устанавливается пересыщение, тем быстрее процесс. По рис. 2.19 видно, что при гидратации алитового клинкера IV в тесте с $B/C = 0,3$ уже через 12 ч отмечено образование гидроалюмината кальция с $d/n = 0,78$ нм, который далее не изменяется. В тесте с $B/C = 0,5$ и в суспензии с $B/C = 10$, где пересыщение жидкой фазы по CaO достигается медленнее, сначала образуется гидроалюминат с $d/n = 0,82$ нм, переходящий в гидрат с $d/n = 0,78$ нм.

На рис. 2.19 время достижения высокого пересыщения жидкой фазы по CaO в гидратирующихся клинкерах II и IV увеличивается справа налево в результате повышения количества воды в системе и уменьшения содержания алита.

Через 1 год твердения в цементном камне из высокоалюминатных клинкеров II и IV наряду с C_4AH_{13} обнаружен гидрокарбоалюминат кальция $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot CaCO_3 \cdot 10H_2O$ с $d/n = 0,76$ нм.

В белито-алюмоферритовом клинкере I, где алюмосодержащий минерал близок по составу к C_6A_2F , при гидратации образуется α -гидрат $C_4A(F)H_{13}$, линия которого имеет $d/n = 0,82$ нм. Как

видно из рис. 2.20, этот гидрат устойчиво существует в образцах цементного камня.

Линия с $d/n = 0,73$ нм принадлежит негидратированному алюмоферриту кальция.

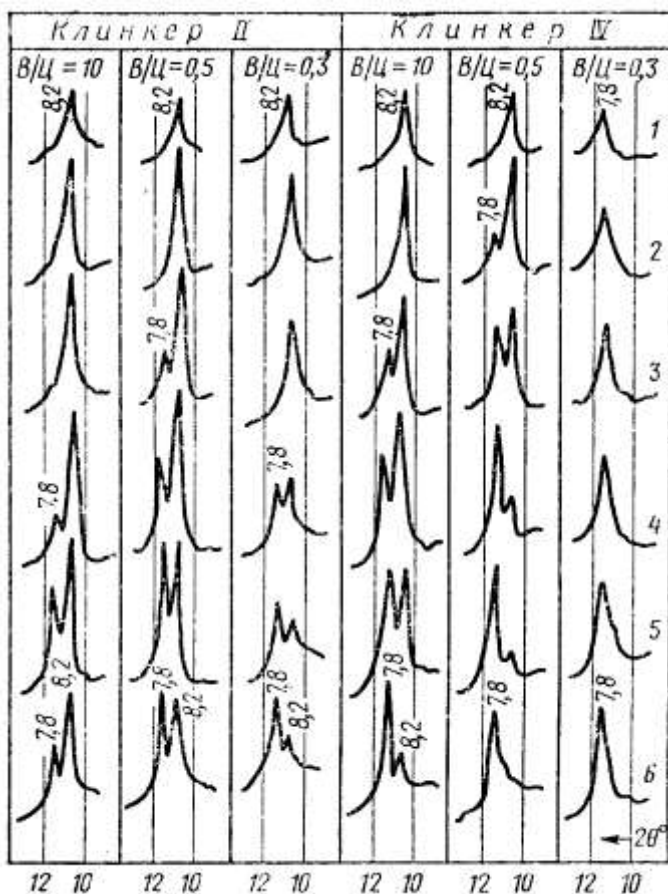


Рис. 2.19. Участок рентгенограммы цементного камня из высокоалюминатных клинкеров II и IV после гидратации в течение:
1 – 12 часов; 2 – 1 суток; 3 – 3 суток; 4 – 7 суток; 5 – 14 суток;
6 – 28 суток (значения d/n указаны в Å)

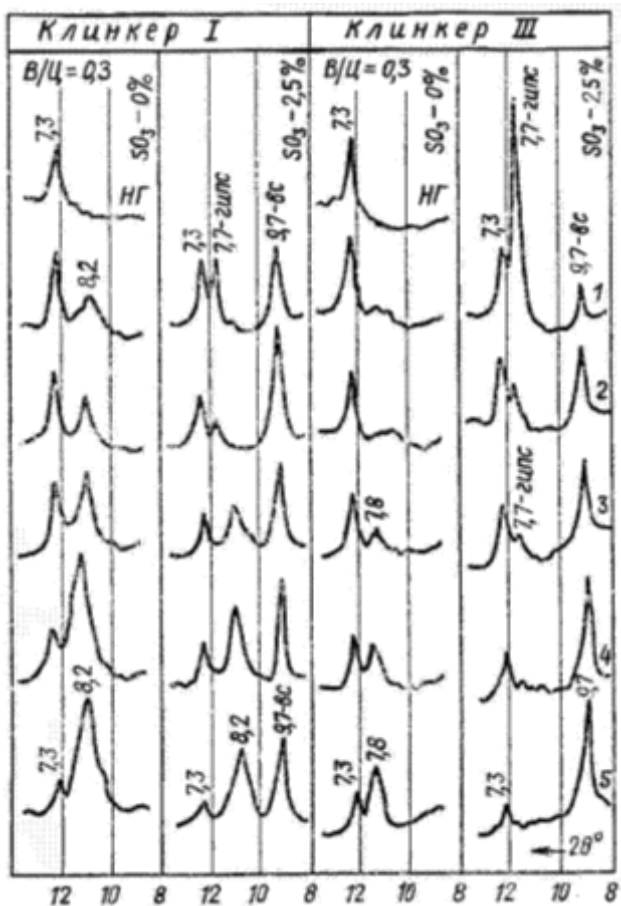


Рис. 2.20. Участок рентгенограмм цементного камня из низкоалюминатных клинкеров I и III после гидратации в течение: 1 – 12 часов; 2 – 1 суток; 3 – 3 суток; 4 – 7 суток; 5 – 28 суток; НГ – негидратированные клинкера (значения d/n указаны в Å)

В цементном камне из алиито-алюмоферритового клинкера III образуется β - $C_4A(F)H_{13}$, линия которого с $d/n = 0,78$ нм отчетливо проявляется только через 7 суток гидратации и далее не изменяется. Следует отметить, что в алитовом клинкере III гидратация алюмоферрита кальция замедлена по сравнению с белитовым клинкером I [7].

2.8. Зарубежный опыт применения рентгенофазового анализа в цементном производстве

Рентгеновская дифрактометрия является стандартным методом анализа в лабораторных автоматизированных системах, применяемых в цементной промышленности Германии. Современные системы не только позволяют определять содержание свободной извести и минералов в клинкере, но и дают возможность устанавливать содержание CO_2 в цементе.

Основными составляющими сырьевой смеси обычно являются известняк различных геологических формаций и глинистые породы (мергель, глина, сланец и др.). В зависимости от требований, к этим компонентам могут добавляться и другие корректирующие добавки, такие как песок, боксит или железная руда.

Для того чтобы выдержать конкуренцию в цементном производстве, следует соблюдать стандартное качество сырьевых материалов и продукции.

В настоящее время значительная часть необходимых лабораторных исследований, от отбора проб до статистической оценки качества готовой продукции, осуществляется современными лабораторными автоматизированными системами. На рис. 2.21 показана принципиальная схема лабораторной автоматизированной системы «Полаб» [8].

Знание точного минералогического состава сырьевых материалов потребуется при выборе типа и размеров производственного оборудования. Например, информация о содержании кварца в сырьевых материалах необходима для проектирования помольного оборудования, а сведения о спекаемости сырьевых смесей определяют выбор оборудования для обжига.

Многочисленные перекрывающиеся пики на дифрактограммах и их смещения весьма затрудняют использование автоматических дифрактометров для контроля качества продукции на цементных заводах. Отражения, свободные от наложения других минералов, в клинкере и цементе практически отсутствуют. Это является причиной снижения качества диагностики (воспроизводимости) минералогического состава. Усовершенствование программного обеспечения, повышение мощности компьютеров позволили сократить продолжительность рентгеновского дифракционного анализа –

за счет автоматизации и соответственно увеличения частоты отбора проб.

Особое внимание уделено подготовке проб. При этом предусмотрен способ подготовки, позитивно влияющий на отражательную способность кристаллических решеток. В частности, для подготовки проб применяют мельницы тонкого помола с регулируемой скоростью, в которых поддерживается постоянная температура.

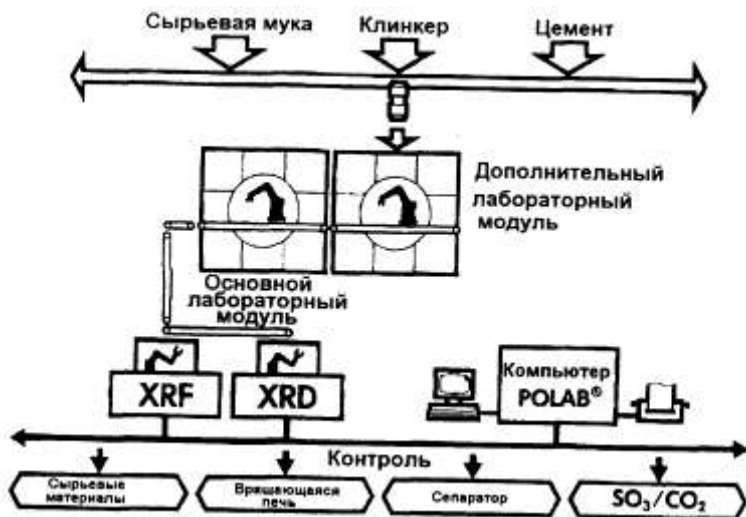


Рис. 2.21. Принципиальная схема лабораторной автоматизированной системы «Полаб»

Рентгеновские анализаторы, используемые в современных автоматизированных заводских лабораториях, являются интегрированными порошковыми дифрактометрами. Эти аппараты оборудованы рентгеновскими трубками с медным антикатодом, автоматизацией ширины щели, линейным фокусом, вращением пробы и монохроматором, а также контролером угла отражения. Как правило, эти аппараты герметизированы, что обеспечивает эффективную защиту от пыли.

Определение содержания свободной извести. Это один из ключевых методов контроля качества. Содержание свободной извести ($\text{CaO}_{\text{своб}}$) является критерием степени обжига клинкера.

Причиной повышенного содержания свободной извести, наряду с недостаточной степенью обжига, может быть неправильная подготовка сырьевой смеси или медленное охлаждение клинкера. Повышенное содержание свободной извести (приблизительно $> 2,5\%$) нежелательно, так как оно может вызвать деструкцию в строительном растворе или бетоне [8]. Время химического анализа ее содержания составляет примерно 30 минут.

Содержание $\text{CaO}_{\text{своб}}$ определяется по рефлексу, соответствующему значению $2\theta = 37,4^\circ$ (рис. 2.22).

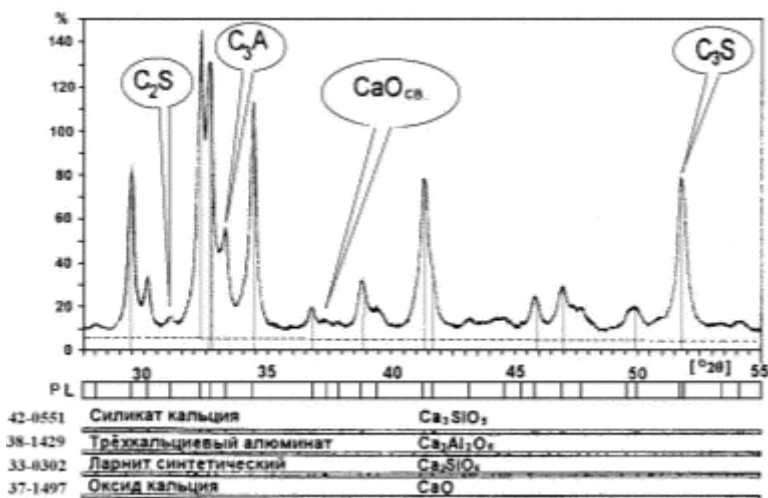


Рис. 2.22. Дифрактограмма клинкера

После поиска «максимального пика» измеряют его высоту. Измеренные величины интенсивности прямо пропорциональны содержанию свободной извести, определенной химическим анализом (рис. 2.23).

Время анализа, включая поиск «максимального пика», составляет приблизительно 3 минуты. В целом при определении $\text{CaO}_{\text{своб}}$ достигается воспроизводимость примерно $\pm 0,2\%$ абсолютного значения.

Количественный фазовый анализ клинкера. Лабораторная система «Полаб» позволяет определять содержание каждой клинкерной фазы в зависимости от технологических особенностей

конкретного производства. Это необходимо для оптимизации процесса обжига. Наиболее важное значение имеет определение содержания алита (C_3S), так как существует прямая зависимость между его содержанием и прочностью цемента.

Для диагностики клинкерных минералов рекомендуется использовать значения углов отражения (2Θ) и соответствующих им межплоскостных расстояний (d/n), представленных в табл. 2.3.

Расчет площади пиков интегрированием с измерением фона в двух точках позволяет достигнуть максимальной точности определения силикатных фаз C_3S и C_2S . Из-за перекрытия пиков для алюминатных фаз C_3A и C_4AF можно использовать только измерение с поиском «максимального пика» и учетом фона.

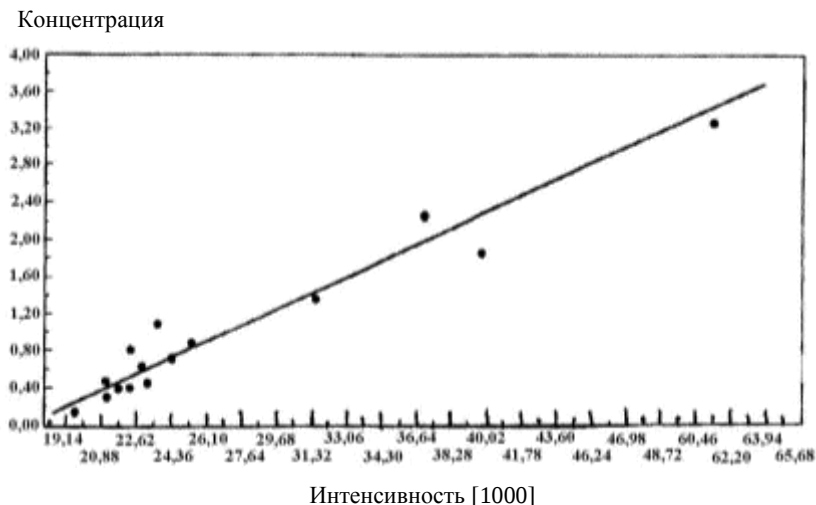


Рис. 2.23. Калибровочный график для свободной извести

Таблица 2.3

Характеристика клинкерных минералов

Наименование минерала	Угол отражения 2Θ , ... °	Межплоскостное расстояние d/n , Å
C_3S	51,8	1,77
C_2S	31,0	2,88
C_3A	33,2	2,70

Время измерения для определения четырех клинкерных фаз и содержания свободной извести составляет приблизительно 8 мин. Интегрирование площадей производится со скоростью сканирования 100 с на 10° угла отражения 2θ , а время измерения фона – с двух сторон по 20 с на каждую. Пиковый максимум алюминатных отражений измеряется в течение 40 с. Для фоновой поправки следует выбрать и использовать для обоих отражений угол 2θ в диапазоне $28,5^\circ$.

Таким образом, разработка нового программного обеспечения и увеличение мощности компьютеров дают возможность применения новых подходов к контролю качества сырья и готовой продукции в цементном производстве [8].

2.9. Применение рентгенофазового анализа для диагностики сырьевых компонентов и обжиговых материалов на их основе

Исследования, выполненные в БрГУ О.Е. Волковой, С.В. Патраманской, С.М. Максимовой под руководством Н.А. Лоховой, показали возможность использования микрокремнезема – отхода Братского завода ферросплавов – в качестве сырьевого компонента для изготовления керамических изделий. С целью регулирования свойств изделий на основе МК изучено влияние на них добавок алюмосиликатного состава (глиежи, высококальциевая зола-унос, зола от сжигания осадков сточных вод УИЛПК), а также жидкого стекла и др.

Показана эффективность применения таких добавок – интенсификаторов спекания, как хлористые соли [6], фторсодержащие отходы БрАЗа (просыпь от дробления отработанной угольной футеровки электролизеров).

Использование метода рентгенофазового анализа для диагностики состава сырьевых компонентов и шихт при последовательном нагревании позволяет установить взаимосвязь фазового состава с физико-техническими свойствами материала. Ниже приведен пример интерпретации результатов РФА сырьевых компонентов и материалов на основе микрокремнезема и глиежей для установления механизма формирования их свойств.

2.9.1. Характеристика сырьевых материалов

Результаты рентгенофазового анализа (рис. 2.24) свидетельствуют о том, что МК состоит преимущественно из рентгено-аморфной фазы. Кристаллическая фаза присутствует в незначительном количестве и представлена кристаллическим кремнием ($d/n = 0,313; 0,192$ нм) и карборундом ($d/n = 0,217; 0,154$ нм).

В составе ГЛ обнаружено присутствие β -кварца по дифракционным пикам – 0,167; 0,182; 0,212; 0,228; 0,245; 0,334; 0,425 нм; полевых шпатов в форме анортита – 0,320; 0,374; 0,402 нм; гематита – 0,250; 0,269 нм и карбонатов – 0,302 нм. Не следует исключать возможность присутствия муллита, характерные рефлексы линий которого совпадают с рефлексами линий β -кварца.

Химический состав сырьевых компонентов представлен в табл. 2.4.

Таблица 2.4

Химический состав сырьевых компонентов

Наименование компонентов	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	Fe ₂ O ₃	Na ₂ O	K ₂ O	Al ₂ O ₃ (акт)	TiO ₂	SO ₃	п.п.п.
МК (IV поля)	90,79	0,79	0,36	1,08	0,45	0,43	0,36	9,77	-	-	4,38
ГЛ	65,22	18,43	2,13	1,83	6,69	1,32	3,11	3,64	0,82	0,14	0,58

2.9.2. Особенности формирования фазового состава и свойств керамического черепка на основе микрокремнезема и глиежей

При исследовании взаимосвязи фазового состава и свойств образцов из композиций МК + ГЛ и МК + ГЛ + добавка, термообработанных при температурах 100...1050 °С с интервалом в 50 °С, было обнаружено следующее.

Соотношение компонентов в образцах соответствовало смеси рационального состава – 70 % МК, 30 % ГЛ. Расход добавки хлористой соли – 3 мас. % сверх 100 % основной шихты. Из предварительно гранулированной шихты методом полусухого прессования (удельное давление 30 МПа) формовались образцы-цилиндры, которые после сушки подвергались термообработке и соответствующим испытаниям.

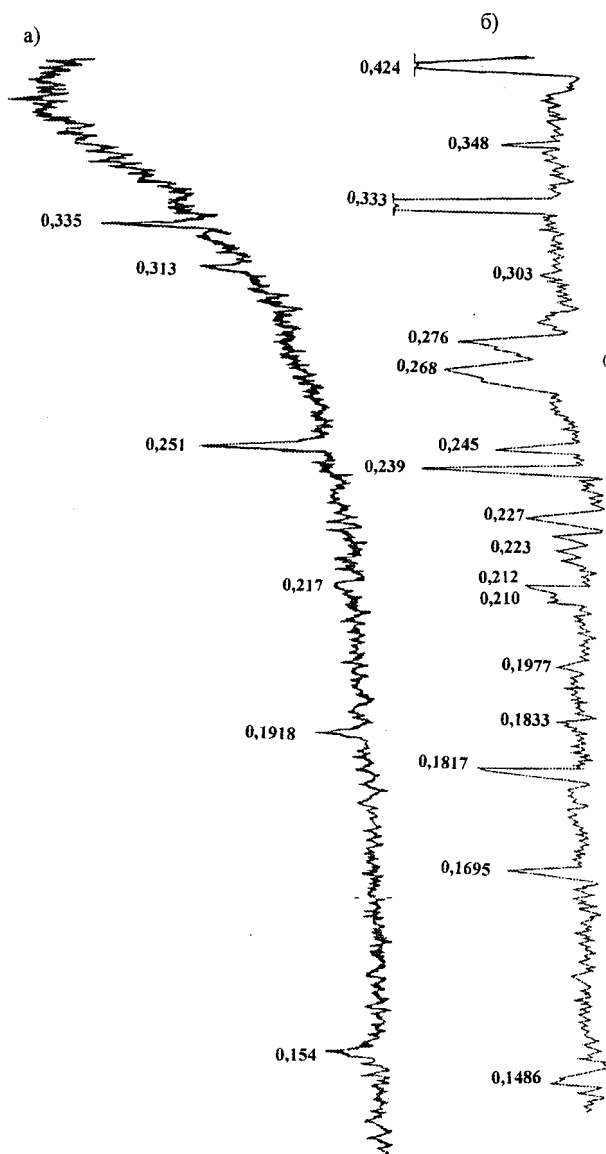


Рис. 2.24. Рентгенограммы:
 а – микрокремнезем БЗФ; б – глиежи Богучанского месторождения

Для получения наиболее полного представления о фазовых превращениях, протекающих при термической обработке материала, использован метод рентгенофазового анализа. При этом количественные изменения фаз анализировались по выбранным аналитическим линиям шести обнаруженных фаз, а именно: кварца (0,334 нм); волластонита (0,297 нм); полевых шпатов (0,320 нм); кристобалита (0,248 нм); гематита (0,269 нм) и кальцита (0,302 нм).

Установлено, что ввод добавок, хлористых солей (NaCl и CaCl_2) обеспечивает резкий прирост прочности в диапазоне температур 500...750 °С. Так, прочность образцов с добавкой соли, обожженных при 750 °С, превышает аналогичный показатель материала без добавки почти в 8 раз.

По результатам РФА установлено, что появление низкотемпературной β -формы CS (волластонита) для состава с добавкой NaCl (рис. 2.25) или CaCl_2 (рис. 2.26) зафиксировано при температурах 600 и 650 °С соответственно. При этом прочность материала составляет для композиции с добавкой NaCl – 53 МПа, с добавкой CaCl_2 – 66 МПа (рис. 2.26). Коэффициент размягчения в обоих случаях близок к 1,0. Резкий прирост кристобалита отмечен при 750 °С, что обуславливает увеличение прочности материала до 77...81 МПа. Однако при этом коэффициент размягчения снижается до 0,63...0,65.

В образцах из двухкомпонентной шихты (рис. 2.27) волластонит не обнаружен. Это говорит о том, что ввод добавок хлористых солей приводит к появлению β -формы CS. Присутствие последней, очевидно, способствует повышению закристаллизованности черепка и увеличению прочности керамического материала.

Комплексный анализ полученных данных позволил выделить четыре основных этапа в формировании структуры материала с добавкой хлористой соли.

Период до 400 °С является *предкристаллизационным*. В этом температурном интервале происходит удаление свободной и адсорбированной воды и выгорание легколетучей органической составляющей МК. На рентгенограммах образцов сохраняется область гало, указывающая на аморфизированность вещества.

Для предкристаллизационного периода характерно плавное изменение свойств, малозначимое в численном выражении.

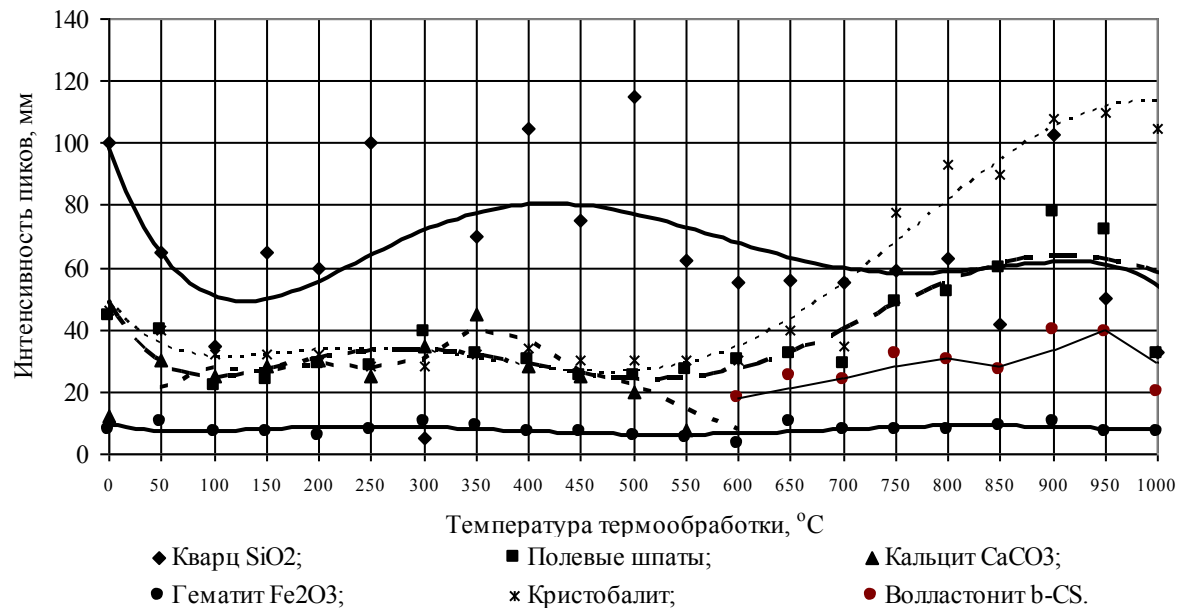


Рис. 2.25. Интенсивность аналитических пиков минералов при различных температурах термообработки для состава МК + ГЛ + NaCl

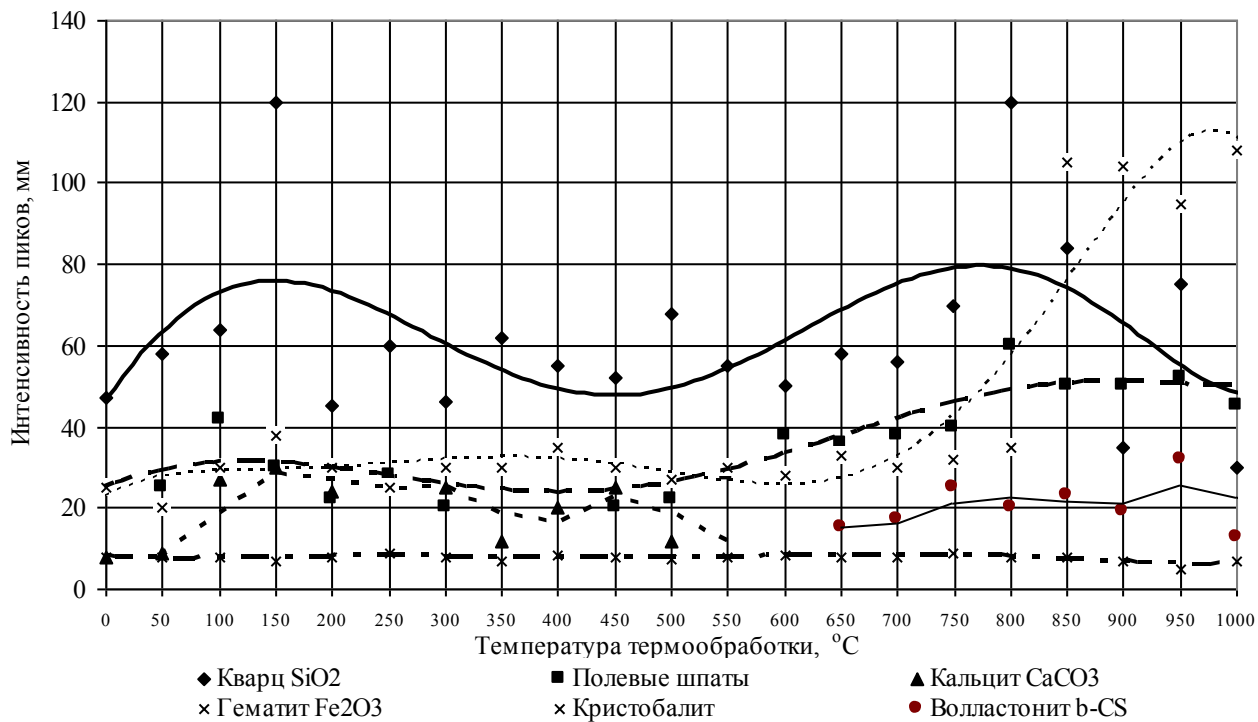


Рис. 2.26. Интенсивность аналитических пиков минералов при различных температурах термообработки для состава МК + ГЛ + CaCl_2

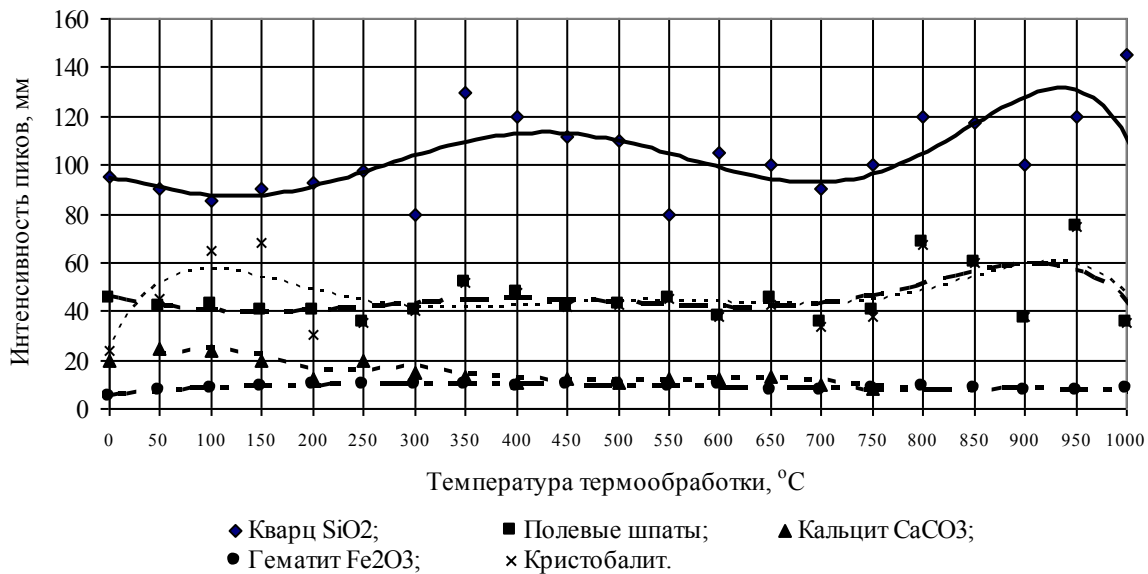


Рис. 2.27. Интенсивность аналитических пиков минералов при различных температурах термообработки для состава МК + ГЛ

Последующий нагрев от 400 °С до 700 °С – *период кристаллизации*. Для него характерно скачкообразное повышение прочности при сжатии и коэффициента размягчения на фоне падения средней плотности и неуклонного роста показателя водопоглощения (рис. 2.28, 2.29).

Период деструктивной кристаллизации в пределах температур от 700 до 900 °С сопровождается резким падением прочности материала как в сухом, так и во влажном состоянии.

Период от 900 до 1 050 °С – период дополнительной кристаллизации, в котором возрастают значения прочности и коэффициента размягчения. Последний коэффициент при 1 050 °С превышает 1, то есть черепок приобретает способность к упрочнению во влажных условиях.

Для бездобавочного варианта предкристаллизационный период продолжается от начала нагрева до 700 °С, после чего начинается кристаллизационный этап (700...1 000 °С). Материал приобретает водостойкость при нагреве свыше 700 °С и сохраняет ее неизменной до 1 050 °С. Кристаллизационный период сопровождается снижением водопоглощения и резким ростом огневой усадки.

Средняя плотность образцов уменьшается в предкристаллизационный период, на кристаллизационном этапе она меняется мало.

Таким образом, ввод добавки хлористой соли смещает интенсивное структурообразование в область пониженных температур и твердофазового спекания. Максимальный коэффициент конструктивного качества черепка достигается при температуре на 300...350 °С ниже, чем в бездобавочном варианте (рис. 2.30).

Получение высоких эксплуатационных характеристик образцов из трехкомпонентных шихт обусловлено снижением температуры разложения CaCO_3 до 500 и 550 °С синтезом волластонита [6].

Сравнительный анализ морозостойкости образцов, обожженных при температурах 650 и 900 °С, с добавками солей доказывает приемлемость низкотемпературного обжига изделий. Так, материал с добавкой NaCl или CaCl_2 , обожженный при 650 °С, имеет морозостойкость 50 и 120 циклов соответственно, а при 900 °С этот показатель равен 35 и 50 циклов.

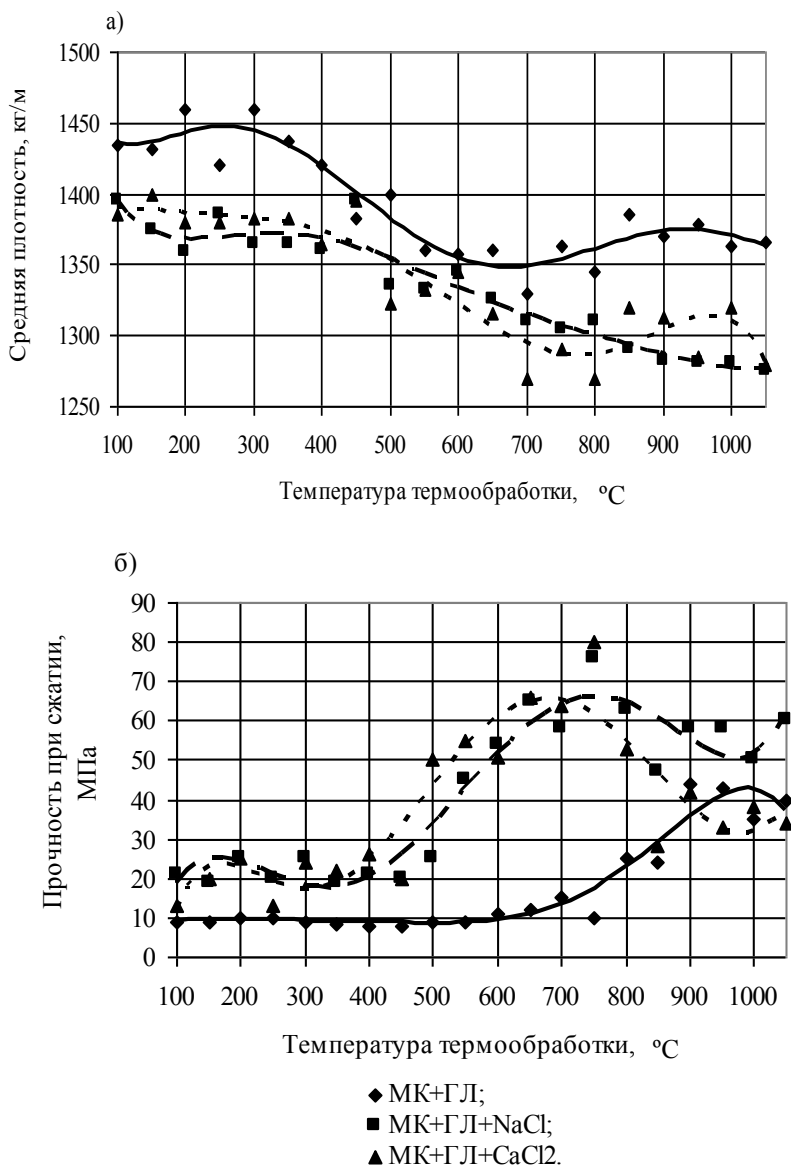


Рис. 2.28. Зависимость средней плотности (а) и прочности при сжатии (б) образцов от температуры термообработки

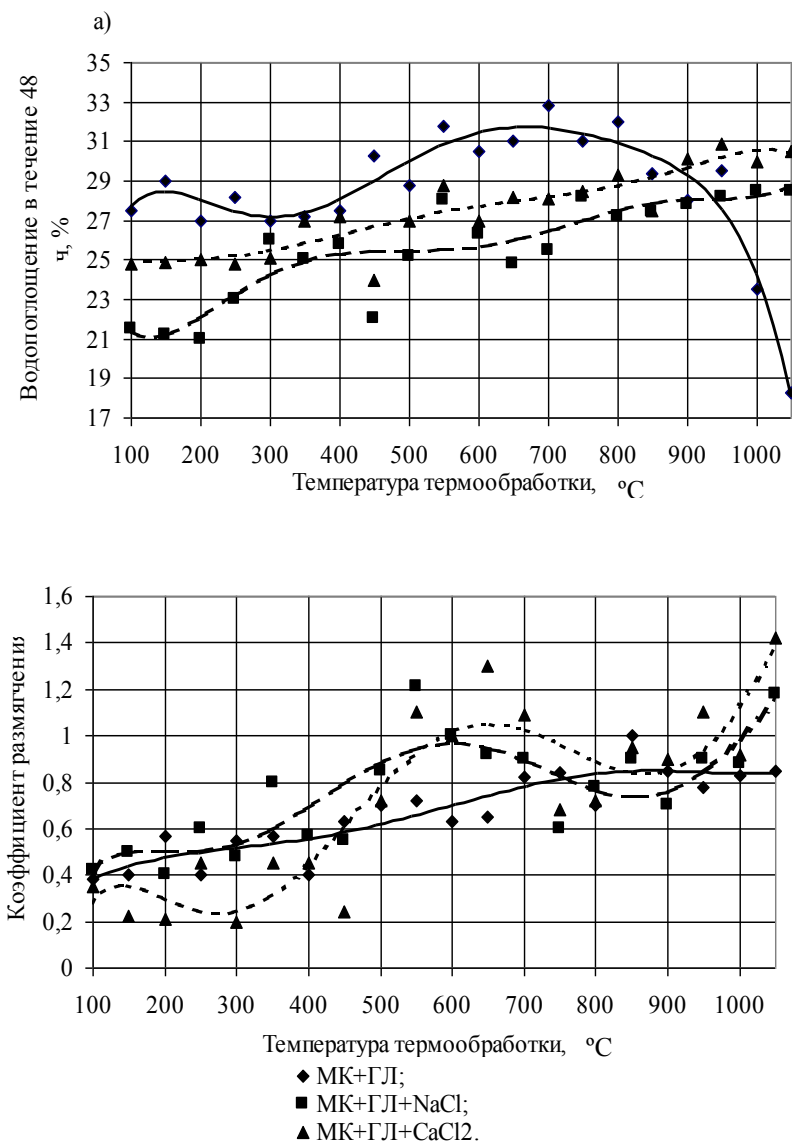


Рис. 2.29. Зависимость водопоглощения (а) и коэффициента размягчения (б) образцов от температуры термообработки

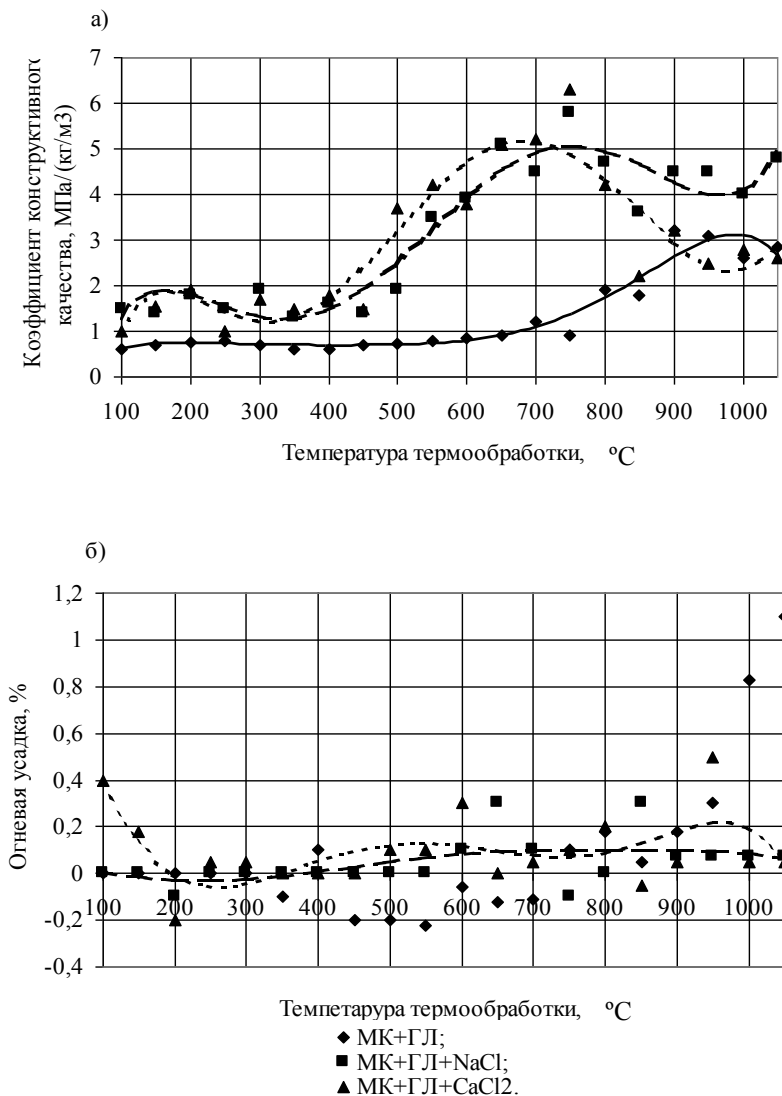


Рис. 2.30. Зависимость коэффициента конструктивного качества (а) и огневой усадки (б) образцов от температуры термообработки

3. МЕТОДЫ ИЗУЧЕНИЯ ПОРИСТОЙ СТРУКТУРЫ

3.1. Общие сведения о пористости

Строительные материалы имеют разнородную и сложную структуру. Независимо от вида и природы материалов (бетонные, силикатные, керамические) в них всегда содержатся поры различных размеров.

Понятие «пористость» включает две основные характеристики материала – геометрическую и структурную.

Геометрическая характеристика – это общий объем пор (т. е. собственно пористость), размер пор и их общая удельная поверхность, определяющие крупнопористое или мелкопористое строение.

Структурная характеристика – это форма пор и их распределение по размерам, которые зависят от вида твердой фазы, т. е. каркаса (зернистый, ячеистый, волокнистый и пр.), и характера пор (открытые, замкнутые, сообщающиеся).

Решающее влияние на формирование размеров и структуры пор оказывают характеристики сырья, составы смесей, технологии изготовления. Наиболее значимыми факторами являются гранулометрический состав, количество связки, содержание влаги в сырьевой смеси, способы формования изделий, условия структурообразования (спекание, плавление, гидратация, контактное омоноличивание). Значительно влияют на структуру пор и специальные добавки. К ним относятся, например, топливные и выгорающие добавки, вводимые в шихту при производстве керамики, а также поверхностно-активные вещества, используемые как в керамических, так и цементных композициях.

Поры отличаются не только размером, но и разнообразием формы, а образуемые ими поровые каналы-капилляры имеют переменное сечение по длине и формируют пористо-капиллярную структуру. Все поры, которые могут образоваться в строительных материалах, подразделяются на закрытые (замкнутые), открытые каналообразующие и тупиковые (рис. 3.1).

Структура пористого материала характеризуется сочетанием всех видов пор. Поры могут беспорядочно распределяться в материале или обеспечивать равномерную его структуру.

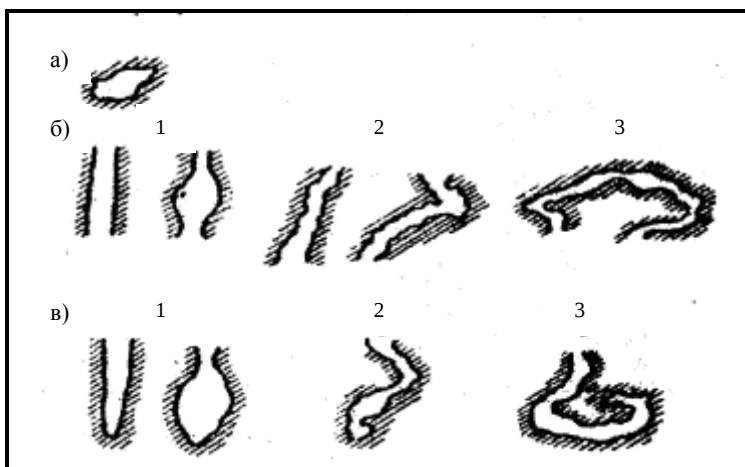


Рис. 3.1. Основные формы пор
 (по данным А.С. Беркмана и И.Г. Мельниковой):
 а – закрытые или замкнутые поры; б – открытые каналообразующие
 поры; в – тупиковые поры; 1 – прямые; 2 – червеобразные;
 3 – петлеобразные

Поровые каналы имеют чрезвычайно сложное строение с меняющейся по длине площадью сечения. *Закрытые поры* изолированы от открытых, не сообщаются между собой и с окружающей средой. Поры этой группы непроницаемы для газов и жидкостей и поэтому считаются относительно безопасными.

Открытые каналообразующие и тупиковые поры доступны для воды. Насыщение пор происходит различно и зависит от сечения и длины образуемых ими поровых каналов.

При стандартном насыщении не все поры материала заполняются водой: например, мельчайшие поры размером менее 0,12 мкм остаются незаполненными из-за наличия в них воздуха. Крупные поры в воде быстро заполняются, но на воздухе, в силу незначительных капиллярных сил, вода в порах не удерживается [12]. По данным Р.Е. Брилинга, при стандартном водонасыщении керамического кирпича водой заполняется только около 85 % объема пор. Более полное насыщение пор и капилляров водой достигается принудительными способами – под давлением, вакуумом или при кипячении. Количество влаги, поглощенной материалом, будет за-

висеть от распределения пор по размерам и адсорбционной способности материала. Последние характеризуются показателями внутренней удельной поверхности, а также эквивалентным радиусом пор и капилляров [13].

Поглощенное материалом количество влаги будет зависеть от распределения пор по размерам и от адсорбционной способности материала.

Для установления взаимосвязи между пористо-капиллярной структурой и физико-техническими свойствами материала недостаточно знать только общий объем пор. Общая пористость не характеризует структуру, здесь важное значение имеет характер распределения пор по размерам и количество пор определенной величины [13].

Геометрические и структурные характеристики пористости основных строительных материалов – гидратационных и обжиговых – различны как на микроуровне, так и на макроуровне.

3.2. Классификация пор по размерам

Существует множество классификационных признаков и, следовательно, различных классификаций пор – по их объему, размеру, форме, проницаемости и т. д.

С точки зрения объективности критерия разделения пор на отдельные разновидности заслуживают внимания два подхода.

В первом из них, предлагаемом *П. Г. Черемским* [14], критерием разделения служит принцип относительности размеров пор и основных элементов структуры скелета пористого тела. По размеру поры *П. Г. Черемской* выделяет четыре их разновидности.

1. Поры, размеры которых значительно превышают элементы структуры (более нескольких микрометров), названы *макропорами*.

2. *Микропоры* соизмеримы с элементами структуры ($10^2 < r < 10^3$ нм).

3. Поры существенно меньше структурных частиц относятся к *субмикропорам* (< 100 нм).

4. Среди последних особо выделяются более мелкие *ультрапоры* ($< 1-2$ нм), которые могут располагаться внутри самих структурных элементов пористой матрицы.

Эта классификация находит применение при рассмотрении физических аспектов пористого состояния, при изучении взаимодействия пор с другими несовершенствами структуры (вакансиями, дислокациями, границами зерен и т.д.) в процессах их образования, роста и залечивания [15].

Второй подход к разделению пор, применимый для высокопористых систем, у которых в значительной степени выражены сорбционные свойства, отражен в классификации, предложенной М. М. Дубининым.

По размеру М. М. Дубинин разделяет поры адсорбентов на три основные разновидности: макропоры, переходные поры и микропоры.

1. Эффективные радиусы наиболее крупной разновидности пор – *макропор* превышают 0,1...0,2 мкм и их удельная поверхность составляет от 0,5 до 2 м²/г. В обычных условиях эксперимента объем макропор не заполнен водой. Макропоры в твердом теле играют роль транспортных пор и делают внутренние части зерен легко доступными для адсорбируемых молекул.

2. Поры средних диаметров, или *переходные поры*, которые могут быть объемно заполнены по механизму капиллярной конденсации паров, имеют эффективные радиусы от 0,0015...0,0016 мкм до 0,1...0,2 мкм. Линейные размеры переходных пор значительно больше размеров адсорбированных молекул. На их поверхности происходит мономолекулярная адсорбция паров, рассматриваемая как образование последовательных адсорбционных слоев. В зависимости от развития объема переходных пор и преобладающих радиусов, удельные поверхности этих пор могут составлять от 10 до 500 м²/г.

3. Наиболее мелкие поры – *микропоры* имеют линейные размеры, соизмеримые с размерами адсорбируемых молекул. Эффективные радиусы микропор (по данным малоуглового рентгеновского метода) обычно существенно меньше 0,0015 мкм. Явление адсорбции в микропорах по механизму существенно отличается от адсорбции, протекающей на поверхности переходных пор или макропор.

Для строительных материалов характерны смешанные структурные типы, содержащие две или три разновидности пор. Учеными предложены различные классификации пор строительных мате-

риалов и даже сделана попытка установления основных типов структур цементных растворов и бетонов.

При изучении поровой структуры цементного камня можно использовать следующую классификацию, предложенную Ю.В. Чеховским и Я.Е. Берлиным [16]:

1. *Макропоры цементного камня.* Они имеют эффективные радиусы более 0,1 мкм и подразделяются на *капиллярные поры* с эффективным радиусом 0,1...1,0 мкм и *крупные поры* с эффективным радиусом более 1 мкм.

2. *Микропоры цементного камня,* эффективные радиусы которых менее 0,1 мкм, делятся на *переходные микропоры* с эффективными радиусами 0,01...0,10 мкм и *гелевые поры* с эффективными радиусами менее 0,01 мкм.

Крупные поры не удерживают воду и являются «резервными», свободными резервуарами для отжатия из капилляров части воды при замораживании. Микропоры принято считать «безопасными», так как вода в них замерзает при очень низкой температуре (–50...–70 °С).

А.С. Беркман и И.Г. Мельникова [12] поры и капилляры керамического материала в зависимости от морозостойкости классифицируют на следующие группы:

- *резервные*, в которых вода не удерживается ($d > 200$ мкм);
- *опасные* – вода замерзает ($d = 0,1...200,0$ мкм);
- *безопасные* – вода не замерзает (d до 0,1 мкм).

Г.И. Горчаковым и Э.Г. Мурадовым разработан экспериментально-расчетный метод для определения общей и групповой пористости бетона [17]. Сущность метода состоит в том, что сначала экспериментально устанавливают степень гидратации цемента α в бетоне с помощью количественного рентгеновского анализа либо (приблизительно) по содержанию связанной цементом воды ω , не испаряемой сушкой при 150 °С:

$$\alpha = \frac{\omega}{\omega_{\max}}.$$

Количество связанной воды при полной гидратации цемента $\omega_{\max}$ находится в пределах 0,25...0,30 (к массе непрокаленного цемента).

Затем с помощью формул из [18] вычисляют пористость бетона в зависимости от степени гидратации цемента, его расхода в бетоне и количества воды (табл. 3.1).

Таблица 3.1

**Формулы для определения пористости бетона
(пористость в долях от объема бетона)[18]**

Группа пор	Размер пор, Å	Расчетные формулы	Влияние на морозостойкость
Капиллярные поры Контракционные поры Поры геля	Более 1 000 (более 0,1 мкм) 100...1 000 (0,01...0,10 мкм) 15...40 (0,0015...0,004 мкм)	$P_1 = B - 0,5\alpha Ц$ $P_2 = 0,09\alpha Ц$ $P_3 = 0,2\alpha Ц$	Понижают морозостойкость Повышают морозостойкость Не ухудшают морозостойкости
Общая пористость	15...2000 и более (0,0015...0,2 мкм и более)	$P_{общ} = B - 0,21\alpha Ц + P_{возд}$	—

Метод трехстадийного насыщения бетона водой развивает методику экспериментальной оценки групповой пористости [20] и позволяет рассчитать критерий морозостойкости, предложенный А. В. Акимовым [21]. При этом поры, содержащиеся в бетоне, в зависимости от влияния на морозостойкость подразделяют на три группы, причем объем пор каждой группы определяют в результате трех последовательных стадий насыщения бетона водой.

Первая группа пор – микрокапилляры с эффективным радиусом меньше 10^{-5} см, способные поглощать влагу путем капиллярной конденсации из воздуха; их объем P_1 устанавливают по массе воды, поглощенной сухими бетонными образцами при их выдерживании до постоянной массы в камере нормального хранения.

Вторую группу пор P_2 – самую опасную для морозостойкости – составляют поры, насыщающиеся водой при выдерживании образцов в воде до постоянной массы.

Третья группа пор P_3 – это «условно замкнутые», или «резервные», поры; их выявляют, дополнительно насыщая те же образцы под вакуумом, поскольку в условно замкнутые поры вода не попадает при обычном способе насыщения образцов погружением.

В расчетные формулы входят расход воды V (м^3) и цемента C (т на 1 м^3 бетона).

Преимущество экспериментально-расчетного метода определения пористости бетона состоит в том, что он дает возможность разделить общую пористость на группы и, основываясь на экспериментальных данных, нормировать объем пор каждой группы в зависимости от марки бетона по морозостойкости.

Размер и характер пор изучают, используя также экспериментальные методы воздухопроницаемости, капиллярного всасывания жидкости и др. Кроме того, применяют ртутные поромеры низкого и высокого давления.

Примером существенного изменения структуры цементных композиций является использование пылевидных отходов – кремнеземсодержащих ультрадисперсных материалов (УДМ) с частицами сферической формы, полученных конденсацией при сухой газоочистке печей в процессе производства кремнийсодержащих сплавов на металлургических предприятиях (табл. 3.2).

Таблица 3.2

**Пористость камня на C_3S с добавкой различных УДМ
в 28 сут нормального хранения [19]**

Марки- ровка	Состав камня, г		Пористость, %			
	C_3S	УДМ	гелевая, (1...5) $\cdot 10^{-3}$ мкм	капиллярная, $5 \cdot 10^{-3}$... $1 \cdot 10^{-1}$ мкм	технологическая, $1 \cdot 10^{-1}$... $4 \cdot 10$ мкм	общая
C_3S	2 000	–	18,1	12,9	2,5	33,5
Нфс	1 660	330	24,1	8,0	3,0	35,1
Афх	1 660	330	19,8	9,9	3,5	33,2
Т	1 660	330	21,6	10,2	2,9	34,7

Примечание. Нфс, Афх – микронаполнитель Новокузнецкого, Актюбинского ферросплавного производства соответственно; Т – трепел (г. Брянск); во всех образцах – $V / (C_3S + \text{УДМ}) = 0,4$.

С. С. Каприелов обосновал общие закономерности формирования сверхпрочных, плотных и долговечных структур смешанной системы (цемент – УДМ – вода), которые заключаются в изменении геометрических параметров структуры, т.е. в увеличении объема гелевых (менее $5 \cdot 10^{-3}$ мкм) и сокращении объема капиллярных (от $5 \cdot 10^{-3}$ до $4 \cdot 10$ мкм) пор, а также в изменении баланса гидратных

фаз в сторону увеличения содержания гидросиликатов кальция (ГСК), в частности типа CSH(1), вместо портландита. Показано, что все фазы ГСК, как высокоосновные, так и низкоосновные, равномерно распределены в объеме, обеспечивая однородность кристаллизационной структуры, кольтатируя поры, которые в обычном цементном камне в лучшем случае заполнены портландитом [19].

3.3. Выбор метода определения пористой структуры

Каждый метод имеет свои оптимальные разрешающие способности, свои преимущества и ограничения.

Классификация М.М. Дубинина существенно облегчает выбор метода для определения параметров пористой структуры. Так, ртутная порометрия позволяет определить объем и поверхность макропор, их распределение по размерам, т.е. основные параметры макропор.

При изучении адсорбентов переменного-пористого структурного типа рекомендуется применять методы адсорбции, капиллярной конденсации паров и вдавливания ртути, они позволяют получить информацию об объеме пор, распределении объема по эффективным радиусам и о поверхности переходных пор.

Эффективные радиусы микропор (радиусы инерции) и их относительный объем изучаются методами рассеивания рентгеновских лучей под малыми углами.

На рис. 3.2 представлены основные методы определения пористой структуры и пределы измерения радиусов пор [9].

Оптическая микроскопия применяется для изучения структуры относительно крупнопористых тел. Метод капиллярной конденсации – для мелкопористых тел, он широко используется в сорбционной технике. Электронно-микроскопический метод и ртутная порометрия применимы в довольно широком диапазоне размеров пор.

Структура строительных материалов очень сложна, и для ее изучения необходимо проводить комплексные исследования с привлечением различных независимых методов. Сопоставление результатов позволит разобраться в особенностях структуры пори-

стых тел, а следовательно, в вопросах долговечности и морозостойкости строительных материалов.

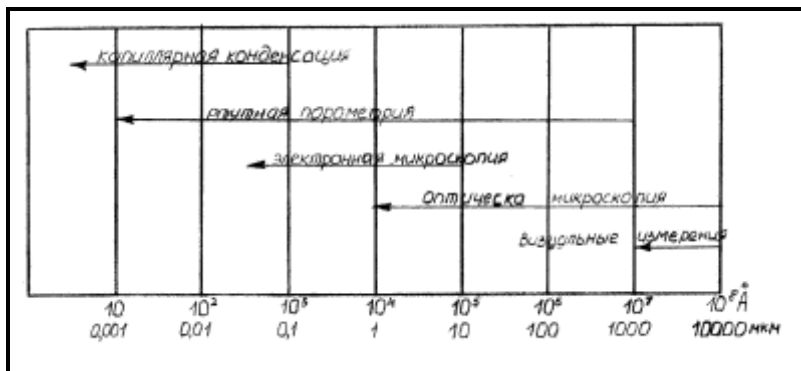


Рис. 3.2. Диаграмма чувствительности методов определения величины пор

3.4. Методы определения пористой структуры

3.4.1. Оптические методы исследования макроструктуры

При визуальном микроскопическом исследовании макроструктуры материала можно использовать методы: а) подсчета точек; б) измерения линейного перемещения; в) измерения поверхностей.

Метод измерения точек состоит в исследовании только отшлифованной поверхности образца под микроскопом при расположении точек на определенном расстоянии друг от друга. На поверхность исследуемого образца тонким пером наносятся точки тушью, цветной маловязкой эмалью или другим красителем в произвольном порядке. Обычно их наносят в шахматном порядке или порядке concentрических окружностей (не менее 200 точек).

Определяют общий объем воздушных пор бетона по формуле

$$A = S_v / S_m,$$

где A – объем воздуха, выраженный в виде части от общего объема бетона (пористость); S_v – число точек, которое приходится на сечение воздушных пор; S_m – общее число наблюдаемых точек.

Измерения можно производить с помощью любого микроскопа, обеспечивающего заданное увеличение. Образец должен располагаться на подвижном столике.

Метод линейного перемещения (линейной траверзы) позволяет с помощью стереоскопического микроскопа определить число пор, пересеченных линий траверзы, и среднюю длину хорды поры на линии траверзы. Траверза наносится тушью с помощью рейсфедера на поверхность отшлифованного образца. Образец или микроскопическое устройство медленно передвигают так, чтобы траверза все время оставалась в поле зрения исследователя.

Достоинством данного метода является возможность определения расстояния между порами.

Указанные выше оптические способы исследования позволяют определить объемную пористость и рассчитать диаметр сечения пор. Однако данные методы измерения, применяемые для исследования только плотных бетонов, весьма трудоемки, недостаточно воспроизводимы и, главное, не позволяют количественно оценить неравномерность распределения пор.

Метод измерений поверхностей заключается в измерении площади сечения пор на фотоизображениях тонко отполированных поверхностей бетона. Исходя из площади пор вычислялся диаметр их сечения для определенной площади фотоизображения поверхности бетона. Общая пористость в этом случае определялась как отношение площади, занимаемой сечениями пор, к общей площади исследованной поверхности. Этот метод требует тщательной подготовки образцов и трудоемок; фотоизображения вносят определенные искажения, что нарушает результаты исследования.

Более подробно определение пористой структуры этим методом отражено в [22].

3.4.2. Метод ртутно-вакуумной порометрии

Наиболее прогрессивным способом оценки распределения пор по размерам является метод вдавливания ртути. Он основан на взаимосвязи между периметром пор, влияющим на капиллярное сопротивление, и давлением, которое необходимо приложить к несмачивающей жидкости, вдавливаемой в капилляры твердого тела.

Для любого сечения указанная зависимость может быть представлена следующим уравнением:

$$R_{\text{экв}} = -\frac{2\sigma \cos\theta}{P},$$

где $R_{\text{экв}}$ – эквивалентный (порометрический) радиус поры; σ – поверхностное натяжение жидкости; θ – угол смачивания твердого тела жидкостью; P – приложенное давление.

Зная поверхностное натяжение ртути при данной температуре и угол смачивания материала ртутью, получим расчетное уравнение для определения эквивалентных радиусов пор:

$$R_{\text{экв}} = A / P_{\text{прив}},$$

где $R_{\text{экв}}$ – эквивалентный радиус пор в Å; A – константа, включающая величины поверхностного натяжения, косинус угла смачивания и переводной коэффициент для выражения радиуса в Å; $P_{\text{прив}}$ – приведенное давление, кгс/см².

Практически определение сводится к измерению давления и расчету объема ртути, вдавленной в поры при этом давлении, и соответствующих эквивалентных радиусов пор [23].

Для оценки распределения пор по размерам применяются поромеры низкого (рис. 3.3) и высокого (рис. 3.4) давления. На поромерах низкого давления (ниже атмосферного) могут определяться поры в диапазоне от 15 до 900 мк, на поромерах высокого давления (давление до 100 000 атм) – от 0,0001 до 15 мк [9].

Поромером низкого давления системы Беркмана–Мельниковой измеряют объем вдавленной ртути непосредственно по шкале горизонтального капилляра. Он состоит из дилатометра с калиброванным капилляром, дозатора ртути, вакуум-насоса, вакуумметра, манометров, баллона со сжатым воздухом и системы коммуникаций с соответствующими кранами.

Головка дилатометра является очень важной частью прибора. Она состоит из двух стеклянных трубок, впаянных одна в другую. Внутренняя трубка предназначена для закладывания образцов и помимо открытого конца у шлифованной пробки имеет отверстия для лучшего заполнения ее ртутью. Такое устройство головки обеспечивает полное погружение образцов в ртуть и минимальное

начальное давление. Наличие внутренней трубки также предотвращает всплывание образцов и их прилипание к стенкам.

При проведении испытаний головку дилатометра 1 закрывают пробкой 2, смазанной вакуумной смазкой. Закрыв краны 3 и 4, соединяющие дилатометр с дозатором ртути 5 и атмосферой, и открыв краны 6 и 7, включают вакуум-насос 8 и откачивают воздух из дилатометра и образцов 9 до остаточного давления $1 \cdot 10^{-2}$ мм рт. ст., фиксируемого вакуумметром 10. Затем, открыв кран 3, соединяющий дозатор ртути с дилатометром, осторожно заполняют головку дилатометра ртутью таким образом, чтобы она находилась в пределах шкалы 11 капилляра 12.

Заполнив дилатометр ртутью, перекрывают краны 3 и 6, осторожно открывают кран 4, соединяющий дилатометр с атмосферой.

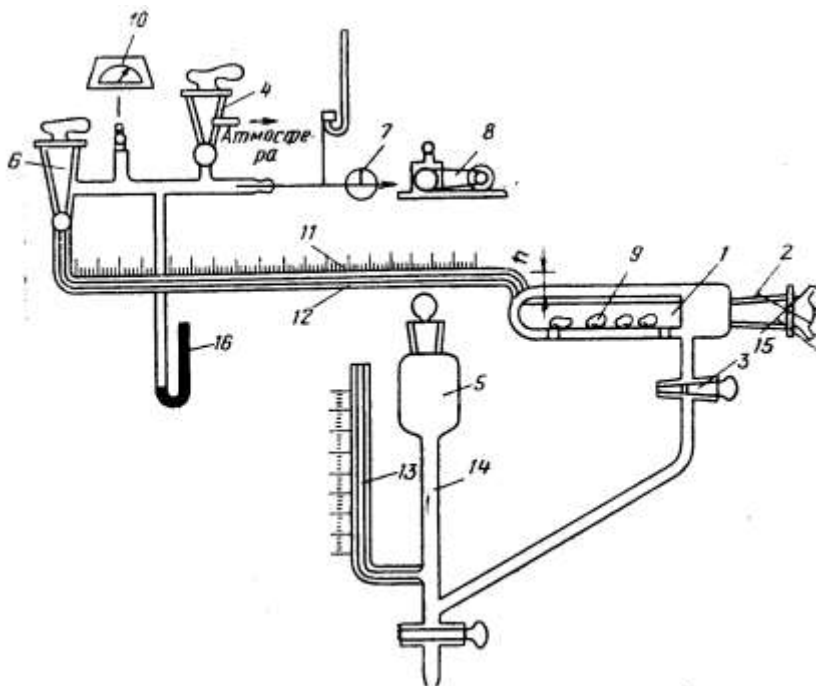


Рис. 3.3. Схема поромера низкого давления системы Беркмана–Мельниковой

Отсчет положения ртути в горизонтальном капилляре на шкале 11 обозначают через L_1 . Одновременно с помощью катетометра фиксируют «нулевое» положение столбика ртути в вертикальном капилляре 13. Уровень ртути в дозаторе находят после заполнения головки в верхней части трубки 14. После отсчетов ртути в капиллярах 12 и 13 открывают кран 6, соединяя поромер с атмосферой, и кран 3 для возвращения ртути в дозатор.

Затем открывают пробку 2 и в головку дилатометра закладывают несколько высушенных до постоянной массы образцов объемом 6...8 см³, предварительно взвешенных на гидростатических весах. Головку закрывают смазанной пробкой и закрепляют ее резинкой 15.

Систему соединяют краном 7 с вакуумным насосом 8, открывают кран 3 и в течение 30...45 мин откачивают воздух из образцов и поступающей ртути. При этом кран 6 открыт, кран 4 закрыт. Работу насоса контролируют манометром 16 и вакуумметром 10.

По достижении ртутью «нулевого» положения в вертикальном капилляре, зафиксированном при холостом заполнении прибора, перекрывают краны 3 и 6, открывают кран 7, отключают вакуум-насос и катетометром отсчитывают положение ртути в горизонтальном капилляре, обозначая его через L_2 .

Зная сечение S капилляра 12, вычисляют объем ртути ΔV , вытесненной образцами:

$$\Delta V = \Delta L S = (L_2 - L_1) S,$$

Объем пор образца, заполненных ртутью, находят как разность между объемом образцов $V_{\text{обр}}$ и ΔV :

$$V_{\text{пор}} = V_{\text{обр}} - \Delta V.$$

Диаметр пор D рассчитывают с учетом давления слоя h ртути, находящегося над образцами, и высоты столба ртути, равной $\frac{1}{2}$ диаметра образцов:

$$D = - \frac{4\sigma \cos\theta \cdot 10^9}{g\rho H},$$

где D – диаметр пор в Å; σ – поверхностное натяжение ртути при 20° (471,6 дин/см); θ – угол смачивания (для силикатных материалов равен 145°); ρ – плотность ртути при 20 °С (13,546 г/см³);

g – ускорение силы тяжести (981 см/с^2); H – давление, испытываемое образцами, в мм рт. ст.; 10^9 – коэффициент для перевода давления из см рт.ст. в мм рт. ст. и диаметра пор из см в Å.

После подстановки в это выражение численных значений получим

$$D = \frac{11628 \cdot 10^4}{H}.$$

Далее при закрытых кранах 3 и 6 и отключенном вакуумметре приоткрывают кран 4 и постепенно ступенями впускают в систему воздух, каждый раз фиксируя манометрами заданное давление и по шкале капилляра 11 соответствующие объемы ртути, входящие в поры при каждом давлении.

Окончив испытания, необходимо соединить дилатометр с атмосферой, слить свободную ртуть в дозатор и извлечь испытуемые образцы [23].

При исследовании структуры, отличающейся капиллярами переменного сечения и наличием макропор, соединенных микрокапиллярами, метод ртутной порометрии может дать отклонения от истинных значений. В таких случаях необходимо пользоваться комплексом методов.

В процессе работы на порометре большое внимание следует уделять выбору ступеней подачи давления. В области наиболее крупных пор даже незначительное повышение давления приводит к заметному изменению диаметра заполняемых ртутью пор. Например, при подаче давления 5 мм рт.ст. (666,61 Па) диаметр заполняемых пор изменяется от 970 до 684 мкм. При подаче давления, равного 300 мм рт.ст. ($3,99 \cdot 10^4$ Па), учитываются поры диаметром 37 мкм, а при давлении 425 мм рт. ст. ($5,36 \cdot 10^5$ Па) – 27 мкм. Таким образом, в области мелких пор изменение давления на 125 мм рт. ст. ($1,6 \cdot 10^4$ Па) приводит к изменению диаметра пор всего на 11 мкм. Исходя из этого, необходимо устанавливать ступени давления.

Для определения пор диаметром меньше 15 мкм применяют порометры высокого давления, состоящие из массивного стального цилиндра, в котором крепится стеклянный дилатометр, устройства для создания давления и его измерения (рис. 3.4). Изменение объема ртути определяют по изменению электросопротивления плати-

новой нити, находящейся в контакте с ртутью. Первоначальное давление в пределах 1...100 атм создается в бомбе впуском сжатого азота из баллона. Более высокое давление достигается при помощи масляного насоса.

Известна и другая конструкция такого прибора, в основу которой положено определение измерения объема ртути методом взвешивания.

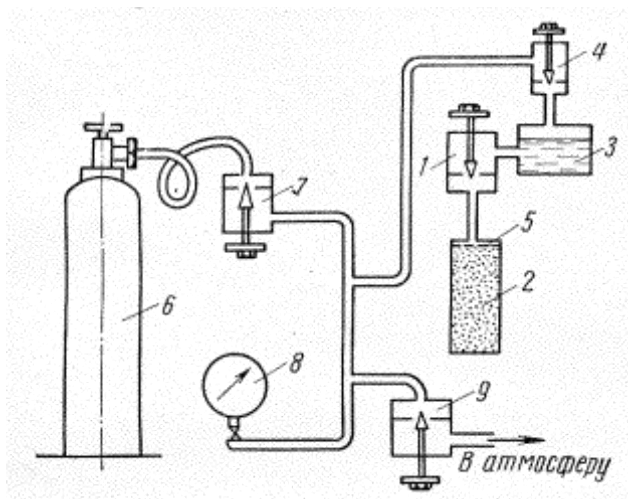


Рис. 3.4. Схема поромера высокого давления с коммуникациями

При работе на поромере высокого давления в сосуд 2 загружают образец исследуемого материала в виде цилиндра диаметром 2...3 см и высотой 3...4 см, накрывают фильтром 5 и в сосуд 3 заливают ртуть. После сборки коммуникаций открывают вентили 1 и 4 и через вентиль 9 откачивают воздух до давления в 1...2 мм рт.ст. Вентилем 1 отсоединяют сосуд 3 и взвешивают сосуд 2 с вентилем на технических весах с точностью до 0,05 г. Затем собирают систему и через вентиль 7 из баллона 6 впускают азот до заданного давления, определяемого по манометру 8.

После 15-минутной выдержки вновь взвешивают сосуд 2. Ступенчато поднимая давления, последовательно определяют взвешиванием объем вдавливаемой ртути. Отдельным опытом определяют количество ртути, заполняющее соединительную

трубку между сосудом 2 и вентилем 1, и вычитают это количество из общего объема ртути. Описанный прибор позволяет исследовать структуру пористых материалов с погрешностью не более 2 % [24].

В настоящее время созданы ртутные порометрические установки, состоящие из порометров низкого и высокого давления, что дает возможность получить порограмму пористого тела с эквивалентным радиусом пор 0,0025...3,5 мкм и др.

Распределение пор по размерам характеризуется: a – интегральной кривой распределения объема пор по их радиусам в единице объема материала; b – дифференциальной кривой распределения объема пор по их радиусам (рис. 3.5). Каждая точка кривой a определяет объем пор в образце с диаметрами меньше d . Кривая b показывает, какой объем занимают поры данного диаметра ($\Delta V : \Delta d$).

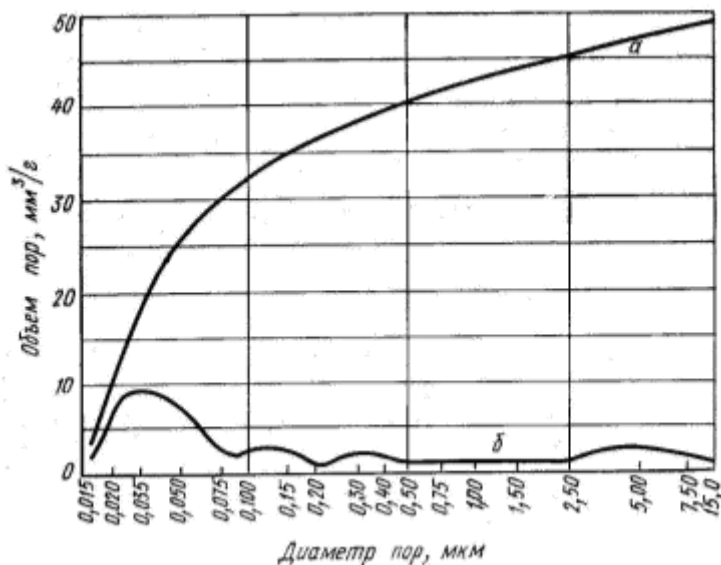


Рис. 3.5. Распределение объема пор по их радиусам в цементном камне с $B / Ц = 0,26$ воздушно-сухого хранения (возраст 8 лет):
 a – интегральная кривая; b – дифференциальная кривая

3.4.3. Электронная микроскопия

Оптические микроскопы всех типов ограничены в своей разрешающей способности длиной волны применяемого света. С увеличением обычно в пределах 5 000...20 000 и с практически вышшим пределом порядка 300 000 работает электронный микроскоп. Это позволяет видеть частицы размером 0,0003...0,0005 мкм. В нем вместо светового луча применяется поток электронов с высокой скоростью, электромагнитное или электростатическое поля действуют как линзы для получения изображения. Электроны легко рассеиваются материальной средой, через которую они проходят, причем степень рассеивания пропорциональна плотности и массе среды. Поэтому объект и поддерживающая его среда (подложка) должны быть как можно более тонкими, а вся система вакуумирована [13]. Электронная микроскопия – метод исследования веществ с помощью электронного микроскопа, позволяющего видеть частицы размером до 10...15 Å.

Полезное увеличение и разрешающая способность – основные характеристики оптического и электронного микроскопов – ограничены явлением дифракции света на частицах, соизмеримых с длиной световой волны, которая огибает такие частицы, и поэтому обнаружить их не удастся. При ускоряющем напряжении 50 000 В разрешающая способность электронного микроскопа и его увеличение на 5 порядков выше, чем у оптического, однако в связи с несовершенством применяемой аппаратуры достигнуть высоких показателей не удастся. Полезное увеличение электронных микроскопов достигает 200 000 раз.

Электронный микроскоп – единственный прибор, который позволяет непосредственно наблюдать и изучать наименьшие частицы вещества (атомы и молекулы). Электронная микроскопия применяется при исследовании строительных материалов, а именно при изучении строения минералов и горных пород, гидратации и твердения минеральных вяжущих, строения и изменения во времени органических веществ.

Оптические схемы электронного и оптического микроскопов аналогичны, только элементы оптического микроскопа заменены в электронном соответствующими электрическими элементами: взамен осветителя – источник электронов, так называемая «элек-

тронная пушка»; взамен стеклянных линз – электронные линзы (электромагнитные катушки) – конденсорная, объективная и проекционная. Они служат для фокусировки электронных пучков. Узлы микроскопа образуют колонну, в которой поддерживается вакуум ($1,33 \cdot 10^{-2} \dots 1,33 \cdot 10^{-3}$ Па) для уменьшения поглощения электронов воздухом в пространстве между источником электронов и объектом.

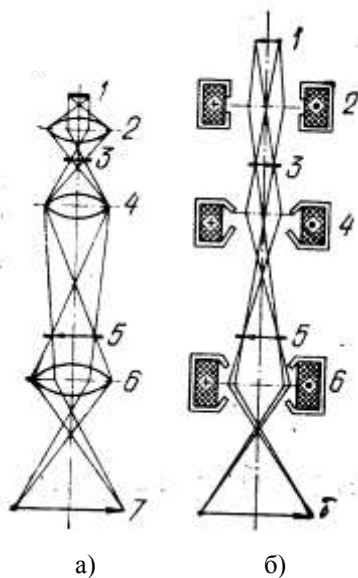


Рис. 3.6. Схемы устройства микроскопа просвечивающего типа:
а – оптического; *б* – электронного; 1 – источник света(электронов);
 2 – конденсорная линза; 3 – объект; 4 – объективная линза; 5 – промежуточное
 изображение; 6 – проекционная линза; 7 – конечное изображение

Электронные микроскопы делятся на магнитные (электромагнитные и магнитоэлектронные), электростатические и комбинированные. Магнитные (главным образом электромагнитные) микроскопы составляют примерно 95 % выпускаемых в настоящее время.

По принципу действия и способу исследования объектов различают такие типы электронных микроскопов: просвечивающие, отражательные, эмиссионные, растровые и теневые. Наиболее рас-

пространены микроскопы просвечивающего типа, обладающие высокой разрешающей способностью и универсальностью.

По разрешающей способности электронные микроскопы разделяют на три класса: первый класс – разрешение $8...15 \text{ \AA}$; второй – $20...30 \text{ \AA}$; третий – $50...150 \text{ \AA}$. В целях расширения диапазона исследований в последнее время некоторые модели электронных микроскопов стали снабжать приспособлением для нагревания или охлаждения объекта в приборе, для механического воздействия на объект.

В электромагнитном просвечивающем электронном микроскопе пучок из электронной пушки фокусируется на объекте конденсорной линзы. Вслед за объектом электроны проходят ограниченную апертурную диафрагму и попадают в объективную линзу, создающую на промежуточном экране первое увеличенное изображение объекта. Через небольшое отверстие этого экрана и проекционную линзу, осуществляющую вторичное увеличение, часть потока электронов изображается на втором экране. Изображение, возникающее благодаря флуоресценции экрана, фотографируется, для чего под экраном помещается кассета с фотопластинками или фотопленкой.

В эмиссионном электронном микроскопе изображение объекта осуществляется электронами, испускаемыми объектом вследствие его нагрева (термоэлектронная эмиссия), освещения (фотоэлектронная эмиссия) или бомбардировки электронами или ионами (вторичная эмиссия).

Изображение в отражательном микроскопе получается в рассеянных (отраженных) лучах.

В электронной микроскопии различают прямые методы исследования (на просвет) и косвенные (с помощью реплик). При прямых методах внутрь колонны микроскопа помещают изучаемый объект, при косвенных – реплики. Прямые методы применимы только для тонкодисперсных объектов и тонких пленок.

Электронно-микроскопический метод изучения микроструктуры позволяет исследовать пористую структуру в неразрушенном состоянии.

По плотности электронно-микроскопических изображений можно судить о толщине изучаемого препарата, а по очертанию краев частиц – об их внутренней структуре.

Электронный микроскоп позволяет наблюдать строение отдельных участков материала и в благоприятных случаях непосредственно определять размеры частиц и пор. Самый большой недостаток этого метода – отсутствие универсального способа приготовления объектов для исследования.

В целях непосредственного изучения природные мелкозернистые материалы или те материалы, которые раздроблены на очень мелкие части, осаждают в сетку, закрепленную в препаратодержателе, или на очень тонкую пленку. Форму частиц, которые слишком толсты для того, чтобы пропустить электроны, можно определить по их силуэтам. Для некоторых материалов электронный микроскоп неприменим из-за непрозрачности минералов вообще, а в случае очень мелких зерен – из-за дегидратирующего действия вакуума и нагревающего действия потока электронов.

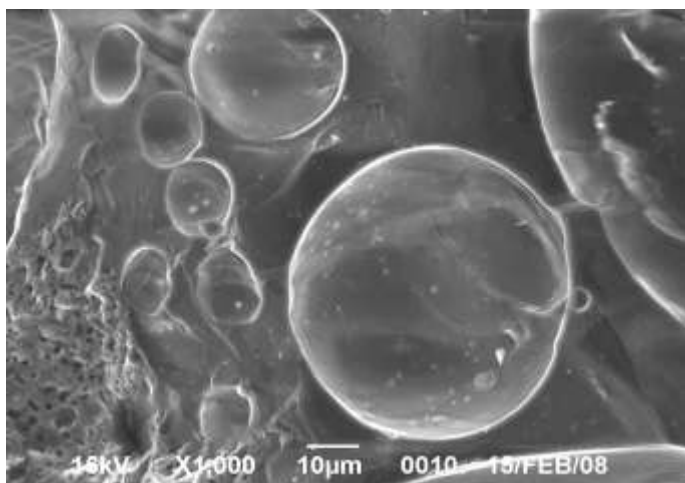
Чтобы исследовать структуру в неразрушенном состоянии, можно использовать основной метод подготовки объекта – метод реплик, когда в электронном микроскопе изучаются тонкие отпечатки с внешней поверхности пористого тела. Для объектов с размерами порядка одного микрометра ошибка метода составляет 2...5 % [13].

С целью облегчения расшифровки микрофотографий следует использовать стереоскопию. Стереомикроскопический метод позволяет определить структуру поверхности исследуемого материала.

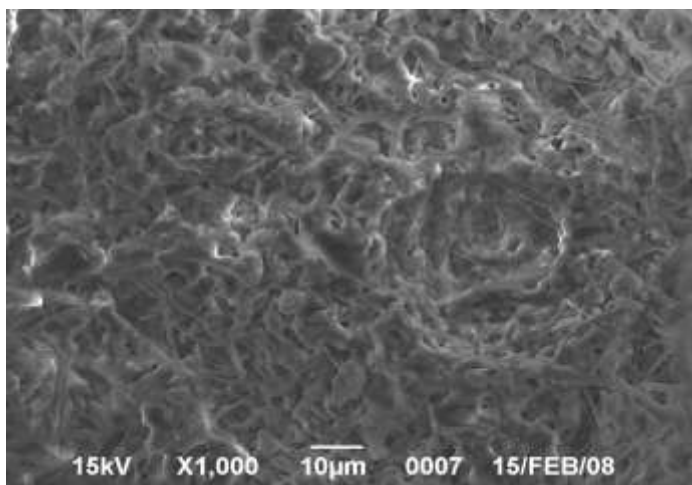
Электронно-микроскопическую фотографию стереоскопической структуры объекта получают путем фотографирования его под различными углами и последующего совмещения двух снимков в стереоскопе. Для фотографирования применяют специальные стереопатроны, которые позволяют наклонять препараты по отношению к оси микроскопа.

Существуют также устройства, позволяющие получать стереоскопическую структуру объекта непосредственно на экране микроскопа. Например, используют освещение неподвижного объекта электронным пучком, отклоняющимся в двух направлениях. Возникающие изображения направляют на отдельные места экрана и при длительном послесвечении последнего получают стереоэффект [25]. На рис. 3.7 и 3.8 представлены электронные микрофотографии керамического материала на основе микрокремнезема (МК) с добавкой отработанной угольной футеровки электролизеров

(15 мас. % от массы МК).

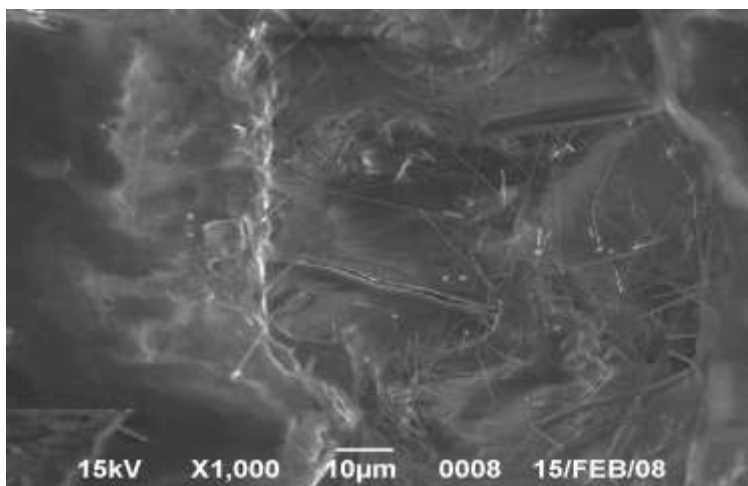


a

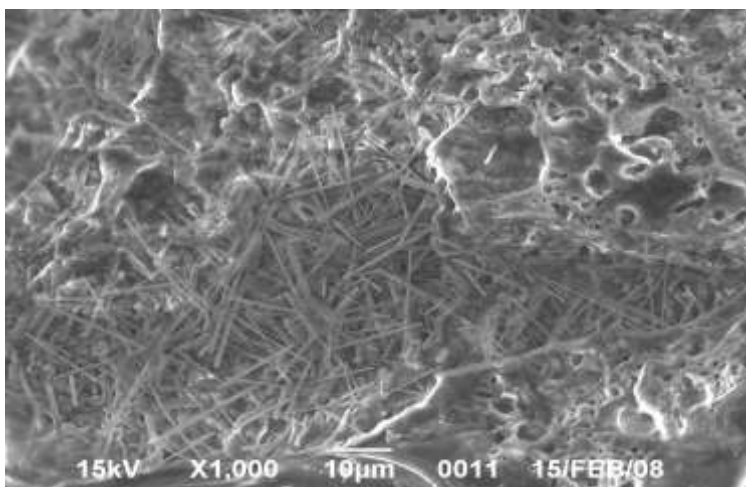


б

Рис. 3.7. Электронные микрофотографии керамического материала на основе МК с добавкой отработанной угольной футеровки электролизеров



a



б

Рис. 3.8. Электронные микрофотографии керамического материала на основе МК с добавкой отработанной угольной футеровки электролизеров (с кристаллами волластонита)

Пористость исследуемого материала включает поры различных размеров (рис. 3.7), стенки которых армированы игольчатыми кристаллами волластонита (рис. 3.8). Выявлено, что при обжиге образуется сферическая относительно крупная пористость (диаметром более 10 мкм) от выгорания добавки отработанной угольной футеровки электролизеров (рис. 3.7, а).

При выгорании графитизированной составляющей МК и дегидратации гидратных фаз полуфабриката в черепке образуются мелкие, равномерно распределенные поры размером до 1...2 мкм (рис. 3.7, б).

3.4.4. Определение площади удельной поверхности методом низкотемпературной адсорбции азота

При оценке размера пор цементного геля по гидравлическому радиусу, определяемому как отношение объема пор к их удельной поверхности, нужны достоверные данные об удельном объеме и удельной поверхности гидратированного цемента [17].

В настоящее время трудно говорить об «истинной» удельной поверхности затвердевшего цементного теста, поскольку вообще численные значения удельной поверхности дисперсного твердого вещества получаются разными при различных методах определения. Имеются следующие данные об удельной поверхности активированного древесного угля ($\text{м}^2/\text{г}$) при определении: а) адсорбцией H_2O 1390(+/-)61; б) адсорбцией N_2 1032(+/-)15; в) рассеянием рентгеновских лучей 1134(+/-)71 [17].

Удельную поверхность твердого вещества наиболее часто определяют на основании теории адсорбции, разработанной Брунауэром, Эмметом и Теллером. Пауэрс применил уравнение адсорбции БЭТ для анализа изотерм адсорбции водяного пара и пришел к выводу, что удельная поверхность пропорциональна содержанию неиспаряемой воды в цементном камне и не зависит от его пористости. В целом результаты адсорбционных измерений зависят от вида адсорбата. Например, удельная поверхность, полученная методом адсорбции азота, была меньше, чем та, что получена при использовании изотерм сорбции воды, и к тому же не была пропорциональна содержанию неиспаряемой воды. Применение рентгеновского метода измерения удельной поверхности пористых тел

основано на предположении об однородной электронной плотности каждой фазы системы, между тем твердая фаза затвердевшего портландцементного теста неоднородна. Тем не менее упомянутые выше эксперименты с активированным углем показали, что разница между значениями удельной поверхности, полученными по методу адсорбции азота и рассеяния рентгеновских лучей под малыми углами, незначительна. Рентгеновский метод позволяет измерить удельную поверхность влажных образцов с различным содержанием влаги и выявить влияние высушивания на структуру цементного камня.

Удельная поверхность зависит от степени гидратации вяжущего: портландцементный камень, изготовленный с $B / Ц = 0,4$, при степени гидратации 0,39 имел удельную поверхность $293 \text{ м}^2/\text{г}$ (вместо $708 \text{ м}^2/\text{г}$ при степени гидратации 0,86) [17].

Поверхность твердых тел способна в большей или меньшей степени поглощать пары и газы. При этом процесс может происходить либо абсорбционно, когда молекулы пара или газа проникают внутрь твердого тела, либо адсорбционно, когда эти молекулы удерживаются на поверхности твердого тела. При адсорбции может наблюдаться или весьма слабое, практически ничтожное, взаимодействие между газом и твердым телом – физическая адсорбция, или химическое взаимодействие, если газ и твердое тело способны вступать в реакцию друг с другом, – хемосорбция. При низких температурах наблюдается, как правило, физическая адсорбция. Это позволяет, при постоянных температуре, давлении и природе газа, по количеству адсорбированного твердым веществом газа судить о величине поверхности твердого вещества (адсорбента). На этом основан адсорбционный метод определения площади удельной поверхности вяжущих веществ и других порошков [26].

Схема прибора для определения площади удельной поверхности вяжущих веществ методом низкотемпературной адсорбции азота приведена на рис. 3.9.

Прибор состоит из вакуумной части в виде 12 кювет 1, включенных в две параллельно работающие линии, калиброванной колбы 2, ртутного манометра 3, дифференциального манометра 4, колбы с запасом азота 5, ампулы с активированным углем 6, манометрической лампы 7, вакуумных кранов 8–16, ловушки и соеди-

нительных трубок. Разрежение в приборе создается форвакуумным насосом, а его контроль осуществляется с помощью термопарного вакуумметра.

Ртутный манометр 3 контролирует давление в системе, а дифференциальный манометр — разность давлений, возникающую в результате адсорбции паров азота веществом, помещенным в кюветы 1. Наполняют систему азотом и пускают воздух в кюветы при смене исследуемых образцов с помощью крана 14.

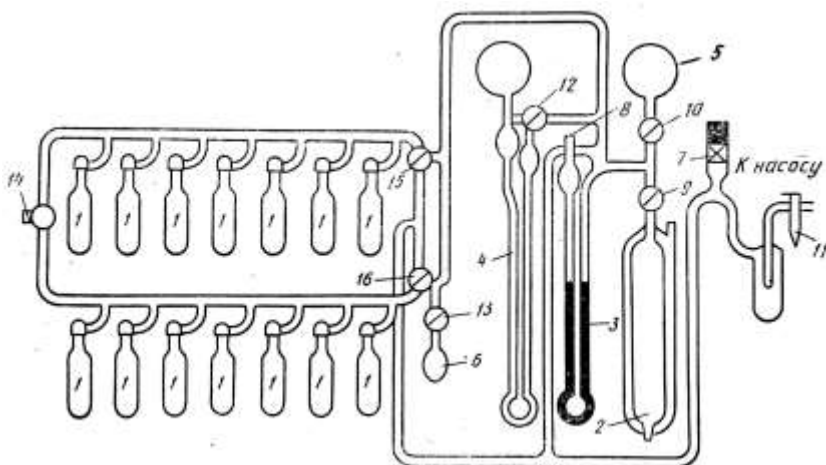


Рис. 3.9. Схема прибора для определения площади удельной поверхности методом низкотемпературной адсорбции азота

При проведении опыта сначала отвешивают навески материала, исходя из условия, что величина суммарной поверхности зерен одной навески находится в пределах $5 \dots 100 \text{ м}^2$, затем помещают их в кюветы. Далее кюветы с навесками подвергают вакуумированию при температуре около 200°C . Для этого их помещают в цилиндрические электропечи, надеваемые на кюветы и закрепляемые на панели прибора.

При достижении разрежения $1,3 \text{ Па}$ ($10^{-2} \text{ мм рт. ст.}$) вакуум-насос и электропечи отключают.

Когда кюветы приобретут комнатную температуру, их соединяют с измерительной системой, добавляют из колбы 5 газ, с тем

чтобы давление в системе было порядка 19,5...32,5 кПа (150...250 мм рт. ст.). Затем все кюветы, кроме одной, отключают от системы и отмечают показания дифференциального манометра. Оставшуюся кювету погружают в сосуд Дьюара с жидким азотом. После того как положение уровней масла в дифференциальном манометре перестанет изменяться (что свидетельствует об окончании процесса адсорбции), записывают показания ртутного и дифференциального манометров.

Площадь удельной поверхности вяжущего S , см²/г, рассчитывают по формуле

$$S = \frac{A(\Delta P - K_i P)}{ag},$$

где A – постоянная для данного объема системы, температуры помещения и атмосферного давления:

$$A = 4,4 \frac{\omega L}{\left(1 + \frac{t}{275}\right) 760};$$

ΔP – уменьшение давления газа в системе в результате адсорбции, Па; P – показание дифференциального манометра, Па; a – отношение количества адсорбированного газа V , см³, измеряемого его объемом при нормальных условиях, к количеству газа V_m , см³, покрывающему адсорбент мономолекулярным слоем также при нормальных условиях; g – навеска исследуемой пробы вяжущего, г; K_i – поправочный коэффициент на эффект охлаждения с учетом номера кюветы и величины навески; L – коэффициент пересчета от масла к ртути; ω – объем системы, см³; t – температура помещения, °С.

Величину a определяют из соответствующих графиков, получаемых на основании специальных экспериментальных данных, или рассчитывают по формуле

$$a = \frac{V}{V_m} = \frac{c \frac{P}{P_0}}{\left(1 - \frac{P}{P_0}\right) \left[1 + (c-1) \frac{P}{P_0}\right]},$$

где V – количество адсорбированного газа, измеряемого его объемом при нормальных условиях, см^3 ; P_0 – давление насыщенных паров при температуре опыта, Па; P – равновесное давление газа, Па; c – величина, зависящая от разности теплоты адсорбции данного газа на адсорбенте при температуре опыта и теплоты его конденсации. При использовании азота эта величина в среднем равна 240.

Поправочный коэффициент K_i устанавливают, проводя предварительно следующий эксперимент. Одну из линий кювет присоединяют к манометрам, затем открывают кран 9 (другие краны закрыты), соединяют одну из незаполненных кювет с линией системы, остальные оставляя отключенными, и измеряют показания дифференциального манометра. Затем погружают эту кювету в жидкий азот, и, как только положение уровней масла в дифференциальном манометре перестанет изменяться, измеряют показания ртутного и дифференциального манометров. Опыт повторяют несколько раз, меняя давление газа. Величину поправочного коэффициента вычисляют как среднее арифметическое из этих определений.

Величину поправочного коэффициента для первой кюветы вычисляют как отношение изменения давления по шкале дифференциального манометра к изменению давления азота в системе по шкале ртутного манометра.

Аналогичный опыт проделывают применительно к каждой из 12 кювет и находят соответственно K_2 , K_3 и т.д. Затем берут среднее арифметическое из этих величин и устанавливают величину K_i .

Коэффициент пересчета L от масла к ртути определяют, изменяя давление в системе и относя разность показаний ртутного манометра к соответствующей разности показаний дифференциального манометра. Средняя величина этого отношения, взятая по нескольким измерениям, и будет пересчетным коэффициентом от масла к ртути.

При систематических испытаниях величины A , K_i , L и ω постоянны и известны, что значительно упрощает расчет площади удельной поверхности вяжущих веществ [26].

Метод низкотемпературной адсорбции азота позволил определить истинные значения удельных поверхностей пор образцов керамических масс по мере нагревания (табл. 3.3) и сопоставить

закономерности их изменения с характером кривых пористости. При этом рассмотрены следующие шихты: а) 70 % МК, 30 % глиежей без добавки; б) и в) тот же состав с добавкой CaCl_2 или NaCl – 3 мас.% сверх 100 % основной шихты соответственно [6].

Выявлено, что у материалов с добавками хлористой соли в предкристаллизационный период (до 400 °С) происходит незначительное увеличение удельной поверхности, обусловленное удалением адсорбционной воды и выгоранием органических примесей, это подтверждается дериватографическим анализом.

На кристаллизационном этапе (от 400 до 650...700 °С) для этих составов характерно резкое снижение удельной поверхности пор за счет удаления химически связанной воды, протекания реакций в твердой фазе и контактного спекания частиц. По данным РФА, при этом отмечается появление новой кристаллической фазы – волластонита (при 600 °С для материала с добавкой NaCl и при 650 °С – для CaCl_2), что приводит к заметному повышению прочности.

Таблица 3.3

Удельная поверхность и суммарный объем пор

Температура термообработки, °С	Удельная поверхность, $\text{м}^2/\text{г}$			Суммарный объем пор, мл/г		
	без добавки	с добавкой CaCl_2	с добавкой NaCl	без добавки	с добавкой CaCl_2	с добавкой NaCl
100	15,0	13,0	17,0	0,285	0,240	0,272
300	19,0	15,0	17,0	0,301	0,287	0,304
400	20,0	15,0	18,0	0,342	0,309	0,278
500	18,0	14,0	17,0	0,317	0,342	0,292
550	16,0	11,0	17,0	0,366	0,394	0,321
600	17,0	8,1	15,0	0,364	0,390	0,305
650	16,0	6,4	11,2	0,341	0,324	0,321
700	17,0	7,1	7,3	0,349	0,363	0,385
750	17,0	18,0	14,0	0,347	0,360	0,346
800	19,0	7,2	8,4	0,372	0,405	0,349
850	15,0	6,9	4,5	0,371	0,391	0,320
900	11,0	9,6	2,5	0,376	0,385	0,334
950	21,0	4,3	2,9	0,361	0,409	0,323
1 000	6,4	3,7	4,1	0,320	0,368	0,334

Увеличение удельной поверхности пор при температуре 750 °С обусловлено модификационными превращениями SiO_2 в кристобалит, что способствует разрыхлению микроструктуры. При этом, несмотря на дальнейший прирост прочности, отмечено снижение коэффициента размягчения. В составе из двухкомпонентной шихты аналогичное скачкообразное увеличение удельной поверхности проявляется при температуре 950 °С.

Повышение температуры термообработки образцов с добавками хлористых солей до 1 000 °С приводит к сокращению удельной поверхности пор, что обусловлено накоплением жидкой фазы и укрупнением пор.

Исследование процессов формирования структуры показывает, что ее характер при одинаковых режимах термообработки существенно зависит от присутствия хлористых солей [6].

3.5. Повышение морозостойкости керамических изделий регулированием структуры материала

Анализ накопленных данных позволяет выделить следующие факторы, влияющие на морозостойкость керамических изделий: химический, минеральный и гранулометрический составы глинистого сырья; технологические параметры обжига; характер внутренней и внешней газовой среды. Во многом эти факторы взаимосвязаны.

Известно, что морозостойкость керамических изделий существенно зависит от капиллярно-пористой структуры, причем степень ее влияния сопоставима с прочностными свойствами изделий или выше них [27–36]. Однако в настоящее время однозначно не установлено, какой должна быть оптимальной структура, обеспечивающая высокую морозостойкость стеновых материалов.

Исследование влияния пористости на морозостойкость керамических изделий выявило, что при значительном содержании пор с радиусом 0,1...200 мкм [12] (0,1...10 мкм [29]) отмечается ее снижение, а поры, имеющие радиус до 0,1 мкм, не оказывают на нее существенного влияния.

Установлено, что крупнопористые изделия в сравнении с мелкопористыми наиболее устойчивы при эксплуатации в натуральных условиях [27, 28].

Если в литературных источниках данные об оптимальном радиусе пор противоречивы, то практически во всех работах, посвященных взаимосвязи структуры и морозостойкости керамических изделий, отмечается положительное влияние на морозостойкость однородности структуры материала. Поэтому любое изменение параметров технологического процесса, повышающее однородность смесей и сырца, способствует увеличению морозостойкости продукции.

Получение морозостойких стеновых керамических материалов обусловлено видом сырья и технологическими параметрами производства. Основными технологическими приемами повышения морозостойкости являются: применение менее дисперсных глин; отощение и гомогенизация шихты; формование сырца без текстурных дефектов и предупреждение трещин во время сушки и обжига; реализация восстановительно-окислительного обжига [28].

В работе [37] рекомендуется корректирование глиняных шихт органическими поверхностно-активными добавками (ПАВ) с целью измельчения и гомогенизации структуры материала. По мнению М. И. Хигеревича и В. Е. Байера, на повышение морозостойкости кирпича, содержащего добавки ПАВ, оказывает влияние образование «полузамкнутых» пор, не заполняемых при обычном водопоглощении, и замедление процессов миграции влаги в замерзающем кирпиче.

Исследования [36] показали возможность использования суперпластификатора С-3 в качестве модифицирующей добавки для глиномасс. Такие ПАВ, с том числе и С-3, как правило, уменьшают трение между частицами, а также между обрабатываемым материалом и поверхностями формующего агрегата, благодаря чему повышается однородность шихты при смешивании и формовании. Диспергирующее действие добавки, сочетающееся с ее способностью как органического выгорающего материала увеличивать в процессе обжига микропористость черепка, обуславливает повышение прочностных свойств и морозостойкости готовой продукции.

Авторы [38] отмечают, что морозостойкость кирпича из запеченной глины увеличивается при низкотемпературном обжиге (850 °С), исключающем развитие посечек и микротрещин вокруг крупных зерен песка.

Использование добавок флюсующего и минерализирующего типов приводит к интенсивному накоплению жидкой фазы в процессе обжига керамических изделий. При этом применение таких добавок, как гранулированный фосфорный шлак, шлак-отход алюминиевого производства, феррованадиевый шлак, микрокремнезем, обуславливает повышение марочности и морозостойкости керамических изделий [39–43].

В работе [44] изучены факторы, обеспечивающие высокую морозостойкость стеновой золокерамики. Авторы выявили характерные особенности развития пористости золокерамических изделий (в отличие от глиняного кирпича). Установлено, что зольный кирпич, кроме открытых пор, имеет значительное количество полужакрытых и закрытых пор, труднодоступных и недоступных для воды. Создание восстановительной среды в центральных слоях золокерамических образцов способствует образованию жидкой фазы, смачивающей стенки закрытых пор, которые упрочняются при охлаждении изделий. Изучение микроструктуры обожженной золокерамики свидетельствует о высоком содержании в ней муллита (15...20 %) и стеклофазы (40...60 %). При этом морозостойкость золокерамических изделий повышается до 120 циклов.

Исследования, проведенные ВПНИИтеплоизоляции [28], показывают широкие возможности регулирования свойств стеновой керамики и улучшения качества изделий из нее путем изменения характера газовой среды при их обжиге. Осуществление восстановительно-окислительного обжига способствует более раннему разложению карбонатов и быстрому развитию процессов спекания в керамическом черепке, интенсифицирует процессы минералообразования новых кристаллических фаз и в итоге увеличивает прочность и морозостойкость готовых изделий. Кроме того, появляется возможность снизить конечную температуру обжига на величину от 70 до 140 °С.

Говоря о свойствах газовой среды в процессе термической обработки керамических материалов, целесообразно учитывать состав не только газов, движущихся в печи обжига, но и газовой фазы, образующейся при нагревании внутри уплотненного материала. Изучение ее влияния на формирование структуры керамических материалов представляет особый интерес.

Установлено, что выделяющиеся из глины газы почти не влияют на состав газов в печи обжига, однако на среду внутренних слоев керамического черепка их влияние оказывается решающим [30,32]. Большинство исследователей отмечают поликомпонентный состав газов, образующихся при нагревании глин. Необходимо отметить, что реакционные газы-восстановители (водород и оксид углерода) активизируют процесс структурообразования, а в присутствии водяного пара их действие усиливается [32].

Многочисленными исследованиями доказана экономическая и техническая целесообразность использования отходов металлургической, химической и других отраслей промышленности в качестве корректирующих добавок различного типа для улучшения свойств глинистого сырья и достижения заданных показателей качества изделий.

В Сибири и на Дальнем Востоке основой для создания добавок органического ряда могут служить отходы и побочные продукты целлюлозно-бумажных, лесохимических и деревообрабатывающих производств.

Анализ факторов, влияющих на морозостойкость, показывает, что в пористых строительных материалах она в основном связана с характером пористой структуры и способностью сопротивляться растягивающим напряжениям. Существующие способы повышения морозостойкости реализуются:

- путем уменьшения водопоглощения за счет создания микропористой структуры с преимущественно замкнутыми порами;
- воздухоовлечения, при котором в материале образуются воздушные резервуары, гасящие избыточное давление мигрирующей воды;
- создания в материале преимущественно крупных неопасных пор;
- введения в структуру материала высокодисперсного армирующего компонента.

В целом роль воздуха в пористой структуре материала положительна, так как при замораживании наличие свободного воздушного пространства уменьшает гидростатическое давление и снижает напряжение в материале [31].

Однако регулирование пористости в заданном направлении имеет технологические ограничения. Так, воздухововлечение целесообразно для шликерных масс, однако сопряжено с избыточными энергозатратами на удаление влаги из сырца. Формирование крупных неопасных пор менее привлекательно в связи с ухудшением теплозащитных характеристик черепка. Создание замкнутой пористости требует накопления достаточного количества расплава и, следовательно, предопределяет необходимость обжига при более высоких температурах или использования дорогостоящих добавок-плавней.

Для некондиционного суглинистого и техногенного сырья Иркутской области, в котором отмечено повышенное содержание кремнезема и малое количество флюсующих ингредиентов, вышеперечисленные приемы малоэффективны. Необходима разработка научно обоснованных принципов для получения морозостойкой продукции на основе природного некондиционного или техногенного сырья.

Анализируя влияние пористости изделий на их морозостойкость, следует учитывать отличие свойств воды, адсорбированной на поверхности стенок пор, от свойств обычной (объемной) воды.

В воде и во льду каждая молекула H_2O имеет четыре соседних молекулы. Межмолекулярное взаимодействие в воде определяется водородными связями, которые в ней обеспечивают более плотную упаковку молекул, чем во льду. Длина водородной связи в воде составляет 0,185 нм [45].

Структура воды определяется единой сеткой водородных связей. В системе молекул происходят меж- и внутримолекулярные переходы протонов. Это сопровождается синхронными колебаниями дипольных молекул воды с частотой 10^{13} Гц в достаточно больших объемах (до 10 мкм^3).

Вода, адсорбированная на поверхности твердого тела (плечная вода), как показывают многочисленные экспериментальные данные, значительно отличается по своим свойствам от объемной воды. Структурные изменения поверхностных слоев воды обусловлены энергетическим влиянием твердого тела (подложки). Вследствие напряженности водородных связей область измененной структуры воды может иметь значительную протяженность [46]. Расстояния, на которые действуют поверхностные силы твердого

тела, изменяющие строение и свойства воды, уменьшаются при снижении гидрофильности подложки и повышении температуры.

Исследования методами ЯМР и ДТА систем кальцит-вода, флюорит-вода и глина-вода позволили установить, что дальнodelействующее влияние поверхностных сил, исходящих от твердого тела, на структуру и свойства воды проявляется на значительных расстояниях и выражается в изменении степени подвижности молекул воды в тонких смачивающих пленках и порах [47]. При этом в граничных слоях жидкости возникает квазикристаллическая структура [48].

Рассматривая свойства пленочной воды, следует подчеркнуть важную роль твердой фазы – адсорбента. Именно действие сил, исходящих от его поверхности, определяет формирование структуры и особенностей пленочной воды.

Температурный минимум объема (максимальная плотность) воды, адсорбированной на поверхности слюды, при толщине пленки 0,6 мкм сдвигается в область отрицательных температур и расположен в интервале от -10 до -20 °С. При толщине водных пленок более 1 мкм температурный минимум объема соответствует $+4$ °С, что характерно для объемной воды [49]. Изменение структуры воды обуславливает кинетические препятствия для ее кристаллизации. Тонкие водные пленки, прилегающие к поверхности горных пород, длительное время могут находиться в жидком состоянии при температуре значительно ниже 0 °С [50].

Очевидно, при образовании льда в порах ближайшие к поверхности твердых стенок слои воды будут находиться в жидком или квазижидком состоянии.

При этом возможны следующие ситуации. При радиусе пор, равном 0,1...0,2 мкм (диаметр пор до 0,4...0,5 мкм), вследствие сильного действия поверхности твердого тела образование льда очень затруднено, практически невозможно. При большем радиусе пор образование льда возможно, причем с увеличением радиуса оно будет протекать интенсивно.

Следует учитывать, что при образовании льда объем увеличивается. Плотность льда при 0 °С составляет $0,917$ г/см³, а плотность воды при 20 °С – $0,998$ г/см³ [51]. Таким образом, 1 г воды при замерзании увеличивает объем на 8,8 %.

Примем, что поры имеют форму шара. Тогда несложно рассчитать радиус R , при котором вода в условиях замерзания заполнила бы объем, занятый ранее «плёночной» водой с толщиной слоя X .

При $X = 0,1$ мкм (плёночная вода) соотношение выглядит следующим образом:

$$\frac{4}{3}\pi R^3 - \frac{4}{3}\pi(R-0,1)^3 = \frac{4}{3}\pi R^3 \cdot 0,088;$$

$$R = 3,31 \text{ мкм}.$$

Соответственно при $X = 0,2$ мкм $R = 6,62$ мкм; при $X = 0,3$ мкм $R = 9,93$ мкм.

Согласно расчету, при $X = 0,1$ мкм этот радиус (R) составит около 3 мкм, т. е. диаметр «опасных пор» будет равен 5...10 мкм. При меньшем значении толщины слоя плёночной воды, что может быть обусловлено действием растворенных солей, диаметр «опасных» пор будет также меньше.

Следовательно, по степени влияния на морозостойкость поры можно с учетом размеров разделить на следующие четыре группы (классификация пор, предложенная *Н.А. Лоховой и Г.И. Бердовым*):

1. *Резервные* (более 200 мкм), в которых вода не удерживается полностью после извлечения изделий из воды при насыщении образца и частично вытекает. В таких крупных порах создается свободный объем, не препятствующий расширению воды при ее замерзании.

2. *Опасные поры* (диаметром более 10 мкм). В них образуется лед и развиваются разрушающие напряжения вследствие увеличения объема воды при замерзании.

3. *Промежуточные поры* с диаметром от 0,5 до 10 мкм. В них частично может образоваться лед, но при этом остающаяся жидкой или квазижидкой «плёночная» вода будет вызывать «релаксацию» напряжений, уменьшая возможные деформации стенок пор.

4. *Безопасные поры* с диаметром 0,5 мкм и менее. Лед в них практически не может образоваться.

Весьма интересен случай, когда размеры пор близки к 5...10 мкм. При этом в процессе образования льда на внутренние перегородки пор будут передаваться сжимающие напряжения. Они не вызовут разрушения стенок, но в условиях попеременного замо-

раживания и оттаивания могут уплотнять их, что приведет к повышению прочности при испытании на морозостойкость.

Очевидно, что повышение морозостойкости керамических материалов целесообразно осуществлять путем формирования пористой структуры с преобладанием пор диаметром 0,5...10 мкм, а также синтезом в стенках пор прочных долговечных соединений, микроармирующих черепок.

Таким образом, в отличие от известной классификации А.С. Беркмана и И.Г. Мельниковой [12], классификация Н.А. Лоховой – Г.И. Бердова выделяет в особую группу промежуточные поры диаметром 0,5...10 мкм. Такие поры, наряду со способностью релаксировать напряжения от образования льда, позитивно влияют на прочность черепка. Подтверждением этому может служить зависимость между прочностью при сжатии и размером воздушных пор образцов [37]:

$$R_{\text{сж}} = a(\rho_{\text{т}} - bR),$$

где $\rho_{\text{т}}$ – средняя плотность, кг/м³; R – наиболее вероятный радиус воздушных пор, мм; a, b – постоянные величины, зависящие от состава и технологических параметров производства.

Известный способ повышения морозостойкости изделий учитывал лишь соотношение опасных пор и крупных резервных пор [12]. При этом рекомендовалось формировать достаточно большой объем резервных пор, чтобы компенсировать увеличение объема замерзающей воды в опасных порах.

Это условие выражалось формулой

$$C = \frac{V_{\text{р}}}{V_{\text{оп}}} 100,$$

где C – структурная характеристика материала, %; $V_{\text{р}}$ – объем резервных пор (более 200 мкм); $V_{\text{оп}}$ – объем опасных пор (0,1...200 мкм).

Изделия оказывались морозостойкими, если $C > 9$ %; для пустотных изделий этот показатель снижается до 6 % [12]. В целом этот способ менее эффективен вследствие возможного ухудшения теплотехнических и прочностных характеристик черепка. Кроме того, рекомендуемое значение C рассчитано на достижение моро-

зостойкости всего 15 циклов [12], в то время как требуемое значение для лицевых изделий не ниже F50.

В. К. Канаев отмечает, что к основным факторам, влияющим на морозостойкость, относятся, наряду с поровой структурой, прочность, модуль упругости, влажностное расширение, обусловленные фазовым составом черепка, смачивающей способностью стеклофазы в изделии, что, в свою очередь, зависит как от минерального состава глинистых компонентов и добавок, так и от параметров формования, режима и газовой среды обжига. Однако, при всей обширности исследований, в публикациях по этому вопросу (часто противоречивых) нет еще полного объяснения причин неморозостойкости изделий и исчерпывающих рекомендаций по ведению технологического процесса для получения изделий с гарантированной морозостойкостью [41].

Наряду с регулированием поровой структуры, на морозостойкость позитивно влияет упрочнение стенок пор. В отличие от металла и других конструкционных сплавов керамические материалы ведут себя в большинстве случаев как абсолютно хрупкие тела, т.е. при их нагружении до разрушения не происходит пластическое деформирование материала, связанное с перемещением дислокаций. Разрушению противостоит сама решетка материала при взаимодействии вершины трещины с элементами структуры. Достигнув некоторого критического напряжения, разрушение керамики происходит катастрофически – она сразу теряет несущую способность [52].

Сегодня нет единой классификации методов повышения вязкости керамических материалов. Наиболее разработанными являются две классификации – Фабера и Райса [53].

Фабер считает, что для неармированного волокнами керамического материала существуют две главные причины торможения в нем трещины: «экранирование» ее вершины напряжениями в материале и ее взаимодействие с элементами структуры, а для армированных керамических композитов – «вытягивание» волокон из матрицы и взаимодействие трещин с арматурой.

Любая гетерогенность структуры воздействует на фронт трещины; при этом некоторые гетерогенности могут уменьшать интенсивность напряжений, сопутствующих трещине. Возможны, по крайней мере, три разновидности такого «полезного» взаимо-

действия трещины с элементами микроструктур: изгибание фронта трещины при взаимодействии с включениями, отличающимися большей стойкостью к разрушению, чем сама хрупкая матрица (для дальнейшего распространения такой «изогнутой» трещины требуются большие напряжения, чем для неизогнутой); отклонение и/или ветвление трещины при взаимодействии с включениями (иногда порами), что приводит к снижению интенсивности напряжений по сравнению с планарной трещиной, причем степень снижения напряжения тем больше, чем более вытянуто включение; образование «мостиков» при движении трещины в материале с относительно вязкой матрицей и хрупкими частицами, но большом объемном содержании этих частиц.

При реализации механизма «вытягивания» волокна из керамической матрицы «повышение вязкости композита» зависит в большей степени от прочности связи «волокно-матрица» и в меньшей – от вязкости собственно матрицы, причем связь эта не должна быть слишком сильной, иначе разрушение материала будет происходить прямо по волокнам, а не по межзеренной границе. При реализации механизма взаимодействия трещины с волокном (например, огибанием) ожидается повышение вязкости композита не более чем в два раза по сравнению с вязкостью матрицы вне зависимости от длины волокна. На сегодня этот механизм осмыслен и проработан теоретически и экспериментально существенно слабее, чем первый [54].

В классификации Райса насчитывается шесть различных механизмов повышения вязкости керамики – пять «идеальных», простых (фазовыми превращениями, отклонением трещин, микротрещиноватой структурой, ветвлением трещин, армированием), и один «реальный», комбинированный, в котором сочетаются, например, армирование и фазовые превращения и образование микротрещиноватой структуры. Легко заметить, что обе классификации практически совпадают. Очень важно и имеет большую практическую ценность замечание Райса о возможности реализации комбинированных механизмов.

Хотя общая теория упрочнения разработана слабо, можно утверждать, что повышение вязкости композита происходит главным образом за счет сил трения при «вытягивании» волокна из

матрицы и ветвления трещины при взаимодействии с волокном [54].

Применительно к строительной керамике весьма перспективно микроармирование стенок пор волластонитом, синтезируемым в самом керамическом черепке. Игольчатая форма кристаллов волластонита позволяет ему играть роль микроармирующего компонента, который увеличивает прочность при растяжении стенок пор в процессе замораживания и оттаивания.

Волластонит кристаллизуется в виде удлиненных таблитчатых, столбчатых, игольчатых кристаллов. Известно, что прямое гидротермальное образование волластонита происходит при температурах выше 400 °С и высоком давлении. В виде планкообразных и иглообразных кристаллов он может быть получен из смеси с молярным отношением $\text{CaO} : \text{SiO}_2 : \text{H}_2\text{O} = 3 : 3 : 0$ при температуре 420...1 000 °С и давлении 25 МПа, а также легко образуется как продукт обезвоживания многих гидросиликатов (некоит, окенит, фошагит, ксонотлит, тоберморит и др.) при температуре между 700 и 1 000 °С [11].

Добавка природного волластонита используется для изготовления керамики, имеющей высокие физико-механические свойства, хорошую термостойкость. Однако экономически целесообразно синтезировать его непосредственно в глинистых или техногенных массах при обжиге (рис. 3.7 и 3.8).

Исследованиями под руководством Н.А. Лоховой показана эффективность синтеза керамических шихт из дисперсных отходов, способных к гидратному омоноличиванию сырца при сушке и образованию микроармированного волластонитом черепка в процессе обжига. Такие массы реализуются [6] путем смешивания компонентов различного характера – кислого (МК, низкокальцевая зола-унос и др.) и щелочного (высококальцевая зола-унос, пыль электрофильтров производства алюминия, отработанная угольная футеровка электролизеров, жидкое стекло на основе МК, зола от сжигания осадка очистки сточных вод ЦБК и др.). Дегидратация гидратных фаз при обжиге приводит к микроармированию стенок пор черепка игольчатыми кристаллами волластонита (рис. 3.7 и 3.8), что повышает морозостойкость изделий.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Развитие промышленности строительных материалов предусматривает применение новых современных технологий, вовлечение в производство нетрадиционных видов сырья и много-тоннажных отходов. Наряду с этим ужесточаются требования к строительным материалам, причем обязательным условием становится их сертификация.

Комплекс вышеназванных прогрессивных мер служит цели производства продукции с улучшенными эксплуатационными характеристиками. Их реализация невозможна без использования современных физико-химических методов исследования.

Специалисты должны знать физические основы и технические возможности методов, владеть методическими приемами выполнения анализов различных материалов, уметь обрабатывать и интерпретировать полученные результаты.

Учебное пособие способствует расширению и закреплению знаний, полученных студентами и магистрантами на занятиях по дисциплинам «Методы исследования строительных материалов» и «История и методология науки и производства».

Сведения, представленные в пособии, могут быть использованы магистрантами и аспирантами в качестве методологической основы в процессе исследования исходных сырьевых компонентов и полученных на их основе строительных материалов и изделий.

При проведении диагностики состава и структуры веществ целесообразно обращение к источникам информации, в которых обобщены идентификационные характеристики различных минералов. Указанные источники информации приведены в списке литературы.

Литература

1. Тимашев В. В. Технический анализ и контроль производства вяжущих материалов и асбестоцемента: учеб. пособие для техникумов / В. В. Тимашев, В. Е. Каушанский. – М.: Стройиздат, 1974. – 280 с.
2. Зубехин А. П. Физико-химические методы исследования тугоплавких неметаллических и силикатных материалов: учеб. пособие для вузов по специальности «Химические технологии тугоплавких неметаллических и силикатных материалов» / А. П. Зубехин. – СПб: «Синтез», 1995. – 190 с.
3. Буров Ю. С. Лабораторный практикум по курсу «Минеральные вяжущие вещества»: учеб. пособие для вузов / Ю. С. Буров, В. С. Колокольников. – М.: Стройиздат, 1968. – 198 с.
4. Горшков В. С. Методы физико-химического анализа вяжущих веществ: учеб. пособие / В. С. Горшков, В. В. Тимашев, В. Г. Савельев. – М.: Высш. школа, 1981. – 335 с.
5. Макарова И. А. Химия силикатов. Физико-химические процессы в композициях на основе глин: курс лекций / И. А. Макарова. – Братск, 1996. – 50 с.
6. Лохова Н. А. Обжиговые материалы на основе микрокремнезема: монография / Н. А. Лохова, И. А. Макарова, С. В. Патраманская. – Братск: БрГУ, 2002. – 163 с.
7. Ларионова З. М. Формирование структуры цементного камня и бетона / З. М. Ларионова. – М.: Стройиздат, 1971. – 161 с.
8. Бейльманн Р. Рентгеноструктурный анализ в цементном производстве // Цемент. – 1998. – № 3 – С. 6–8.
9. Книгина Г. И. Современные физико-химические методы исследования строительных материалов: учеб. пособие / Г. И. Книгина, Л. Н. Тацки, Э. А. Кучерова. – Новосибирск: НИСИ, 1981. – 81 с.
10. Горшков В. С. Химия силикатов и других тугоплавких соединений: учеб. для вузов по спец. «Химические технологии тугоплавких неметаллических и силикатных материалов» / В. С. Горшков, В. Г. Савельев, Н. Ф. Федоров и др. – М.: Высш. шк., 1988. – 400 с.
11. Горшков В. С. Вяжущие, керамика, стеклокристаллические материалы: структура и свойства: справ. пособие / В. С. Горшков, В. Г. Савельев, А. В. Абакумов. – М.: Стройиздат, 1995. – 584 с.
12. Беркман А. С. Структура и морозостойкость стеновых материалов / А. С. Беркман, И. Г. Мельникова. – М. – Л. : Госстройиздат, 1962. – 166 с.
13. Тацки Л. Н. Современные физико-химические методы исследования строительных материалов: учеб. пособие / Л. Н. Тацки, Э. А. Кучерова; Новосиб. гос. архитектур.-строит. ун-т. – Новосибирск: НГАСУ, 2005. – 80 с.

14. Черемской П. Г. Методы исследования пористости твердых тел / П. Г. Черемской. – М.: Энергоатомиздат, 1985. – 112 с.
15. Плаченнов Т. Г. Порометрия / Т. Г. Плаченнов, С. Д. Колосенцев. – Л.: Химия, Ленинградское отделение, 1988. – 176 с.
16. Чеховский Ю. В. О кинетике формирования поровой структуры цементного камня / Ю. В. Чеховский, Я. Е. Берлин // Труды IV Международного конгресса по химии цемента. – М.: Стройиздат, 1976. – Т. 2. – Кн. 1. – С. 294–297.
17. Горчаков Г. И. Основы стандартизации и контроля качества продукции: учеб. пособие для вузов / Г. И. Горчаков, Э. Г. Мурадов. – М.: Стройиздат, 1977. – 292 с.
18. Горчаков Г. И. Морозостойкость бетона в зависимости от его капиллярной пористости // Бетон и железобетон. – 1964. – № 7.
19. Каприелов С. С. Научные основы модифицирования бетонов ультрадисперсными материалами: автореф. дис... на соиск. уч. ст. д-ра техн. наук / С. С. Каприелов. – М.: РИЦ ГОСНИТИ, 1995. – 41 с.
20. Волков М. И. Методы испытания строительных материалов: учеб. пособие для вузов / М. И. Волков. – М.: Стройиздат, 1974. – 301 с.
21. Акимов А. В. Прогнозирование морозостойкости бетонов на местных материалах: монография / А. В. Акимов, И. И. Крыжановский, Л. В. Морозова. – Кишинев: Штиинца, 1988. – 84 с.
22. Макарова И. А. Оценка пористой структуры строительных материалов: метод. указания / сост. И. А. Макарова. – Братск: БрГТУ, 2003. – 28 с.
23. Полубояринов Д. И. Практикум по технологии керамики и огнеупоров / Д. И. Полубояринов. – М.: Стройиздат, 1972. – 265 с.
24. Хигерович М. И. Физико-химические и физические методы исследования строительных материалов / М. И. Хигерович, А. П. Меркин. – М.: Высш. школа, 1968. – 87 с.
25. Вернигорова В. Н. Современные методы исследования свойств строительных материалов: учеб. пособие / В. Н. Вернигорова, Н. И. Макридин, Ю. В. Соколова. – М.: Ассоциация строит. вузов, 2003. – 240 с.
26. Буров Ю. С. Лабораторный практикум по курсу «Минеральные вяжущие вещества»: учеб. пособие для вузов / Ю. С. Буров, В. С. Колокольников. – 2-е изд, перераб. и доп. – М.: Стройиздат, 1974. – 251 с.
27. Садунас А. С. Структурные и прочностные характеристики стеновой керамики и их влияние на эксплуатационную морозостойкость / А. С. Садунас, Ч. А. Валулявичус, Р. В. Мачюлайтис // XIII конференция силикатной промышленности и науки о силикатах. – Будапешт. – 1981. – Ч. IV. – С. 105–109.
28. Садунас А. С. Эксплуатационная морозостойкость грубокерамических лицевого изделий / А. С. Садунас, Р. Мачюлайтис, Д. Буре //

IX Internationale Baustoff – und Silikattagung. Tagungsbericht Section 3. – Weimar, 1985. – S. 41–47.

29. Гальперина М. К. К вопросу о структуре пористости керамических изделий / М. К. Гальперина, Л. В. Ерохин // Исследования по технологии производства и расширению ассортимента керамических изделий // Тр. / НИИСтройкерамика. – 1981. – С. 61.

30. Нехорошев А. В. Поведение легкоплавких глин при нагревании в различных средах / А. В. Нехорошев, В. С. Фадеева, Р. Б. Оганесян // Сб.тр. / ЦНИИЭПсельстрой. – 1971. – Вып. 2. – С. 79–87.

31. Горбунов Г. И. Основы строительного материаловедения (состав, химические связи, структура и свойства строительных материалов): учеб. издание / Г. И. Горбунов. – М.: Изд-во АСВ, 2002. – 168 с.

32. Нехорошев А. В. Теоретические основы технологии тепловой обработки неорганических строительных материалов / А. В. Нехорошев. – М.: Стройиздат, 1978. – 232 с.

33. Лукин Е. С. Технический анализ и контроль производства керамики / Е. С. Лукин, Н. Т. Андрианов. – М.: Стройиздат, 1986. – 272 с.

34. Sirhal H. Die Bedeutung der Kenntnis des Porenvolumens und der Porengrossenverteilung in keramischen Scherben // Die Ziegelindustrie. – 1968. – № 24.

35. Садунас А. С. Прогнозирование эксплуатационной морозостойкости керамических стеновых материалов / А. С. Садунас, Р. В. Мачюлайтис // Промышленность строительных материалов: обзор инф. / ВНИИЭСМ / 1989. – Серия 4, вып. 1. – 56 с.

36. Штакельберг Д. И. Морозостойкость строительной керамики, модифицированной суперпластификатором С-3 / Д. И. Штакельберг, Г. А. Манькова, С. В. Мидригин [и др.] // Строительные материалы. – 1989. – № 1. – С. 16.

37. Хигерович М. И. Производство глиняного кирпича / М. И. Хигерович, В. Е. Байер. – М.: Стройиздат, 1984. – 96 с.

38. Тумашев В. Ф. Влияние режима обжига и добавок на морозостойкость керамики из запесоченных глин / В. Ф. Тумашев, Н. М. Зудова // Строительные материалы на основе промышленных отходов: сб. статей УралНИИСтройпроекта. – Челябинск, 1982. – С. 80.

39. Никифорова Э. М. Использование отходов цветной металлургии в производстве керамических стеновых материалов / Э. М. Никифорова, В. Н. Рыжкова, В. П. Варламов // Экспресс-инф. ВНИИЭСМ. Серия 2. Использование отходов и попутных продуктов в производстве строительных материалов и изделий. – 1988. – Вып. 10. – С. 5–8.

40. Riedel. Rotschlam als Grundstoff fur Ziegelsteine // Aluminium. – 1978. – Vol. 54. № 10, 5, 635–637, 107. Ristic M.M. Pe – utilization of wastas in the heavy clay industry – Interceram, 1983, 32, № 6. – S. 39–40.

41. Канаев В. К. Новая технология строительной керамики / В. К. Канаев. – М.: Стройиздат, 1990. – 264 с.
42. Федорова Т. П. Феррованадиевый шлак-добавка, повышающая прочность и морозостойкость изделий / Т. П. Федорова, В. И. Герасимов, Л. И. Иванова // Тр. / ВНИИСТРОМ. – 1982. – № 46(74). – С. 25–28.
43. А.с. 1310366 СССР, МКИ4 С 04 В 33/00. Масса для изготовления керамических изделий / В. Г. Кичеев, В. Т. Щербо, А. Н. Назарова, Л. Н. Жило / СССР/. – Опубл. 15.05.85. Бюл. № 18.
44. Сайбулатов С. Н. Факторы, обеспечивающие высокую морозостойкость стеновой золокерамики / С. Н. Сайбулатов, М. К. Кулбеков // Строительные материалы. – 1983. – № 9. – С. 15.
45. Зацепина Г. Н. Физические свойства и структура воды / Г. Н. Зацепина. – М.: Изд-во МГУ, 1987. – 171 с.
46. Дерягин Б. В. Свойства тонких слоев воды вблизи твердых поверхностей / Б. В. Дерягин [и др.] // Связанная вода в дисперсных системах. – М.: Изд-во МГУ, 1980. Вып. 5. – С. 4–13.
47. О дальнедействующем влиянии поверхностных сил минеральных систем / М. А. Эйгелес [и др.] // Поверхностные силы в тонких пленках и дисперсных системах. – М.: Наука, 1972. – С. 221–276.
48. Дистлер Г. И. Электрическая структура реальных поверхностей твердых тел и формирование граничных слоев с особыми свойствами, обеспечивающих передачу дальнедействующего влияния твердых тел / Г. И. Дистлер // Поверхностные силы в тонких пленках и дисперсных системах. – М.: Наука, 1972. – С. 245–261.
49. Русаков А. И. Возникновение толстых граничных слоев в системах «жидкий раствор – кварц» / А. И. Русаков, Т. В. Сониная // Поверхностные силы в тонких пленках и устойчивость коллоидов. – М.: Наука, 1974. – С. 51–56.
50. Перевертаев В. Д. Тепловое расширение водных пленок между пластинками кристаллов слюды вблизи 0 °С / В. Д. Перевертаев, М. С. Мецик // Поверхностные силы в тонких пленках и устойчивость коллоидов. – М.: Наука, 1974. – С. 56–61.
51. Маленков Г. Г. Вода / Г. Г. Маленков, С. В. Яковлев, В. А. Глазков // Химическая энергия недр. – М.: Советская энциклопедия, 1988. – С. 763–769.
52. Broussan D. Development for engineering ceramics on Europe Rapp., Ingenjosvetenskaskahad, 1989. – 345 p.
53. Principal conclusion des journees detude sur le presentectle future des cerumique dans les industrie mecaniques. Electricite, 1988, 425. – P. 7–17.
54. Керамические материалы. Современное состояние исследований, технологических разработок: аналитический материал. – М.: Международный центр научной и технической информации, 1990. – 132 с.

Ирина Альбертовна Макарова

Наталья Алексеевна Лохова

**Физико-химические
методы исследования
строительных материалов**

Учебное пособие

Редактор Н.И. Щербина

Компьютерная верстка М.В. Неватус

Подписано в печать 19.07.2011

Формат 60 × 84 ¹/₁₆

Печать трафаретная

Уч.-изд. л. 8,7. Усл. печ. л. 8,7

Тираж 100 экз. Заказ

Отпечатано в издательстве ФГБОУ ВПО «БрГУ»
665709, Братск, ул. Макаренко, 40

Особенности подготовки проб

Варианты подготовки проб	Способы обезвоживания до воздушно-сухого состояния	Специфика подготовки глин	Варианты дополнительной обработки проб для освобождения от примесей	Масса навески (m), в т. ч. при определенной скорости нагрева (v_n)
1. Измельчение до порошка необходимой дисперсности с последующим: а) уплотнением пробы непосредственно в тигле; б) прессованием материала (2,5 т) под давлением 9 кПа в пресс-форме ($d = 9,5$ мм)	1. Обработка спиртом или эфиром (затвердевание вяжущего)	Выдерживание над водными растворами: $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ для сохранения воздушно-влажного состояния	1. Обработка 30 % раствором пергидроля (H_2O_2) для удаления органических примесей	1. Диапазон масс для разных материалов $m = 0,05 \dots 12$ г
2. Выпиливание образцов (мономинеральные и плотные породы – известняк, кварц и др.)	2. Сушка в вакууме или сушильном шкафу		2. Обработка 2,5 % раствором HCl для карбонатных примесей 3. Обработка хлороформным экстрактом для извлечения битумов	2. Глинистые вещества а) $m = 0,1$ г при $v_n = 50 \dots 60$ °С/мин; б) $m = 0,3 \dots 2$ г при $v_n = 5 \dots 10$ °С/мин 3. Минеральные вяжущие вещества $m = 0,2 \dots 2$ г, $v_n = 0,5 \dots 20$ °С/мин 4. Тугоплавкие силикатные вещества $v_n = 10 \pm 1$ °С/мин 5. Жидкие вещества анализируют путем пропитки эталонного вещества 0,15...0,2 мл исследуемой жидкостью

Примечания: 1. Предпочтительная форма образцов, исследуемых без изменения – шарообразная или цилиндрическая с высотой образца равной диаметру. 2. Навеска и степень уплотнения образца и эталона должны быть одинаковы.

Факторы, влияющие на результаты ДТА

Дисперсность материала	Степень кристалличности пробы	Усадка и вспучивание образцов	Скорость нагревания v_n , °C/мин	Характер газовой среды в печи
1. Снижение размера частиц с 200 до 2 мк приводит к снижению температуры пиков на 100 °C. 2. Применительно к каолину увеличение тонкости помола: а) повышает интенсивность эндотермического пика, связанного с удалением сорбционной воды; б) снижает интенсивность экзотермического пика при 980 °C. 3. Повышение тонкости помола сопровождается появлением новых (ложных) эффектов и исчезновением обычных эффектов за счет нарушения кристаллической решетки	1. Повышение степени кристалличности способствует увеличению термического эффекта. 2. Снижение степени кристалличности (гидроксид железа) приводит к смещению термических эффектов в сторону низких температур	Приводит к изменению размеров образцов и их плотности, как следствие, к изменению тепловых характеристик Возможны отклонения дифференциальной кривой от базисной линии Предотвращение усадки и вспучивания возможно разбавлением исследуемой пробы инертным материалом	v_n должна быть постоянной в исследуемом интервале температур для получения воспроизводимых результатов. По v_n (°C/мин) различают различные режимы: а) медленный – $v_n = 2 \dots 15$; б) ускоренный – $v_n = 40$; в) скоростной – $v_n = 60 \dots 120$; г) экспрессный – $v_n > 200$ Снижение v_n приводит к нечеткому проявлению дефектов и смещению максимумов в область пониженных температур. Увеличение v_n приводит к образованию четких острых термоэффектов и смещению максимумов в область более высоких температур	Газовая среда может изменяться в результате реакций дегидратации, разложения карбонатов и других явлений. Дегидратация обусловлена парциальным давлением углекислого газа и кислорода. Это важно учитывать при анализе веществ, изменяющих массу. Для избегания реакций окисления, восстановления и др. необходимо создавать требуемую среду путем нагнетания соответствующего газа

Методы съемки дифрактограммы с фотографической регистрацией

Наименование метода и вид излучения	Образцы для исследования	Особенности способа получения дифракционной картины	Наименование и особенности регистрации дифракционной картины
1	2	3	4
Метод порошка (Дебая-Шерера-Хелла) Монохроматическое излучение	Поликристаллические порошки с множеством (порядка 10^9) кристаллов Вариант подготовки: а) порошок (размер частиц менее 100 мкм) помещают в цилиндрическую призму из рентгеноаморфного вещества (раствора целлюлоида в ацетоне); б) порошок наклеивают на подложку; в) из порошка изготавливают плоские шлифы	Среди множества различных ориентированных кристалликов находятся такие, для которых выполняются условия дифракции	Дебаграмма на фотопленке регистрируется в виде системы пар дужек, каждая из которых представляет след от пересечения с пленкой отраженных рентгеновских лучей
Метод вращения монокристалла: а) полное вращение кристалла; б) неполное вращение или качание в пределах угла $5 \dots 15^\circ$. Монохроматическое излучение	Монокристалл хорошей огранки размером 0,2... 1 мм	Монокристалл вращают до тех пор, пока он не займет положение, при котором возникает дифракция. Фотопленка располагается в камере и образует цилиндрическую поверхность, ось которой совпадает с осью вращения кристалла	а) Рентгенограммы регистрируются на неподвижной фотопленке в виде пятен, которые группируются вдоль параллельных горизонтальных линий; б) Рентгенограмма регистрируется в виде пятен одной слоевой линии на фотопленке, движущейся параллельно оси вращения монокристалла

1	2	3	4
Метод Лауэ Полихроматическое излучение	Монокристалл, не имею- щий хорошей и правиль- ной огранки	На монокристалл направ- ляют не параллельный, а расходящийся пучок лу- чей, образующих с данными сетчатыми плоскостями разные углы падения	а) Лауэграмма в виде пятен, группирую- щихся по эллиптическим линиям при пря- мой съемке (фото пленка за образцом); б) Эпиграмма в виде пятен, группирую- щихся по гиперболическим линиям при обратной съемке (фото пленка расположе- на между образцом и источником излуче- ния)