



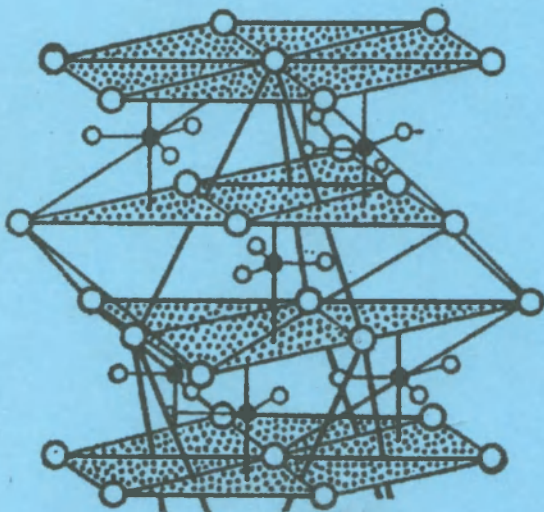
Министерство образования
Республики Беларусь

БЕЛОРУССКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ
ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ

Кафедра «Технология бетона и строительные материалы»

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ СТРОИТЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Учебно-методическое пособие



Минск 2008

Министерство образования Республики Беларусь
БЕЛОРУССКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ

Кафедра «Технология бетона и строительные материалы»

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ
СТРОИТЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Учебно-методическое пособие

*Рекомендовано учебно-методическим объединением вузов
Республики Беларусь по образованию в области строительства
и архитектуры в качестве учебно-методического пособия
для студентов специальности
«Производство строительных изделий и конструкций»*

Минск 2008

УДК 691.001.5 (075.8)

ББК 38.3.я7

М 54

Авторы:

*Г.С. Галузо, В.А. Богдан,
О.Г. Галузо, В.И. Коваженкова*

Рецензенты:

д-р техн. наук, проф. Белорусского государственного
технологического университета *И.В. Пицц;*

д-р хим. наук, проф., зав. кафедрой «Химия»
Белорусского национального технического университета *В.Н. Яглов*

Галузо, Г.С.

М 54 Методы исследования строительных материалов: учебно-методическое пособие для студентов специальности «Производство строительных изделий и конструкций» / Г.С. Галузо [и др.]. – Минск: БНТУ, 2008. – 227 с.

ISBN 978-985-479-845-5.

Изложены общие методы (гравиметрический и титриметрический анализ) исследований состава и свойств строительных материалов. Описаны физико-химические методы (электрохимический, оптический, адсорбционный, спектральный, хроматографический), а также физические методы (рентгенографический, термический, электронно-микроскопический). Приведена оценка пожарной опасности строительных материалов и способы определения их реологических свойств. Рассмотрены современные физические и механические неразрушающие методы (акустические, механические, радиационные, магнитные, комплексные, термо- и люминисцентная дефектоскопия) исследования свойств и контроля технологических процессов, качества готовых строительных материалов и изделий.

Для студентов специальности «Производство строительных изделий и конструкций».

УДК 691.001.5 (075.8)

ББК 38.3.я7

ISBN 978-985-479-845-5

© БНТУ, 2008

Введение

Повышение качества строительных материалов, изделий и конструкций – одна из важнейших современных проблем, так как определяет в последующем долговечность, надежность зданий и сооружений. Повышение качественных показателей, правильная их оценка, стабилизация свойств строительных материалов и изделий является главной составляющей сторон научно-технического прогресса в строительной индустрии. Решению этой задачи во многом способствуют современные физические, физико-химические методы исследования, контроля и оценки строительных материалов.

Главная цель методологии – изучение и анализ методов, средств, приемов, с помощью которых приобретает новое знание в науке как на эмпирическом, так и на теоретическом уровнях знаний. Методология научного исследования рассматривает наиболее существенные особенности и признаки методов исследования. Особенно велика роль эксперимента в получении первичной эмпирической информации как специального способа проверки гипотез и теорий в науке.

Очень важна проблема обработки и систематизации опытных данных. Только научно обоснованные методы обработки и представления результатов экспериментов позволяют дать объективную оценку и толкование параметрам исследуемого процесса, высказать соображения по прогнозу его развития, обобщить полученные результаты. Правильная обработка результатов экспериментов нередко позволяет подтвердить реально существующие аналогии, зафиксированные в ходе опыта. На первом этапе широкое распространение получили графические способы – графики, диаграммы, номограммы и т.п. Несколько позже начали развиваться графоаналитические способы, которые отличаются меньшей трудоемкостью по сравнению с графическими способами обработки опытных данных.

В связи с успехами прикладной математики и вычислительной техники широко применяются аналитические способы, которые способствуют внедрению экспериментально-теоретических методов решения задач. Развитие экспериментальных способов связано с появлением высокоточной контрольно-измерительной и регистрирующей аппаратуры. Независимо от применяемого способа, обработка результатов эксперимента должна проводиться с учетом их статистической природы, т.е. методами теории вероятностей и математической статистики.

При решении научной проблемы можно выделить эмпирический и теоретический уровни знаний. На эмпирическом уровне исследователь новое знание получает из опыта в результате наблюдения, описания эксперимента. Наиболее важный источник эмпирического знания – научный эксперимент. В отличие от наблюдения и описания эксперимент является активным средством получения нового знания, поскольку экспериментатор в процессе опыта имеет возможность управлять процессом изучения явления, следить за его развитием, видоизменять или же воспроизводить его вновь.

Теоретическое знание с методологической точки зрения относится к высшему уровню научного знания. Оно раскрывает и обосновывает наиболее глубокие и существенные стороны изучаемых явлений. Результаты теоретического знания находят свое выражение в таких формах, как закон, научная гипотеза, теория. Открытие и формулировка законов составляет важнейшую цель научного исследования.

Научный закон – это выражение объективных связей, отношений предметов и явлений, происходящих в природе, обществе и мышлении. Закон представляет собой формулировку наиболее существенных, необходимых, устойчивых и повторяющихся связей между составляющими исследованного явления. Различают законы динамические и статистические. В динамических законах связь между составляющими явления имеет однозначный характер. В статистических законах, которые в современной науке играют все более существенную роль, связи не однозначны, они имеют вероятностный характер и численно выражаются методами математической статистики.

Результатом научного исследования могут быть называемые эмпирические законы, которые основываются на фактах, установленных с помощью наблюдений и эксперимента. Эмпирические законы отражают частные закономерности, обобщающие результаты конкретно поставленного эксперимента, и, с точки зрения научной общности, уступают теоретическим законам. Вместе с тем эмпирические и теоретические законы находятся во взаимосвязи и дополняют друг друга.

Научная теория является высшей формой обобщения и систематизации теоретического знания. Она представляет собой совокупность основных идей, понятий, суждений в той или иной отрасли науки, объединенных в единую и достоверную систему знаний об

объекте теории. Необходимыми элементами теории являются эмпирические факты, гипотезы, законы. Теория неправильна, если ошибочна фактически лежащая в ее основе программа исследований и не оправдываются ее объяснительно-предсказательные возможности.

Целью преподавания дисциплины «Методы исследования и контроля строительных материалов» является ознакомление будущих инженеров-технологов с основными методами исследования состава, свойств строительных материалов и изделий, контроль их качества, приобретение современными специалистами экспериментальных навыков исследования.

Дисциплина «Методы исследования и контроля строительных материалов» состоит из двух частей: «Методы исследований состава и свойств строительных материалов» и «Современные методы контроля технологических процессов, качества готовых строительных материалов и изделий».

Глава 1. ОСНОВНЫЕ СВЕДЕНИЯ ОБ ОШИБКАХ ИЗМЕРЕНИЯ

Измерения являются основной процедурой любого количественного эксперимента. Только на основе точно приведенных измерений можно получить достоверные значения характеристик изучаемого явления. Точность измерения представляет собой степень приближения результатов измерения к действительному значению измеряемой величины. Достоверность же показывает степень доверия к результатам измерения. Точность и достоверность измерений зависит от особенностей объекта, категории и состояния контрольно-измерительных приборов, испытательных машин и стендов, а также определяются методикой обработки результатов измерений, квалификацией лаборантов и другими факторами.

Экспериментатор должен квалифицированно пользоваться измерительной техникой, знать природу погрешностей (ошибок) и правильно их оценивать, грамотно решать вопросы, связанные с необходимым количеством экспериментов, уметь сделать общий анализ результатов и т.п.

Различают измерения *прямые* и *косвенные*. При выполнении прямых измерений искомую величину определяют исходя непосредственно из опыта, при косвенных ее вычисляют на основании известной зависимости между искомой величиной и величинами, установленными прямыми измерениями. Различают также особо точные (эталонные), высокоточные и технические измерения. В экспериментальных измерениях применяются, как правило, два класса измерений – *высокоточные* для наиболее ответственных экспериментов – ошибка не должна превышать заданных значений – и *технические* – ошибка определяется точностью применяемых средств измерения. Никакое измерение не может быть выполнено абсолютно точно. Его результат всегда содержит некоторые ошибки, как говорят результат измерения изначальноотягчен ошибкой измерения.

Ошибки измерения подразделяются на *систематические*, *случайные* и *промахи* (грубые ошибки). Ошибка является систематической, если ее значение при многократных измерениях одним и тем же методом, с помощью одних и тех же приборов одинаково. Систематические ошибки необходимо оценивать, а при возможности исключать. Увеличение числа измерений не ведет к уменьшению систематической ошибки.

Ошибка является случайной, если ее значения различны даже в результате измерений, выполненных одинаковым способом. Причины случайных ошибок не могут быть регламентированы и учтены. Анализ случайных погрешностей основывается на методах теории случайных ошибок. Промахами являются грубые ошибки по вине экспериментатора. При обработке результатов промахи исключаются. Суммарная ошибка измерений определяется по формуле

$$\varepsilon = \varepsilon_1 + \varepsilon_2, \quad (1.1)$$

где ε_1 и ε_2 – систематические и случайные ошибки измерений соответственно.

Независимо от своей природы ошибки бывают *абсолютные и относительные*. Абсолютной ошибкой $A(x)$ называют разность между результатом измерения x и действительным значением a измеряемой величины:

$$A(x) = x - a. \quad (1.2)$$

Абсолютная ошибка не позволяет судить о точности измерений. Представление о точности измерений дает относительная ошибка

$$D(x) = \frac{A(x)}{x} \cdot 100\%. \quad (1.3)$$

Статистическая обработка является частью математической обработки результатов эксперимента (измерения, наблюдения и т.п.), в которые входят графические способы обработки (дифференцирование, интегрирование), аналитические (интерполирование многочленами, численное дифференцирование, способ наименьших квадратов, локальная аппроксимация опытных данных и др.).

Точечные оценки должны обладать свойствами несмещенности, состоятельности и эффективности. Если оценка удовлетворяет этим требованиям, она дает наилучшее приближение к истинному значению параметров распределения.

Оценка называется несмещенной, если ее теоретическое среднее значение (математическое ожидание) совпадает со значением оце-

ниваемого параметра. Несмещенность оценки гарантирует отсутствие в результате измерений систематической ошибки. Оценка называется состоятельной, если при неограниченном увеличении числа измерений она по вероятности стремится к значению θ . Выбранная несмещенная оценка θ называется эффективной, если она имеет наименьшее рассеивание среди всех несмещенных оценок значения θ . При равноточных измерениях точечной оценкой истинного значения a случайной величины x является среднее (среднее арифметическое) результатов и измерений в выборке

$$a \approx x = \frac{1}{N-1} \sum_{i=1}^n x_i. \quad (1.4)$$

Для оценки дисперсии измерений можно использовать выборочную дисперсию

$$\sigma^2 = S^2 = \frac{1}{N-1} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2. \quad (1.5)$$

Для нормального распределения оценка \bar{x} является несмещенной, состоятельной и эффективной, а оценка S^2 несмещенной и состоятельной. На практике вместо σ^2 и S^2 используют σ и S , которые называются средним квадратическим отклонением (стандартом) и средним выборочным отклонением (выборочным стандартом). Точечные оценки зависят от объема выборки. Если ее объем достаточно велик ($N-1 \geq 30-50$), то выборочные оценки дают хорошее приближение к генеральным параметрам m_x и σ^2 .

Выборочные точечные оценки сами являются случайными величинами. Поэтому с помощью данных оценок нельзя судить о том, как точно найденная оценка воспроизводит истинное значение генеральных параметров. Чтобы убедиться, к каким погрешностям приводят выборочные оценки, применяют так называемые *доверительные интервальные оценки*. Интервальное оценивание особенно необходимо при малом числе измерений, когда точечная оценка малонадежна.

Формирование доверительной интегральной оценки. По данным выборочных измерений выбрать такой числовой интервал,

который с заданной доверительной вероятностью (надежностью) $p = 1 - q$ покрывает оцениваемый генеральный параметр θ , который можно записать в следующем виде:

$$\theta - \varepsilon < \theta < \bar{\theta} + \varepsilon \quad (1.6)$$

или

$$|\bar{\theta} - \theta| < \varepsilon,$$

где ε – оценка абсолютного отклонения.

Приведенное условие означает: если ε задано, то p определяет вероятность того, что истинное значение параметра θ менее чем на ε отличается от его оценки $\bar{\theta}$.

Глава. 2. ИССЛЕДОВАНИЕ СОСТАВА, СВОЙСТВ СТРОИТЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ И ИЗДЕЛИЙ

2.1. Общие методы исследования состава и свойств материалов

Строительные материалы, как правило, представляют собой композиционные системы. Инженер-технолог на любой стадии производственного процесса должен знать качественный, количественный состав перерабатываемого материала. В настоящее время все материалы не поступают в производство и не выпускаются без данных химического анализа. На их основании производятся все технологические расчеты процесса производства, определяется соответствие материалов требованиям ГОСТ, сортности, содержанию не только основных составляющих, но и примесей. Аналитическая лаборатория является одним из важнейших участков производства на заводах или фабриках.

Приступая к количественному анализу, необходимо точно знать качественный состав исследуемого вещества. На практике задача обычно упрощается, так как в большинстве случаев качественный состав хорошо известен, даже зачастую известно приблизительное содержание отдельных элементов, что в значительной степени облегчает выбор наиболее подходящего метода количественного анализа.

2.1.1. Методы количественного анализа

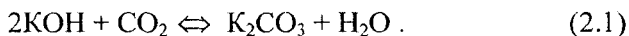
Гравиметрический (весовой) метод, в котором о количестве определяемого элемента судят по массе продукта реакции.

Метод анализа, основанный на точном измерении объема (или массы) раствора реагента точно известной концентрации, затрачиваемого на реакцию, называется *титриметрическим методом анализа*. Важным преимуществом данного метода является большая скорость выполнения анализов, что на практике, к примеру, при контроле производства имеет существенное значение.

Метод, основанный на оценке интенсивности окраски раствора (визуально или с помощью соответствующих приборов), называется *фотометрическим методом*. Кроме реакций, связанных с изменением окраски, иногда применяют реакции, сопровождающиеся образованием малорастворимых веществ. О содержании определяемого в растворе элемента судят по интенсивности помутнения исследуемого раствора от действия каких-либо реагентов.

Метод, основанный на таком принципе, называется *нефелометрическим*. Фотометрическое (и нефелометрическое) определение возможно лишь при условии, что окраски (или помутнения) растворов не слишком интенсивны, поэтому для таких определений применяют сильно разбавленные растворы. На практике фотометрическими и нефелометрическими определениями особенно часто пользуются тогда, когда содержание соответствующего элемента в исследуемом объекте мало или вследствие этого методы гравиметрического и титриметрического анализа оказываются непригодными. Широкому распространению фотометрического метода способствует его экспрессность, т.е. быстрота выполнения определения.

Методы количественного анализа. *Газовый анализ*, сущность его сводится обычно к определению объема отдельных компонентов анализируемой газовой смеси, к примеру, при помощи поглощения их теми или иными реагентами. О количестве поглощенной составной части судят по уменьшению объема газа. *Газоволюметрический метод* используют для определения того или иного элемента или вещества путем измерения объема газа, образующегося в результате химической реакции. Так, содержание углерода в чугунах и сталях определяют обычно по объему CO_2 , полученному при сжигании навески образца в токе кислорода при 1000–1250 °С в специальной электрической печи. Для измерения объема образовавшегося CO_2 выходящую из печи смесь газов ($\text{CO}_2 + \text{O}_2$) пропускают через концентрированный раствор KOH , который поглощает CO_2 ,



О количестве CO_2 судят по уменьшению объема газовой смеси. Широкое распространение (особенно для анализа цветных металлов и сплавов) получил *электрогравиметрический метод анализа*. Для определения элемент (в свободном состоянии) выделяют путем электролиза на предварительно взвешенном электроде (некоторые элементы выделяются при электролизе в виде окислов (MnO_2 или PbO_2)). О количестве выделившегося элемента судят по увеличению массы электрода.

Все методы количественного анализа можно подразделить на *химические и физико-химические*. К химическим относятся методы гравиметрического, титриметрического и газового анализа, ко вторым – колориметрические, нефелометрические и электрохимические. Применяются также физические методы количественных определений, например, количественный спектральный анализ и др.

В количественном анализе, как и в качественном, различают макро-, микро- и полумикрометоды. При микроанализе берут сравнительно большие (около 0,1 г и более) навески исследуемого твердого вещества или большие объемы растворов (несколько десятков миллилитров и больше). Основным рабочим инструментом в этом методе являются аналитические весы, позволяющие взвешивать с точностью до 0,0001–0,0002 г (0,1–0,2 мг). В микро- и полумикрометодах количественного анализа используют навески от 1 до 50 мг и объемы раствора от десятых долей миллилитра до нескольких миллилитров. Для микро- и полумикрометодов применяют более чувствительные весы (микровесы, точность взвешивания до 0,001 мг), а также более точную аппаратуру для измерения объемов растворов или газов. Основные достоинства микро- и полумикрометодов – большая скорость выполнения анализа и возможность проводить их, располагая очень малым количеством исследуемого вещества. Однако наиболее распространен все же макрометод, являющийся наиболее удобным методом для изучения количественного состава вещества.

2.1.2. Гравиметрический (весовой) анализ

Гравиметрическим анализом называют метод количественного химического анализа, основанный на точном измерении массы определяемого компонента пробы, выделяемого либо в элементарном виде, либо в виде соединения определенного состава. Гравиметрические методы подразделяют на методы отгонки и осаждения.

В методах отгонки определяемую составную часть исследуемого объекта отгоняют. Методы отгонки могут быть прямыми и косвенными. Примером прямого метода может служить метод определения двуокиси углерода в карбонатных породах. Из навески карбоната (CaCO_3) действием соляной кислоты выделяют двуокись углерода, которую отгоняют в предварительно взвешенный приемник с поглотителем (в данном случае с натронной известью, т.е. смесью CaO с NaOH). По увеличению массы приемника рассчитывают количество CO_2 .

В косвенных методах отгонки летучий компонент отгоняют из навески исследуемого вещества и по уменьшению ее массы судят о содержании летучего компонента. Так можно определять количество кристаллизационной воды в солях, высушивая навеску соли при определенной температуре. Методы отгонки не являются универсальными и могут применяться если проба содержит летучий компонент

или когда определяемый компонент при той или иной реакции может превратиться в летучее вещество. Поэтому большое значение имеют методы осаждения.

В методах осаждения навеску анализируемого вещества тем или иным способом переводят в раствор, после чего определяемый элемент осаждают в виде какого-либо малорастворимого соединения (или выделяют в элементарном виде). Выпавший осадок отделяют фильтрованием, тщательно промывают, прокаливают (или высушивают) и точно взвешивают. По массе осадка и его формуле рассчитывают содержание в нем определяемого элемента и выражают содержание этого элемента в процентах от навески.

Из всех перечисленных операций наиболее важной является *осаждение*. От того, насколько удачно выбран осадитель, какое количество его прибавлено, в каких условиях проведено осаждение, в значительной степени зависит точность результатов анализа. Осаждение иногда сопровождается осложнениями (образование коллоидного раствора, соосаждение посторонних веществ и т.д.), которые могут сделать результаты анализа совершенно неправильными, если аналитик не устранит причины их возможного искажения.

Выбор осадителя. Как правило, полученные при анализе осадки необходимо прокаливать, к тому же они могут претерпевать химические изменения, поэтому взвешивают часто какое-то другое соединение, а не то, которое было получено при осаждении. Вследствие этого в гравиметрическом анализе различают осаждаемую форму и гравиметрическую (весовую) форму.

Осаждаемой формой (или формой осаждения) называется то соединение, в виде которого определяемый компонент осаждается из раствора при взаимодействии с соответствующим реагентом, а гравиметрической (весовой) формой – соединение, в виде которого производят взвешивание для получения окончательного результата анализа. В отдельных случаях осаждаемая и гравиметрическая формы могут представлять собой одно и то же соединение.

К осаждаемой и весовой формам предъявляются следующие требования:

Осаждаемая форма.

1. Должна иметь достаточно малую растворимость, при невыполнении этого условия невозможно достижение практически полного осаждения определяемого элемента (иона).

2. Желательно, чтобы структура осадка позволяла с достаточной скоростью вести фильтрацию и отмывание от примесей.

3. Осаждаемая форма должна достаточно легко и полностью превращаться в весовую форму.

Гравиметрическая форма:

1. Важнейшее требование, предъявляемое к весовой форме, точное соответствие ее состава химической формуле. Но не всегда осадки удовлетворяют данному требованию, из-за чего приходится прибегать к прокаливанию осадков. При этом удаляются летучие примеси, вода и происходит озолоение фильтра.

2. Достаточная химическая устойчивость весовой формы. В некоторых случаях эту устойчивость специально обеспечивают. Например, СаО для перевода в более устойчивое соединение обрабатывают серной кислотой, избыток которой отмывают.

3. Содержание определяемого элемента в весовой форме должно быть как можно меньшим, так как погрешности определения (ошибки взвешивания, потери от растворимости осадка или от недостаточно полного его перенесения на фильтр и т.д.) меньше повлияют на окончательный результат анализа.

Приведенные нами требования к осадкам в значительной мере определяют выбор осадителя. Кроме того, приходится учитывать и другие обстоятельства. Опыт показывает, что при выделении осадка из раствора с ним увлекаются различные посторонние вещества или ионы. К ним принадлежат также и ионы осадителя, от которых приходится отмывать осадки. Отмывание может оказаться недостаточно полным. Желательно, чтобы осадитель был веществом летучим, так как в этом случае неудаленная часть его при промывании улетучивается во время прокалывания.

2.1.3. Титриметрический (объемный) анализ

Гравиметрический метод анализа весьма точный и применяется очень широко. Недостатком является длительность определения. При контроле качества продукции самый точный анализ становится бесполезным, если его результаты получены слишком поздно.

Титриметрический анализ благодаря скорости выполнения дает большое преимущество по сравнению с гравиметрическим. Ускорение определений достигается по причине того, что вместо взвешивания продукта реакции при титриметрическом анализе измеряют

объем затрачиваемого на ее проведение раствора реагента, концентрация (или, как говорят, титр) которого всегда точно известна. Таким образом, в титриметрическом (объемном) анализе количественное определение химических веществ осуществляется чаще всего путем точного измерения объемов растворов двух веществ, вступающих между собой в реакцию. Под титром обычно понимают число граммов или миллиграммов растворенного вещества, содержащееся в 1 мл раствора. Например, выражение "титр H_2SO_4 равен 0,0049 г/мл" означает, что каждый миллилитр данного раствора серной кислоты содержит 0,0049 г H_2SO_4 . Титр обозначают буквой Т с указанием формулы соответствующего вещества. В данном случае $T_{H_2SO_4} = 0,0049 \text{ г/мл}$.

Раствор, титр которого точно известен, называется титрованным. От слова титр в титриметрическом анализе происходят некоторые термины, например, титрование. При анализе титрованный раствор реагента помещают в измерительный сосуд, называемый бюреткой, и понемногу приливают его к исследуемому раствору (иногда поступают наоборот, т.е. приливают из бюретки исследуемый раствор к раствору реагента, находящемуся в колбе для титрования) до тех пор, пока тем или иным способом не будет установлено, что затраченное количество реагента эквивалентно количеству определяемого вещества. Такая операция называется титрованием. Отсчитав по бюретке израсходованный на титрование объем раствора реагента и зная его титр, перемножают эти величины и получают израсходованное на реакцию количество реагента (в граммах). По уравнению реакций уже нетрудно определить количество определяемого вещества в исследуемом растворе, а если известен объем последнего, то и титр раствора.

Сопоставление титриметрического анализа с гравиметрическим показывает, что вместо длительных и кропотливых операций: осаждения (с последующим промыванием осадка), фильтрования, промывания, прокаливания пустого тигля, тигля с осадком и т.д. при титриметрическом анализе проводят всего одну операцию – титрование, которое при некотором навыке аналитика занимает несколько минут.

Точность титриметрических определений обычно немного меньше точности гравиметрических, так как взвешивание на аналитических весах несколько точнее измерения объемов бюреткой. Однако при правильной работе разница настолько мала, что с нею в

большинстве случаев можно не считаться. Поэтому где позволяют условия, стараются вести определение более быстрыми титриметрическими методами. Чтобы та или иная реакция могла служить основой для титрования, она должна соответствовать определенным требованиям.

Требования к реакциям, применяемым в титриметрическом анализе. Наиболее существенная особенность титриметрического анализа заключается в том, что при титровании употребляют не избыток реагента, а количество его, точно отвечающее уравнению реакции химически эквивалентное количеству определяемого вещества. Именно на эквивалентности основано вычисление результатов анализа. Отсюда ясно, что при титровании необходимо достаточно точно установить момент наступления эквивалентности или, как говорят, фиксировать точку эквивалентности.

Вещества, претерпевающие какое-либо легко различимое отличие при титровании (изменение окраски, выпадение в осадок и т.д.) и тем самым позволяющие фиксировать точку эквивалентности, называются *индикаторами*. К ним относятся лакмус, фенолфталеин, метиловый оранжевый и некоторые другие вещества, употребляемые при реакции нейтрализации. Но не для всякой реакции известны подходящие индикаторы. Даже при наличии индикаторов применение их не всегда возможно. Обычно нельзя титровать с индикаторами сильно окрашенные или мутные растворы, так как перемена окраски индикатора становится трудно различимой. В таких случаях точку эквивалентности иногда фиксируют по изменению некоторых физических свойств раствора при титровании. На этом принципе основаны электротитриметрические методы анализа. Так, например, *кондуктометрический метод*, при котором точку эквивалентности находят, измеряя электропроводность раствора, *потенциометрический метод*, основанный на измерении окислительно-восстановительного потенциала раствора, и, следовательно, необходимым условием для применения титриметрического метода анализа является возможность тем или иным способом фиксировать точку эквивалентности (что бывает далеко не всегда).

Следующим необходимым условием для применения данного метода анализа является количественное течение реакции вплоть до равновесия, характеризуемого соответствующей величиной константы равновесия реакции. Эта константа должна быть достаточно

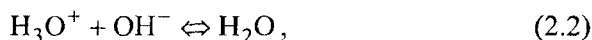
велика или, другими словами, константа равновесия обратной реакции мала, иначе точное титрование становится невозможным. Для титриметрического анализа можно применять только те реакции, которые протекают с достаточной скоростью.

Точно фиксировать точку эквивалентности при медленно протекающих реакциях крайне трудно или даже невозможно: раствор обязательно будет перетитрован. Кроме того, необходимо, чтобы прибавляемый титрованный раствор реагента расходовался исключительно на реакцию с определяемым веществом. Другими словами, при титровании не должны протекать побочные реакции, делающие точное вычисление результатов невозможным. Необходимо также отсутствие в растворе веществ, мешающих течению реакции или препятствующих фиксированию точки эквивалентности. Указанные требования к реакциям ограничивают область применения титриметрического анализа. Однако с развитием науки он будет более востребован благодаря разработке новых реакций, индикаторов и т.д.

Классификация методов титриметрического анализа

Их можно классифицировать по характеру химической реакции, лежащей в основе определения веществ, и по способу титрования. По своему характеру реакции, используемые в титриметрическом анализе, относятся к различным типам – реакциям соединения ионов и реакциям окисления-восстановления. В соответствии с этим титриметрические определения можно подразделить на следующие основные методы: кислотно-основное титрование (нейтрализация), осаждение и комплексообразование, окисление-восстановление.

Метод кислотно-основного титрования (нейтрализации). Сюда относятся определения, основанные на взаимодействии кислот и оснований, т.е. на реакции нейтрализации:



упрощенно эта реакция изображается следующим образом:



Методом кислотно-основного титрования определяют количество кислот (алкалометрия) или оснований (ацидиметрия) в данном

растворе, количество солей и слабых оснований, а также веществ, которые реагируют с этими солями. Применение неводных растворителей (спирты, ацетон и т.п.) позволило расширить круг веществ, которые можно определять данным методом.

Методы осаждения и комплексообразования. К ним относятся титриметрические определения, основанные на осаждении того или иного иона в виде малорастворимого соединения или связывания его в малодиссоциированный комплекс. Например, аргентометрия, которая применяется для количественного определения галогенидов или серебра. Основана она на реакциях осаждения галогенидов серебра:



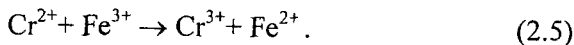
где $\text{X} - \text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{SCN}^-$,

или же применяется фторометрия, основанная на реакциях комплексообразования, в которых лигандом является F^- -ион.

Методы окисления-восстановления (редоксиметрия). Основаны на реакциях окисления и восстановления. Их называют обычно по применяемому титрованному раствору реагента, например: перманганатометрия, в которой используются реакции окисления перманганатом калия KMnO_4 , йодометрия, в которой используются реакции окисления йодом или восстановления J -ионами; бихроматометрия, в которой используются реакции окисления бихроматом калия $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, бромометрия, в которой используются реакции окисления броматом калия KBrO_3 и др. Рассмотрим методы по способу титрования.

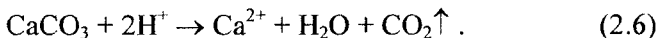
Метод прямого титрования. В данном случае определяемый ион титруют раствором реагента (или наоборот).

Метод замещения. Применяют его тогда, когда по тем или иным причинам трудно определить точку эквивалентности, например, при работе с неустойчивыми веществами и т.п. Так, при определении Cr^{2+} , который легко окисляется кислородом воздуха и который при непосредственном титровании окислителем определить трудно, поступают следующим образом: к определенному объему соли хрома (II) прибавляют избыток титрованного раствора соли железа (III), происходит реакция



В результате реакции образуется эквивалентное содержанию Cr^{2+} количество Fe^{2+} , титрование которого окислителями не встречает затруднений. Таким образом, Cr^{2+} замещают на Fe^{2+} , которое оттитровывают, и тем самым определяют содержание Cr^{2+} .

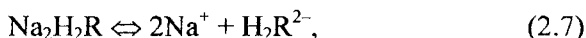
Метод обратного титрования (титрование по остатку) применяют, когда нет подходящего индикатора или основная реакция протекает не очень быстро. Например, для определения CaCO_3 навеску вещества обрабатывают избытком титрованного раствора соляной кислоты:



Оставшуюся после реакции HCl титруют раствором щелочи и тем самым определяют ее количество, не вошедшее в реакцию с CaCO_3 . Зная взятое количество HCl , рассчитывают содержание CaCO_3 в пробе. Каким бы из методов не проводилось определение, всегда предполагается:

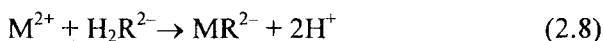
- 1) точное измерение объемов одного или обоих реагирующих растворов;
- 2) наличие титрованного раствора, при помощи которого проводят титрование;
- 3) вычисление результатов анализа.

Комплексометрия. Комплексометрический метод основан на использовании способности некоторых аминокислот и их солей—комплексонных соединений образовывать с катионами растворимые комплексные соединения — комплексонаты. Известен ряд комплексонных соединений, из которых большое практическое применение получили двунариевая соль этилендиаминотетрауксусной кислоты, т.е. комплексон III, или трилон Б — $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_8\text{N}_2\text{Na}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Механизм взаимодействия комплексона III с катионами состоит в том, что в водном растворе этот комплексон диссоциирует на ионы по уравнению

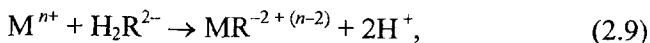


где H_2R^{2-} — условное обозначение аниона комплексона III. При этом анион H_2R^{2-} образует комплексные соединения с катионами:

для двухвалентных катионов



или в общем виде



где n – валентность катиона.

Как видно из этих уравнений, грамм-ион комплексона III всегда связывает грамм-ион металла независимо от валентности последнего. При этом освобождается два грамм-иона гидроксония. Чтобы обеспечить значение рН среды, необходимое для образования комплексоната, применяют буферный раствор. Буферными растворами, или буферными смесями, называются такие растворы, которые сопротивляются изменению концентрации водородных ионов. Как правило, это смеси слабых кислот и их солей.

При химическом анализе строительных материалов применяют прямое и обратное титрование. В первом случае пробу переводят в раствор, в котором обеспечивают необходимое значение рН. Полученный раствор титруют комплексоном III. Раствор комплексона III необходимо хранить в бутылки из полиэтилена. Обратное титрование применяют в трех случаях:

- 1) определяемый катион не может быть удержан в растворе при значении рН, необходимом для образования комплексного соединения;
- 2) отсутствует соответствующий индикатор на определяемый катион;
- 3) комплексное соединение определяемого металла с комплексоном III образуется не мгновенно, а во времени (например, при определении алюминия).

При обратном титровании добавляют в анализируемый раствор избыток комплексона III, а затем его оттитровывают титрованным раствором соли, например, $FeCl_3$, $ZnCl_2$ и др. При комплексометрическом титровании используют металлоиндикаторы, которые образуют с данным катионом интенсивно окрашенное комплексное соединение. Однако оно менее прочно, чем соединения катиона с комплексоном III, поэтому последний вытесняет катион из комплексного соединения, образованного катионом с индикатором. В момент достижения эквивалентной точки, т.е. когда весь катион связывается комплексоном III, возникает окраска свободного индикатора, отличающаяся от окраски комплексного с ним соединения.

Наиболее часто употребляют следующие индикаторы: эрихром черный Т; кислотный хром К, кислотный хром темно-синий

(при определении Mg и Ca); мурексид тимолфталексон, гидрон II флуорексон (при определении Ca); роданид аммония, салициловая и сульфосалициловая кислоты (при определении Fe и Al) и др.

При комплексометрическом титровании эквивалентная точка может быть определена не только визуально, но и амперометрически или фотометрически (фотометрическое титрование). Комплексометрический метод исключительно прост, не требует применения дорогой аппаратуры и дефицитных реактивов. Этим методом определяют содержание железа, алюминия, магния, кальция в природных и искусственных силикатах, шлаках, карбонатных породах, в материалах с высоким содержанием глинозема, воде и др.

2.2. Физико-химические методы анализа

Это отрасль химии, которая занимается изучением закономерных связей между составом, строением веществ и их свойствами. При проведении физико-химического анализа изучают свойства системы с помощью приборов. Результаты анализа выражают в виде диаграммы состав–свойство. В соответствии с характером используемых свойств системы физико-химический анализ выполняют с помощью оптических, электрохимических и хроматографических методов исследования.

Оптические методы анализа. Используют связь между оптическими свойствами системы (светопоглощение, светорассеяние, преломление и др.) и ее составом.

Электрохимические методы анализа. Основаны на взаимосвязи электрохимических свойств системы и ее состава. Здесь используют ее различные электрохимические характеристики: электропроводность растворов, величину равновесных электродных потенциалов, процесс поляризации электрода, электролитическое выделение вещества при прохождении постоянного электрического тока через раствор.

Хроматографические методы анализа. Основываются на различиях в процессе адсорбции веществ, различных по своему химическому строению и составу. Являются универсальными методами разделения элементов.

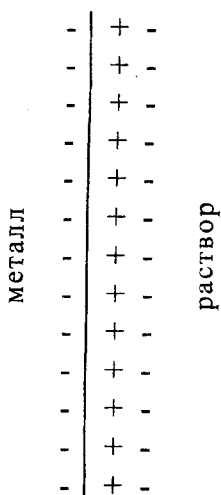
Физико-химические методы анализа. Позволяют быстро, точно и просто проводить контроль системы. Дают возможность автоматизировать

процесс аналитического контроля. Используются там, где применение классических методов практически невозможно. Анализ мутных, окрашенных и многокомпонентных систем затруднительно проводить химическими методами.

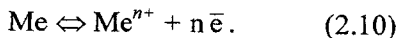
2.2.1. Электрохимические методы

Потенциометрический метод анализа

Основные теоретические положения. На электродах при прохождении электрического тока протекают определенные процессы. Двойной электрический слой. В частности, при погружении пластинки какого-либо металла в воду на поверхности металла возникают процессы, приводящие к образованию двойного электрического слоя. Ионы металла из его кристаллической решетки под влиянием полярных молекул воды отрываются и переходят в воду. При этом раствор в непосредственной близости от металла заряжается положительно, а металл – отрицательно.



Ионы металла не распространяются по всему объему, а концентрируются около поверхности металлической пластинки, удерживаясь ее зарядом. На границе поверхности металла с раствором образуется двойной электрический слой. Между раствором и металлом устанавливается динамическое равновесие



Это равновесие отвечает определенной разности потенциалов. Известно, что металлы обладают различной способностью отдавать свои ионы в раствор. Следовательно, возникающая разность потенциалов будет у этих металлов неодинаковой.

Рис. 2.1. Строение двойного электрического слоя

Аналогичное явление наблюдается и при опускании металла в раствор его соли. Увеличение концентрации ионов металла в

растворе уменьшает их способность переходить в раствор, т.е. равновесие наступает при меньшей разности потенциалов между металлом и раствором.

Равновесный потенциал. Разность потенциалов, возникающая на границе металл–раствор соли данного металла, называется *равновесным потенциалом металла (электрода)*. Зависимость равновесного потенциала электрода от концентрации ионов металла в растворе выражается уравнением **Нернста**:

$$\varphi = \varphi_0 + \frac{2,3RT}{nF} \lg \frac{a_{\text{ок}}}{a_{\text{вос}}}, \quad (2.11)$$

где φ – заряд электрода;

φ_0 – начальный заряд электрода;

$R = 8,31$ Дж (газовая постоянная);

$F = 96\,500$ Кл (число Фарадея);

n – заряд ионов;

T – абсолютная температура, К;

2,3 – коэффициент перевода натурального логарифма в десятичный;

$a_{\text{ок}}$ – активность окисленной формы;

$a_{\text{вос}}$ – активность восстановленной формы;

Величина φ_0 , характерная для каждого металла, представляет собой значение потенциала при $a = 1$. Эта величина называется *нормальным электродным потенциалом*. Металлы, погруженные в растворы своих солей, образуют окислительно-восстановительную систему (2.10), для которой уравнение (2.11) принимает вид

$$\varphi = \varphi_0 + \frac{K}{n} \lg \frac{aM^{n+}}{aMe}, \quad (2.12)$$

$$K = \frac{2,3RT}{F}; \quad (2.13)$$

при $t = 20\text{ }^\circ\text{C}$

$$K = \frac{2,3 \cdot 8,314 \cdot 293}{96500} = 0,058. \quad (2.14)$$

Учитывая, что активность металла (твердая фаза) равна 1, можно уравнение (2.12) представить следующим образом:

$$\varphi = \varphi_0 + \frac{0,058}{n} \lg aMe^{n+}. \quad (2.15)$$

Из уравнения (2.12) видно, что в этом случае потенциал электрода является линейной функцией логарифма активности катионов в растворе. Электроды такого типа называются электродами первого рода, например, серебряный и ртутный электроды.

Определение нормального электродного потенциала. Прямое измерение величины равновесного потенциала невозможно, поэтому используют косвенный путь, основанный на определении величины данного электрода относительно нормального водородного электрода (НВЭ).

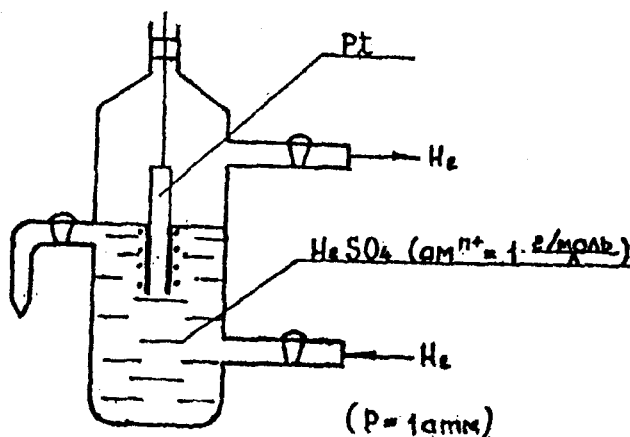


Рис. 2.2. Водородный электрод

Водородный электрод показан на рис. 2.2. Он представляет собой платиновую пластину, покрытую платиновой чернью, которую насыщают газообразным водородом. При погружении электрода в раствор с определенной концентрацией водородных ионов между водородом, адсорбированным платиновой чернью, и ионами водорода в растворе устанавливается равновесие



Если водород находится под давлением в 1 атм, то для него $a_{\text{H}_2} = 1$ и потенциал электрода равен

$$\varphi = \varphi_0 + 0,058 \lg a_{\text{H}^+}. \quad (2.17)$$

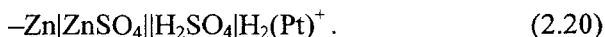
Так как стандартный потенциал водородного электрода условно равен 0, то уравнение (2.17) принимает вид

$$\varphi = 0,058 \lg a_{\text{H}^+}, \quad (2.18)$$

или

$$\varphi = -0,058 \text{ рН}. \quad (2.19)$$

Электродный потенциал водородного электрода линейно зависит от величины рН. Поэтому водородный электрод можно отнести к электродам первого рода. Для определения электродного потенциала, например, цинка необходимо составить гальваническую цепь из цинкового и водородного электродов



Электродвижущая сила (ЭДС) гальванического элемента определяется по формуле

$$\text{ЭДС} = \varphi_2 - \varphi_1, \quad (2.21)$$

где φ_2 – потенциал водородного электрода;

φ_1 – потенциал цинкового электрода.

При активности ионов цинка и водорода, равных $\frac{\Gamma - \text{ИОН}}{L}$, напряжение гальванического элемента будет:

$$\text{ЭДС} = \varphi_2^0 - \varphi_1^0 = 0 - \varphi_1^0 = 0,763 \text{ В}. \quad (2.22)$$

Нормальный электродный потенциал цинка равен $\varphi_1 = -0,763 \text{ В}$.

Электроды. Электрод, который реагирует на изменения концентрации определенного иона в растворе и подобен индикатору при обычном титровании, называется *индикаторным электродом*. Его выбирают в зависимости от типа реакций, лежащих в основе титрования. Во всех случаях он должен реагировать практически мгновенно на изменение концентрации иона. Потенциал электрода устанавливают строго в соответствии с концентрацией титруемых ионов.

Для измерения потенциала индикаторного электрода составляют гальваническую цепь. Второй электрод должен быть индифферентным по отношению к титруемым ионам и сохранять в процессе титрования постоянное значение потенциала.

Электроды сравнения. Ими могут быть металлические электроды, находящиеся в контакте с раствором, насыщенным малорастворимой солью металла и содержащим избыток другой соли с одинаковым анионом. Такие электроды называют иначе электродами второго рода. К электродам сравнения относится также водородный электрод. Обязательным условием их работы должно быть сохранение постоянной концентрации ионов.

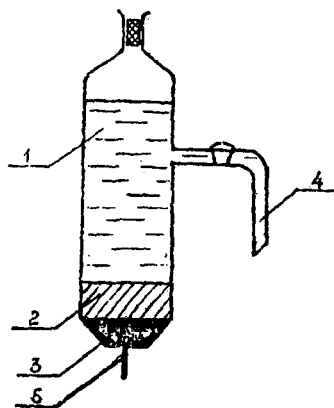
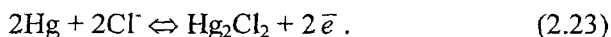


Рис. 2.3. Каломельный электрод:

- 1 – насыщенный раствор KCl; 2 – паста из Hg, Hg₂Cl₂, KCl;
- 3 – ртуть; 4 – электрический мостик, заполненный насыщенным раствором KCl;
- 5 – платиновый контакт

Каломельный электрод показан на рис. 2.3. Представляет собой стеклянный сосуд, в дно которого впаяна платиновая проволока.

На дно сосуда наливается чистая металлическая ртуть в таком количестве, чтобы платиновый кончик был весь покрыт ртутью. Поверх ртути кладется паста из каломели, тщательно растертая с ртутью и хлористым калием. Для наполнения каломельных электродов можно воспользоваться раствором KCl различной концентрации. Потенциал такого электрода определяется системой



Электродный потенциал для этой системы рассчитывается по уравнению **Нернста**:

$$\varphi = \varphi_0 + \frac{0,058}{2} \cdot \lg \frac{a_{Hg_2Cl_2}}{a_{Hg}^2 \cdot a_{Cl^-}^2} . \quad (2.24)$$

Активности веществ, находящихся в твердой фазе, равны 1. Тогда это уравнение может быть записано в сокращенном виде:

$$\varphi = \varphi_0 + \frac{0,058}{2} \cdot \lg a_{Cl^-}^2 = \varphi_0 - 0,058 \lg a_{Cl^-} . \quad (2.25)$$

В насыщенном растворе каломели и наличии хлористого калия активность ионов ртути определяется активностью ионов хлора согласно произведению растворимости

$$PP_{Hg_2Cl_2} = a_{Hg^{2+}} \cdot a_{Cl^-}^2 . \quad (2.26)$$

Потенциалы каломельного электрода относительно нормального водородного электрода измерены при различных температурах и приведены в табл. 2.1.

Таблица 2.1

Потенциалы каломельного электрода, В

Температура, °С	18	20	25
В растворе 0,1н KCl	0,3369	0,3368	0,3365
В растворе 1,0н KCl	0,2845	0,2840	0,2828
В насыщенном растворе KCl	0,2483	0,2471	0,2438

Хлоросеребряный электрод состоит из серебряной проволоки, покрытой слоем AgCl , в растворе хлористого калия определенной концентрации. Потенциал такого электрода определяется системой



и рассчитывается по уравнению

$$\varphi = \varphi_0 + 0,058 \lg \frac{a_{\text{AgCl}}}{a_{\text{Ag}} \cdot a_{\text{Cl}^-}} = \varphi_0 - 0,058 \lg a_{\text{Cl}^-} \quad (2.28)$$

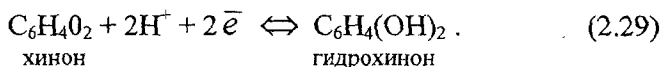
Потенциалы хлоросеребряного электрода измерены относительно нормального водородного электрода при стандартных условиях и представлены в табл. 2.2.

Таблица 2.2

Потенциалы хлоросеребряного электрода

Название электрода	Обозначение	Потенциал, В
Хлоросеребряный насыщенный	$\text{KCl}_{\text{нас}} \text{AgCl}$	0,201
Хлоросеребряный нормальный	$\text{KCl}_{1N} \text{AgCl}$	0,237
Хлоросеребряный децинормальный	$\text{KCl}_{0,1N} \text{AgCl}$	0,290

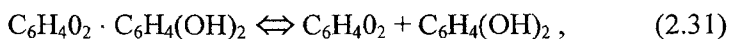
Индикаторные электроды, применяемые для определения pH , кроме нормального водородного электрода, можно назвать хингидронный и стеклянный. Хингидронный электрод представляет собой гладкую пластинку или проволоку, погруженную в насыщенный раствор хингидрона. Потенциал электрода определяется окислительно-восстановительной реакцией



Потенциал такого электрода определяется по уравнению

$$\varphi = \varphi_0 + \frac{0,058}{2} \lg \frac{a_{\text{хинон}} \cdot a_{\text{H}^+}^2}{a_{\text{гидрохинон}}} \quad (2.30)$$

Поскольку хингидрон является эквимолекулярным соединением хинона и гидрохинона и в растворе диссоциирует на хинон и гидрохинон



то без большой погрешности можно принять, что $a_{\text{хинон}} = a_{\text{гидрохинон}}$, тогда уравнение (2.29) упрощается и примет вид

$$\varphi = \varphi_0 + 0,058 \lg a_{\text{H}^+} \quad \text{или} \quad \varphi = \varphi_0 - 0,058 \text{pH}. \quad (2.32)$$

Из уравнения (2.32) видно, что потенциал хингидронного электрода является линейной функцией величины pH раствора. Хингидронный электрод применяется очень широко, так как не требует насыщения поверхности платины водородом, что является необходимым условием при применении водородного электрода.

Для определения концентрации водородных ионов или при потенциометрическом титровании кислот достаточно внести небольшое количество хингидрона в исследуемый раствор и погрузить платиновый электрод. Потенциал хингидронного электрода устанавливается быстро. При наличии сильных окисляющих и восстанавливающих веществ хингидронный электрод не применяют, а пользуются им лишь при значении pH от 0 до 8.

Стекланный электрод (рис. 2.4) представляет собой тонкостенный стеклянный шарик 1, заполненный раствором HCl или каким-либо буферным раствором 2. Внутри шарика помещают хлоросеребряный электрод 3. Устройство обычно закрывают защитной трубкой 4. Вследствие способности стекла обменивать ионы натрия на ионы водорода из раствора на внутренней и внешней поверхностях стеклянного шарика устанавливается ионное равновесие, которое определяет потенциал обеих поверхностей шарика. Поскольку состав раствора внутри шарика остается постоянным, сумма потенциалов внутреннего вспомогательного электрода (играющего роль проводника электричества) и внутренней по-

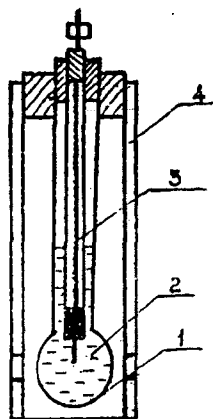


Рис. 2.4. Стекланный электрод

верхности шарика для данного стеклянного электрода есть величина постоянная. Следовательно, потенциал стеклянного электрода является функцией только потенциала наружной поверхности стеклянного шарика. Потенциал стеклянного электрода в области значения рН от 1 до 10 является линейной функцией и не зависит от присутствия окислителей и восстановителей.

Перед работой стеклянный электрод некоторое время вымачивают в 0,1 М НСl. При этом ионы водорода из раствора обмениваются на ионы натрия из стеклянной мембраны и в системе устанавливается некоторое равновесие. Подготовленный таким образом электрод, в котором протоны поверхности стекла находятся в равновесии с протонами раствора, может быть использован для определения рН. Стандартный потенциал стеклянного электрода обычно не определяют. При использовании заводских рН-метров эта операция заменяется настройкой приборов по стандартным буферным растворам, так как шкала рН-метров проградуирована непосредственно в единицах рН.

Потенциометрическое титрование основано на измерении потенциала электрода, погруженного в раствор. Потенциал такого электрода зависит от концентрации соответствующих ионов и выражается уравнением **Нернста**, пользуясь которым, можно рассчитывать потенциал электрода во время всего хода титрования. При потенциометрическом титровании концентрации участвующих в реакции веществ или ионов все время изменяются, следовательно, изменяется и равновесный потенциал электрода.

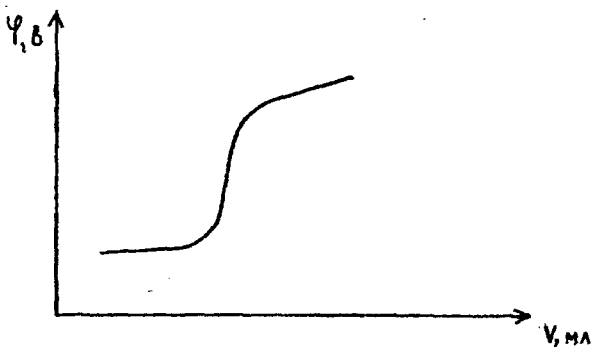


Рис. 2.5. Кривая потенциометрического титрования

Если значения равновесного потенциала или ЭДС системы, измеренных относительно стандартного электрода, нанести на график, получится кривая титрования с резким изменением потенциала в эквивалентной точке. На графике (рис. 2.5) мы будем наблюдать «скачок потенциала», который дает возможность определить конец титрования.

Выбор индикаторного электрода несколько ограничивает область применения потенциометрического анализа, особенно для реакций осаждения и комплексообразования, так как многие металлические электроды, покрывающиеся на воздухе пассивирующим слоем окиси вовсе не реагируют на изменение концентрации своих ионов, или правильно показывают потенциал только при больших концентрациях, но не отмечают малых концентраций и их изменения.

Наиболее удобно проводить потенциометрическое титрование для окислительно-восстановительных реакций, где в качестве индикаторного электрода применяется гладкий платиновый электрод в виде проволоки, сетки или пластинки. При любом окислительно-восстановительном процессе потенциал платинового электрода устанавливается мгновенно и соответствует рассчитанному по уравнению **Нернста**.

Графическое определение точки эквивалентности.

Таблица 2.3

Данные потенциометрического титрования

Приливо титранта, мл	ЭДС ячейки (E), мВ	ΔV	ΔE	$\frac{\Delta E}{\Delta V}$

На основании полученных данных строят кривые в координатах $V-E$ (рис. 2.6) и $V - \frac{\Delta E}{\Delta V}$ (рис. 2.7), по которым определяют точку эквивалентности.

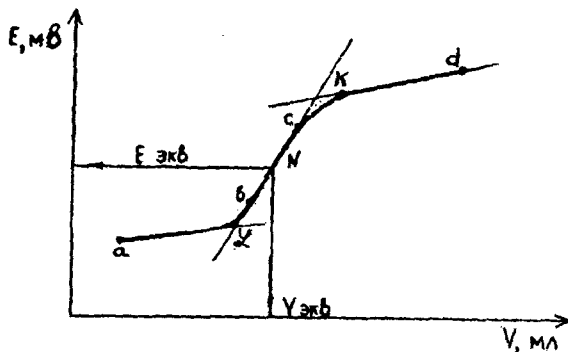


Рис. 2.6. Кривая потенциметрического титрования в координатах $E - V$, мл

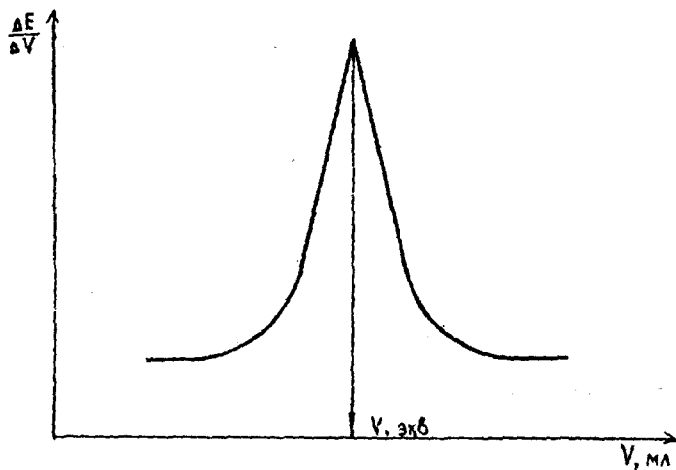


Рис. 2.7. Кривая потенциметрического титрования
в системе $\frac{\Delta E}{\Delta V} - V$, мл рабочего раствора

Из рис. 2.6 видно, что потенциметрическая кривая симметрична относительно точки эквивалентности (это характерно для осадка, который образуется ионами одинаковой валентности). На графике есть области, которые показывают плавное изменение потенциала (кривые ab и cd). Область bc показывает резкое изменение потенциала. Это и есть область эквивалентности.

Для определения точки эквивалентности проводят касательные к кривым av и cd (на графике касательные показаны тонкими линиями) до пересечения с линией bc . Прямую KL делят на два равных отрезка и из точки N опускают перпендикуляр на ось абсцисс. V экв. – эквивалентный объем.

В случаях, когда скачок потенциала на графике не выражен достаточно отчетливо, для более резкого выявления точки эквивалентности следует откладывать на оси ординат $\frac{\Delta E}{\Delta V}$, т.е. отношение приращения потенциала к объему прибавленного раствора.

Аппаратура потенциометрического анализа. Согласно закону Ома, сила тока, которую способен дать источник, зависит от ЭДС гальванического элемента, а также сопротивления внутренней (R_1) и внешней цепей (R_2). При работе гальванического элемента в нем происходят химические и концентрационные изменения, которые вызывают поляризацию электродов, что ведет к непрерывному уменьшению его ЭДС. Поэтому точные измерения ЭДС элемента могут быть получены при минимальном значении силы тока в цепи или при полном его отсутствии.

В практике потенциометрического анализа используются компенсационные и некомпенсационные методы определения ЭДС электродной пары. Рассмотрим компенсационный метод. Он основан на уравнивании двух противоположно направленных электродвижущих сил.

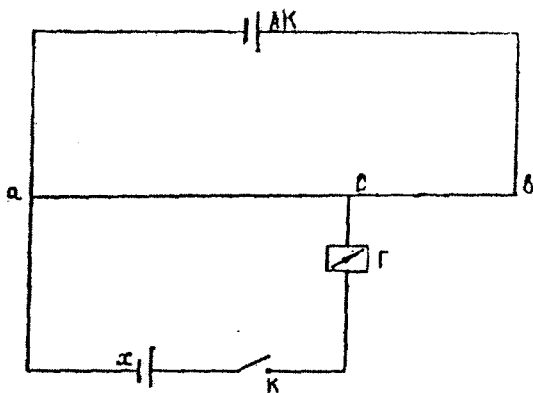


Рис. 2.8. Схема компенсационного измерения ЭДС.

Схема компенсационного измерения ЭДС приведена на рис.2.8. Ток от аккумулятора АК подводится к реохорду $ав$. Реохорд в простейшем случае – это проволока с постоянным сечением, натянутая вдоль шкалы. Напряжение вдоль проволоки падает равномерно от напряжения, равного ЭДС аккумулятора $E_{ак}$ до нуля. Соединение аккумулятора с концами реохорда $ав$ образует большую цепь. Навстречу ЭДС аккумулятора к концу реохорда $а$ и скользящему контакту $С$ присоединяется испытуемый гальванический элемент x . Это соединение называют малой, или боковой, цепью. В малую цепь для фиксирования токов включается гальванометр с нулевой отметкой на шкале и для уменьшения поляризации измеряемого гальванического элемента прерыватель (ключ) K , который только на короткое время замыкает цепь.

Передвигая движок реохорда и замыкая время от времени ключ K , добиваются такого положения, когда стрелка гальванометра установится на нуле. В этом случае ЭДС гальванического элемента будет скомпенсирована разностью потенциалов, установившейся на реохорде,

$$E_x = E_R. \quad (2.33)$$

Эта разность потенциалов может быть легко определена простым расчетом:

$$\frac{E_R}{E_{ак}} = \frac{ac}{ав}; \quad E'_x = E_R = E_{ак} \cdot \frac{ac}{ав}, \quad (2.34)$$

где $ав$ – длина реохорда;

ac – участок реохорда, необходимый для компенсации ЭДС;

E – ЭДС гальванического элемента.

Так как величина $E_{ак}$ является неустойчивой и изменяется во времени, ее также необходимо определять. Значение $E_{ак}$ определяют при помощи той же схемы при включении в малую цепь вместо испытуемого элемента x нормального элемента Вестона с точно известной ЭДС (E_n). Если обозначить положение движка, соответствующее компенсации нормального элемента через c' , тогда значение E_x может быть определено из соотношения:

$$E_x = E_{ак} \cdot \frac{ac}{ав} = E_n \cdot \frac{ав}{ac'} \cdot \frac{ac}{ав} \quad (2.35)$$

$$E_x = E_n \frac{ac}{ac'} \quad (2.36)$$

Так как ЭДС элемента **Вестона** постоянна и равна 1,0183 В, то для вычисления неизвестной ЭДС нужно знать отношение отрезков $\frac{ac}{ac'}$, при котором наступает компенсация для нормального и испытуемого элементов. Для выполнения потенциометрического анализа используют специальные потенциометрические установки, включающие в себя: нормальный элемент Вестона; зеркальный гальванометр типа М-2 (чувствительность от 10^{-9} А); источник тока (кислотные или щелочные аккумуляторы, или сухие батареи с ЭДС от 1,3 В); потенциометр и испытуемый гальванический элемент.

Потенциометр – прибор, в котором смонтирована вся электрическая схема установки с выводом контактов для подключения испытуемого гальванического элемента, гальванометра и нормального элемента. Управление всей потенциометрической установкой расположено на верхней панели прибора. В современных потенциометрах вместо реохорда используются шунтирующие декады (рис. 2.9).

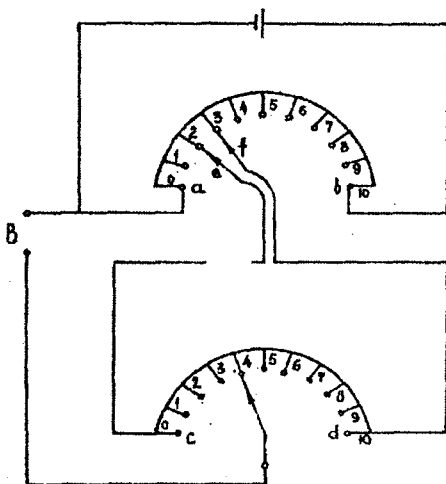


Рис. 2.9. Принципиальная схема шунтирующих декад

Декады *av* и *cd*, каждая из них, состоит из десяти катушек одинакового сопротивления. На клеммы *av*, как и на концы реохорда, подается напряжение E , тогда на клеммах *cd* падение напряжения составит $0,1 E$ независимо от положения переключателя *ef* (1–2, 2–3 и т.д.). Если падение напряжения на каждой катушке декады *av* составляет, к примеру, $0,1 \text{ В}$, то на каждой катушке декады *cd* оно будет $0,01 \text{ В}$, а в положении на рис. 2.9 на выходных клеммах *B* потенциометра оно составит $0,24 \text{ В}$.

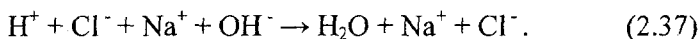
Таким образом, потенциометр из четырех декад дает возможность определить падение напряжения с точностью $0,0001 \text{ В}$. Специальная цепь со стандартным элементом позволяет подавать на первую декаду потенциометра напряжение ровно в 1 В . При работе потенциометра ЭДС исследуемого элемента непосредственно отсчитывается по цифрам, показывающим положение переключателя на каждой декаде. При работе со стеклянным электродом, исследовании неводных растворов и т.д. обычный потенциометр нельзя применять, потому что внутреннее сопротивление этих гальванических элементов очень велико. В таких установках применяются электронные потенциометры. В них гальванометр заменен на электронную схему с высоким входным сопротивлением.

Важным достоинством потенциометрического метода является его высокие точность, чувствительность, возможность проводить титрование в более разбавленных растворах, чем это позволяют визуальные индикаторные методы. Необходимо отметить возможность определения этим методом нескольких веществ в одном растворе без предварительного разделения и титрования в мутных и окрашенных средах. Значительно расширяется область практического применения потенциометрического титрования при использовании неводных растворителей. Они позволяют, например, найти содержание компонентов, которые в водном растворе отдельно не титруются, провести анализ веществ, нерастворимых или разлагающихся в воде и т.д. Важным достоинством потенциометрии является возможность автоматизации процесса титрования. Промышленность выпускает несколько типов автотитраторов, использующих потенциометрические датчики.

К недостаткам потенциометрического титрования можно отнести не всегда быстрое установление потенциала после добавления титранта и необходимость во многих случаях делать при титровании большое количество отсчетов.

Кондуктометрия – измерение электрической проводимости электролитов широко применяется в лабораторной практике. По экспериментальным данным рассчитывается значение удельной и эквивалентной электрической проводимости электролитов. Кондуктометрия используется для определения некоторых физико-химических характеристик электролитов и растворов. Кондуктометрия применяется также в химическом анализе.

Широко распространено кондуктометрическое титрование, при котором точка эквивалентности определяется по излому кривой зависимости электрической проводимости титруемого раствора от количества титрующего реагента. Резкое изменение электрической проводимости происходит тогда, когда в процессе титрования образуются (или исчезают) малодиссоциирующие или труднорастворимые соединения. Ход кривой титрования удобно проследить на примере реакции нейтрализации сильной кислоты сильным основанием, в результате которой образуется вода:



При титровании до точки эквивалентности электрическая проводимость раствора обеспечивается ионами Na^+ , Cl^- , H^+ . Ионы H^+ обладают наиболее высокой подвижностью, но в процессе титрования их количество уменьшается и электрическая проводимость раствора падает (рис. 2.10).

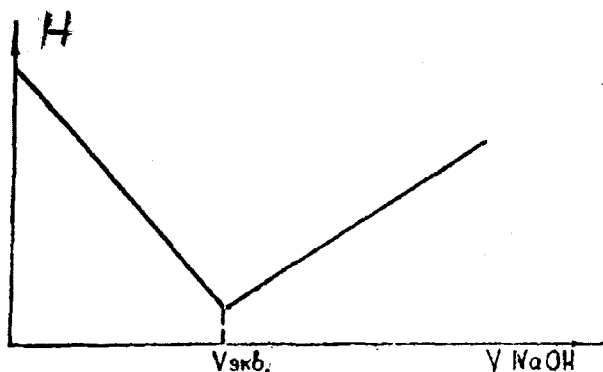


Рис. 2.10. Кондуктометрическое титрование сильной кислоты сильным основанием

В избытке реагента электрическая проводимость раствора определяется ионами Na^+ , Cl^- и более подвижными ионами OH^- . С увеличением количества NaOH электрическая проводимость возрастает. Минимум электрической проводимости раствора соответствует точке эквивалентности. По экспериментальной кривой титрования определяется количество HCl в пробе.

Кондуктометрическое титрование является удобным методом анализа окрашенных и мутных растворов, а также растворов, содержащих вещества, реагирующие с индикаторами, применяющимися при химическом объемном анализе. Кондуктометрический метод может быть использован в установках автоматического титрования.

Кроме метода прямой кондуктометрии, измерения электрической проводимости растворов широко применяются в титриметрическом анализе для определения точки эквивалентности (кондуктометрическое титрование). В методе кондуктометрического титрования можно использовать реакции нейтрализации, осаждения и т.д. Одним словом, могут быть использованы любые химические реакции, в ходе которых достаточно заметно изменяется электрическая проводимость или происходит резкое изменение (обычно возрастание) электрической проводимости после точки эквивалентности. Например, титрование растворимой соли бария сульфатом по уравнению реакции



До точки эквивалентности электрическая проводимость раствора будет несколько падать, так как вместо $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ $\lambda_0(\text{Ba}^{2+}) = 6,36$ в растворе появится эквивалентное количество NaNO_3 ($\lambda_0(\text{Na}^+) = 5,04$), т.е. в растворе появится катион с меньшей величиной подвижности (Na^+) вместо Ba^{2+} . Первая же капля Na_2SO_4 после точки эквивалентности вызовет резкое увеличение электрической проводимости благодаря возрастанию концентрации электролита в растворе. Электрическая проводимость перетитрованных растворов, естественно, также будет возрастать. Кривая такого титрования представлена на рис. 2.11.

Точку эквивалентности ТЭ в кондуктометрическом титровании обычно находят графическим методом. Как видно из рис. 2.11, экспериментальные значения электрической проводимости раствора в непосредственной близости от точки эквивалентности особого значения не имеют, так как для построения используются области

недотитрованных и перетитрованных растворов. В некоторых случаях, например при достаточно большой растворимости осадка, обе ветви кривой титрования сглаживаются и для определения точки эквивалентности приходится применять более сложные построения или делать специальную математическую обработку экспериментальной кривой титрования. Кроме того, кондуктометрическое титрование по методу осаждения не лишено обычных ошибок титрования (из-за осаждения или абсорбции, из-за конечной скорости установления равновесия раствор-осадок и т.д.).

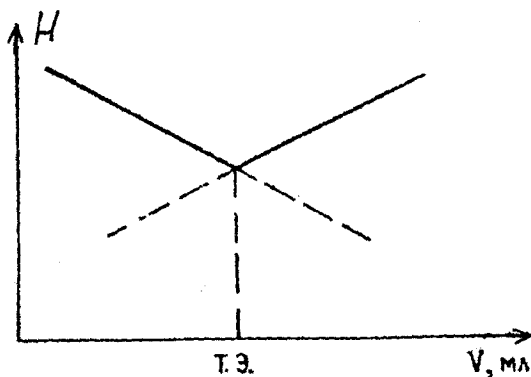
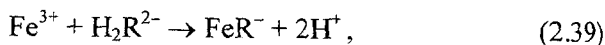


Рис. 2.11. График кондуктометрического титрования Ba^{2+} сульфатом

Кондуктометрическая индикация точки эквивалентности может быть использована в реакциях титрования по методу окисления-восстановления или по методу комплексообразования. Однако возможности кондуктометрии здесь несколько сужаются в связи с тем, что реакцию титрования нередко приходится проводить в присутствии большого количества электролитов (в сильнокислой среде, буферном растворе и т.д.).

На фоне большого количества электролитов не всегда удается с достаточной точностью определить изменения электрической проводимости, связанное с протеканием реакции титрования. Однако в некоторых случаях применение кондуктометрии оказывается достаточно эффективным. При титровании, например, Fe^{3+} раствором комплексона III (двунариевая соль этилендиаминтетрауксусной кислоты) протекает реакция



в результате которой выделяются ионы водорода и электропроводность раствора растет. После точки эквивалентности электрическая проводимость раствора падает, так как выделившиеся ионы водорода связываются анионом H_2R^{2-} :



Кривая такого титрования представлена на рис. 2.12. Экспериментальные измерения электрической проводимости производятся по обычной мостовой схеме.

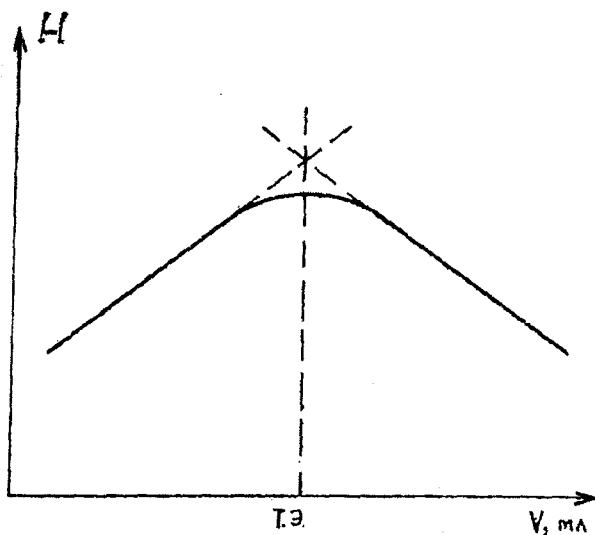


Рис. 2.12. Кривая кондуктометрического титрования Fe^{3+} комплексом III

Интересным вариантом кондуктометрии является так называемое *хронокондуктометрическое титрование*. Здесь рабочий титруемый раствор с помощью специального дозатора равномерно подается в сосуд для титрования и одновременно на диаграммной ленте самописца записывается кондуктометрическая кривая в координатах «показания прибора – время». Показания прибора

пропорциональны электрической проводимости. На кривой титрования будут заметны четкие изгибы или изломы, показывающие точки эквивалентности (или один излом, если титруется один компонент).

Концентрация вещества в этом методе рассчитывается по времени, затраченному на титрование. Так как скорость подачи рабочего раствора постоянна и точно известна, время титрования прямо пропорционально объему реактива. Идея хронокондуктометрического титрования используется в конструкции некоторых автотитраторов, выпускаемых промышленностью.

Точность кондуктометрического титрования обычно оценивается примерно в $\pm 2-3\%$. Особое значение для кондуктометрических определений имеет температура в связи с довольно большим температурным коэффициентом электрической проводимости – изменение температуры на 1° вызывает изменение электрической проводимости на $2-3\%$. Термостатирование растворов при титровании существенно увеличивает точность метода.

2.2.2. Оптические методы

Спектральный анализ. Одним из решающих факторов, способствующих совершенствованию технологии производства минеральных и органических (полимерных) вяжущих, является определение содержания примесных соединений в исходном сырье для производства цемента или в полимерах. Так, существенное влияние на процессы клинкерообразования оказывают соединения, содержащиеся в количестве от $0,001$ до $0,1\%$. В производстве полимерных материалов соединения, входящие в состав мономеров в количестве $10^{-4}-10^{-2}\%$, оказывают решающее влияние как на процессы полимеризации, так и на свойства полимерных материалов.

В силу высокой разрешающей способности различные методы спектрального анализа все шире внедряются в практику определения химического состава веществ и изучения их структуры. Спектральный анализ основан на изучении спектров, подразделяющихся на спектры испускания (эмиссионный), поглощения (абсорбционный), комбинационного рассеяния света, люминесценции, рентгеновские.

Эмиссионный спектральный анализ. Методы эмиссионного спектрального анализа основаны на измерении длины волны, интенсивности и других характеристик света, излучаемых возбужденными атомами вещества. Атомы и молекулы могут возбуждаться

пламенем горелки, электрической дугой или искрой. Высокая температура (1000 °С) в источниках света приводит к распаду молекул большинства веществ на атомы. Поэтому эмиссионный метод, как правило, является атомным анализом.

Излучение атомов всех элементов, присутствующих в пробе, разлагается в спектр призмой или дифракционной решеткой спектрального прибора и регистрируется фотографической пластинкой или фотоэлектрическим устройством. Известны три типа эмиссионных спектров:

- линейчатые, испускаемые атомами и ионами раскаленных газов и паров;
- полосатые, излучаемые раскаленными парами молекул;
- сплошные (непрерывные), испускаемые раскаленными жидкими и твердыми телами.

Качественный спектральный анализ. При качественном анализе достаточно поместить между электродами небольшую навеску (0,1–1 мг), возбудить ее электрической дугой или искрой и сфотографировать спектр. Затем определить, к излучению какого элемента относится та или иная линия в спектре анализируемой пробы. Для этого определяют длину волны линии по ее положению в спектре, затем с помощью таблиц устанавливают ее принадлежность к тому или иному элементу.

При известном основном составе пробы под спектром анализируемого вещества снимают спектр чистого образца, не содержащего примесей. Для расшифровки спектров применяют таблицы спектральных линий и атласы, которые бывают двух типов. *Первый* содержит комплекты планшетов с фотографиями дуговых и искровых спектров железа, на которых указаны длины волн всех его спектральных линий, *второй* имеет изображение спектра железа рядом со шкалой длин волн в ангстремах, положением наиболее характерных линий элементов периодической системы и длинами их волн и величиной интенсивностей.

Количественный спектральный анализ. Имеется эмпирическая формула зависимости интенсивности спектральных линий от концентрации элемента примеси.

$$J = aC^a, \quad (2.41)$$

где J – интенсивность линий элемента;

C – концентрация этого элемента в анализируемом веществе, %;

a и b – константы, имеющие определенное физическое значение, определяемое из опыта, коэффициент a зависит от перевода анализируемого вещества в газообразное состояние;

b – от поглощения монохроматического излучения данной линии в разряде, т.е. от самопоглощения возбужденных атомов внутри разряда (без самопоглощения $b = 1$).

Это выражение лежит в основе современного количественного спектрального анализа. Интенсивность линий измеряют с помощью фотографической пластинки. Коэффициенты a и b определяют из двух уравнений с известными концентрациями двух образцов, сфотографированных при одинаковых условиях на одной пластинке. Для спектра образца с неизвестной концентрацией примесного элемента C_x , сфотографированного на той же пластинке, измеряют J_x и находят неизвестную концентрацию по формуле

$$\lg J = B \lg C + \lg a. \quad (2.42)$$

Неизвестную концентрацию можно определить и графически, откладывая по оси ординат $\lg J$, а по оси абсцисс – соответствующие им концентрации $\lg C$. Имея две или более проб с известными концентрациями, получают градуированную линию.

В практике количественного спектрального анализа пользуются не абсолютными интенсивностями, а отношением интенсивности линии элемента примеси к интенсивности линии основного или специально введенного элемента в равных количествах в эталоны и анализируемые пробы так называемого внутреннего стандарта. Спектры изучают одним из четырех методов: *визуальным, фотографическим, фотоэлектрическим или термоэлектрическим.*

Визуальные методы обеспечивают высокую скорость анализа, однако точность их не превышает $\pm(4-5)\%$. Этот метод удобно применять при длительном стабильном источнике света.

Фотографический метод регистрации широко распространен, так как позволяет одновременно определять большое число элементов и обеспечивает сравнительно высокую чувствительность $\pm(2\%)$. При фотографической регистрации обычно не требуется никакой перестройки приборов при переходе от одного анализируемого объекта к другому. С помощью этого метода за один прием можно получить

полный спектр сложного материала. Почернение спектральных линий, называемое оптической плотностью, измеряют с помощью микрофотометра.

Затем, используя уравнение

$$S = j\varepsilon \lg C + A, \quad (2.43)$$

где S – почернение спектральных линий;

C – концентрация примесного элемента в анализируемом веществе, %;

j, A – константы для данной пластинки, строят градуировочный график.

По оси абсцисс откладывают $\lg C$, %, а по оси ординат – почернение спектральных линий S . Из уравнения следует, что S линейно связано с $\lg C$.

В спектральном анализе особые требования предъявляются к выбору спектральных линий. Необходимо выбирать такие линии, на которые не накладывались бы линии основного материала. Иногда удобнее ввести в исследуемый материал точное количество другого элемента, который не содержится в этих материалах. Желательно, чтобы обе линии находились на пластинке недалеко друг от друга. Линия определяемого элемента и линия сравнения составляют аналитическую пару.

Измерение почернения на фотопластинке производится с помощью микрофотометров, позволяющих измерять световой поток. Микрофотометры бывают нерегистрирующие (МФ-2) и регистрирующие (МФ-4).

Фотоэлектрический метод позволяет сократить продолжительность анализа до 1–2 мин. Точность метода составляет $\pm(0,5-1)\%$. Фотоэлектрический приемник превращает лучистую энергию в электрическую, которая измеряется с помощью гальванометра или других приборов. В данном методе исключается получение спектра на фотопластинке, что ускоряет процесс анализа и повышает точность метода. Имеется большое число различных фотоэлектрических установок, отличающихся приемниками и регистрирующими устройствами. Отечественная промышленность выпускает фотоэлектрические установки ФЭС-1 и ДФС-10.

Методы построения градуировочных графиков. Количественное определение концентраций элементов в анализируемых пробах в зависимости от способа построения градуировочных графиков может быть произведено следующими методами:

- 1) методом трех эталонов;
- 2) методом постоянного графика;
- 3) методом твердого графика;
- 4) методом добавок;
- 5) способом исключения фона.

Метод трех эталонов предусматривает трех- или пятикратное фотографирование не менее трех эталонов и анализируемых образцов на одной пластинке. Измерив почернение линий элемента в определяемых пробах, по градуировочному графику находят соответствующие им концентрации. Предварительно строят градуировочный график для каждой спектрограммы. С целью повышения точности каждый эталон и каждую анализируемую пробу фотографируют по два–три раза и берут средние величины почернений. Преимуществом этого метода является наличие градуировочного графика, построенного для данной пластинки.

Метод постоянного графика основан на построении постоянного градуировочного графика, по которому производится анализ. Необходимо строго соблюдать постоянный режим источника возбуждения, условий съемки, проявления, использовать фотопластинки одной партии. Предварительно по эталонным спектрам строится градуировочный график. Анализ исследуемых образцов, сфотографированных на других пластинках, ведется по данному графику. В методе удается согласовать изменения, сделанные на различных пластинках, и построить постоянный график, не зависящий от свойств пластинки.

Согласование достигается при учете коэффициента контрастности. Коэффициент можно определить при фотографировании нескольких спектров через трехступенчатый ослабитель. Иногда метод упрощается путем отказа от использования ступенчатого ослабителя и введением коэффициента K , называемого переводным множителем. Для определения коэффициента K необязательно измерять почернения аналитических линий – можно использовать две линии основного вещества в той же области спектра, в которой находится аналитическая пара, определить разность их почернений на всех пластинках и по отношению вычислить переводный множитель по отношению к пластинке, выбранной за стандарт. Пользуясь этим коэффициентом, можно пересчитать почернения аналитических линий на разных пластинках и получить согласованные величины почернений, пригодные для построения градуировочного графика и определения концентрации.

Такой метод иногда называют методом переводного коэффициента. Он позволяет значительно сократить расход эталонов. Основное преимущество его состоит в том, что он не зависит от области нормальных почернений, так как по характеристической кривой можно определить интенсивность и в области недодержек, следовательно, находить по градуировочному графику и малые концентрации.

Опыт показал, что контролируемые изменения условий возбуждения вызывают сдвиг градуировочного графика, потому что сдвинутый график, как правило, оказывается параллельным первоначальному, поэтому для учета сдвига одновременно со спектром образца фотографируют спектр контрольного эталона. Через точку, соответствующую эталону, проводят прямую, параллельную первоначальному графику, которая и будет истинным градуировочным графиком для образцов на данной пластинке. Эти твердый график и метод называют **методом твердого графика** или **контрольного эталона**.

Метод добавок используют для определения неизвестной концентрации примесей в веществах, используемых в качестве эталонов. Он применяется также при анализе чистых и сверхчистых веществ. При анализе по этому методу пробу обычно переводят в раствор и делят его на несколько частей. Затем в каждую часть добавляют разное, но точно известное количество определяемого элемента, снимают спектр и определяют интенсивность спектральных линий. Для расчета результатов в простейшем случае строят график, основываясь на том, что в области малых концентраций достаточно хорошо выполняется линейная зависимость интенсивности примесей и основных компонентов. В более сложных случаях используют метод последовательных приближений и др.

Метод добавок является надежным контрольным методом для установления правильности анализа. Действительно, если после анализа в пробу добавить известное количество определяемого элемента и анализ повторить, то его результат с учетом погрешностей дает сумму первоначально найденного содержания и введенной добавки. Если сумма не получилась, результат анализа следует признать неверным.

Метод исключения фона. Появление фона в линейчатом спектре, получаемом при испарении пробы, связано с наличием диффузионных линий молекулярных соединений элементов, свечением концов электродов, большой плотностью тока и прочими факторами. При этом на спектрограмме, кроме линий излучения от возбуждения атомов, получается дополнительный сплошной фон, усиливающий измеряемое почернение линий, что может исказить истинное почернение линий.

В этом случае с целью исключения фона определяют соответствующие интенсивности линий и фона. Если он равномерный, то его используют иногда в качестве внутреннего стандарта.

Химико-спектральный анализ. Существенно расширяет возможности эмиссионной спектроскопии применение *химических методов обработки пробы*. Химическая обработка и концентрирование позволяют повысить чувствительность определения на два порядка и более, а во многих случаях упростить спектральную методику, включая эталонирование, так как состав получаемых концентратов в определенных пределах нетрудно регулировать. Известные методики химико-спектрального анализа позволяют определить примеси в веществах высокой чистоты при содержании 10^{-5} – 10^{-7} %.

Фотометрия пламени. Метод пламенной фотометрии – один из видов эмиссионного спектрального анализа, в процессе которого для оценки количественного содержания элемента в пробе вместо фотографирования спектра или же визуального сравнения интенсивности спектральных линий применяют фотоэлементы или фотоумножитель и гальванометр. Возрождение спектральных методов с применением пламени произошло в связи с высокой чувствительностью, быстротой выполнения анализа, точностью и другими достоинствами этого метода. Схема пламенного фотометра представлена на рис. 2.13. Фотометр имеет источник возбуждения 1 (пламенная горелка), диспергирующий элемент 2 (обычно светофильтр) и приемник света – рецептор 3 (обычно фотоэлемент). В спектрофотометрах для пламени вместо светофильтров применяются призмы и дифракционные решетки. Анализируемый раствор 4 в пламя горелки вводится в виде аэрозоля.

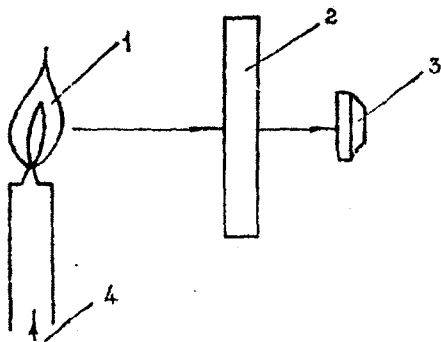


Рис. 2.13. Схема фотометра для пламенной фотометрии

Количественные определения проводят методом калибровочного графика или методом добавок. Фотометрия пламени характеризуется высокой чувствительностью (до 0,01 мкг/мл) для других при точности 1–3 %. Этим методом могут быть определены Li, Na, K, Rb, Cs, Ce, Sr, Ba, Ga, Gn, Te, Ag и др. Одним из достоинств метода является высокая производительность. Например, с помощью фотометра РЛАРНО-4 получают до 350 результатов в час. Интересен косвенный метод определения веществ, которые в пламени не возбуждаются, например, ионов Cl^- . По идее метод напоминает хорошо известное обратное титрование. К раствору, содержащему Cl^- , добавляют заведомый избыток титрованного раствора AgNO_3 , избыточное количество серебра после осаждения AgCl определяют методом пламенной фотометрии и по разности рассчитывают содержание Cl^- . Данным методом определяют серу и другие элементы.

В пламени получаются более простые спектры, чем в дуге или искре. Это обстоятельство облегчает анализ, но вместе с тем сужает возможности метода в отношении количества определяемых элементов.

Методом пламенной фотометрии определяют содержание натрия и калия в воде, агрессивных растворах, цементах, асбесте, шамоте, каолине, песке, золах, бетонах и др., а также бария в барийсодержащих цементах, баритовой штукатурке и т.д.

Фотоэлектрические методы. Наиболее существенным недостатком фотографических методов спектрального анализа является большая длительность определений. Для получения результата необходимо сфотографировать спектр, обработать фотопластинку и провести фотометрирование. Значительно более быстрыми являются методы, в которых применяется фотоэлектрическая регистрация интенсивности спектральной линии. В фотоэлектрических установках свет после диспергирующего элемента через специальную щель попадает на фотозащитный элемент, соединенный с накопительным конденсатором и далее с регистрирующим потенциометром. Шкала прибора показывает логарифм относительной интенсивности спектральной линии или непосредственно концентрацию определяемого элемента, в связи с чем фотоэлектрические установки иногда называют установками прямого счета.

Отечественной промышленностью выпускается несколько установок такого типа: многоканальная установка ДФС-10М, квантометры МФС-3, МФС-10 и др. Их аналитические возможности весьма различны.

Например, квантометр ДФС-10М имеет 12 щелей и соответственно 12 накопительных конденсаторов, работающих одновременно. С помощью этого прибора можно одновременно определить в пробе 11 элементов (12-й канал служит для определения интенсивности линии сравнения, основы или внутреннего стандарта).

2.2.3. Адсорбционный спектральный анализ

Молекулярная спектроскопия. Для изучения строения и свойств молекул, а также природы и силы молекулярного взаимодействия применяют молекулярную спектроскопию. В основу этого метода положено изучение взаимодействия вещества с электромагнитным излучением в широком интервале частот, начиная с радиоволн и кончая γ -излучением, т.е. по всему электромагнитному спектру.

По величине поглощаемых и излучаемых квантов выделяют ультрафиолетовую, видимую и инфракрасную области. Наиболее широко используют ИК-спектроскопию. Преимущества ИК-спектроскопии состоят в возможности непрерывного наблюдения за аморфными, плохо идентифицируемыми рентгеновским методом веществами. Этот метод занимает мало времени (измерение вместе с подготовкой пробы проводится в течение 1 ч) и требует очень мало материала (1–2 мг), позволяет определять несвязанную воду, свободные и ассоциированные группы ОН.

Многочисленные **оптические методы анализа** основаны на сравнении качественного и количественного изменения световых потоков при прохождении их через исследуемые растворы. Эти методы анализа подразделяются на *колориметрический, фотометрический и спектрофотометрический*. Сущность их состоит в том, что определяемый элемент переводят в окрашенное состояние, после чего определяют светопоглощение раствора. Сравнение интенсивности окраски исследуемого раствора со стандартным называют *колориметрическим методом*.

Метод анализа, использующий для измерения светопоглощения фотоэлемент со светофильтром, называют *фотометрическим*. *Спектрофотометрический метод анализа* основан на измерении светопоглощения в монохроматическом потоке света.

Для химического анализа наибольшее значение имеет поглощение в ультрафиолетовой, видимой и инфракрасной областях спектра, каждая из которых характеризуется определенной длиной волны (табл. 2.4).

Таблица 2.4

Спектральные области	Границы длин волн (см)	Границы частот (с ⁻¹)
Рентгеновские лучи	10^{-10} – $1 \cdot 10^{-6}$	$3 \cdot 10^{18}$ – $3 \cdot 10^{16}$
Ультрафиолетовые лучи	$1 \cdot 10^{-6}$ – $3,8 \cdot 10^{-5}$	$3 \cdot 10^{15}$ – $7,9 \cdot 10^{14}$
Видимый свет	$3,8 \cdot 10^{-5}$ – $7,8 \cdot 10^{-5}$	$7,9 \cdot 10^{14}$ – $3,9 \cdot 10^{14}$
Инфракрасные лучи	$7,8 \cdot 10^{-5}$ – $3 \cdot 10^{-2}$	$3,9 \cdot 10^{14}$ – $1 \cdot 10^{12}$
Микроволны	$3 \cdot 10^{-2}$ –100	$1 \cdot 10^{12}$ – $3 \cdot 10^8$
Радиоволны	100– $\rightarrow 10^5$	$3 \cdot 10^8$ – 10^5

В Международной системе единиц (СИ) длину волны измеряют в нанометрах $1 \text{ нм} = 10^{-9} \text{ м}$ или $1 \text{ нм} = 1 \text{ мкм} = 10^{-3} \text{ мк}$ (микрон) = 10 \AA (ангстрем). Длина волны λ и частота ν связаны соотношением

$$\nu = \frac{c}{\lambda}, \quad (2.44)$$

где c – скорость распространения света в вакууме $c = (299792,5 \pm 0,1) \text{ км/с}$.

В некоторых случаях удобно пользоваться не частотой, а волновым числом $\bar{\nu}$, т.е. числом колебаний в 1 см. Связь между длиной волны и волновым числом выражается

$$\bar{\nu} = \frac{1}{(\text{длина волны, см})} = \frac{10^7}{(\text{длина волны, нм})}. \quad (2.45)$$

Оптические свойства растворов окрашенных соединений.

При прохождении света с интенсивностью G_0 через стеклянный сосуд, заполненный раствором, происходит ослабление потока света. Под интенсивностью понимается энергия светового потока, выделяемая в 1 с источником света. Единица световой энергии – люмен-с (лм·с). Выходящий из сосуда с раствором поток будет иметь интенсивность G .

Ослабление потока связано, отчасти, с отражением на границе стекло-воздух и раствор-стекло G_{om} , отчасти, с рассеянием света G_p , которое обуславливается взвешенными частицами в растворе. В основном ослабление интенсивности светового потока вызвано поглощением (абсорбцией) световой энергии раствором. Таким образом,

$$G_0 = G_a + G_{om} + G_p + G. \quad (2.46)$$

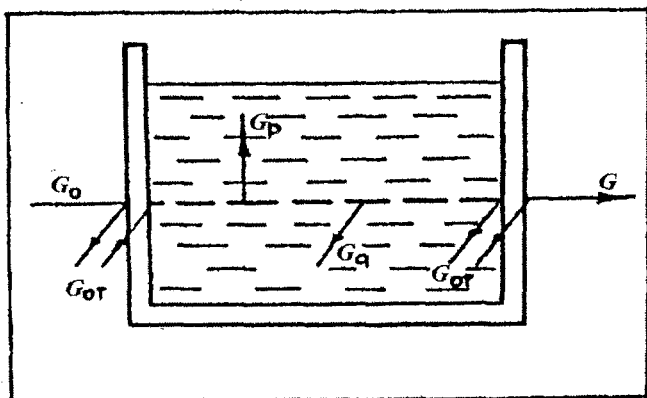


Рис. 2.14. Прохождение света через стеклянный сосуд, заполненный раствором

При изучении поглощения света различными растворами пользуются одинаковыми кюветами, для которых интенсивность отраженной части светового потока мала, постоянна и можно ею пренебречь. При работе с истинными растворами потеря света за счет рассеяния также незначительна. Поэтому уравнение можно записать в сокращенном виде

$$G_0 = G + G_a . \quad (2.47)$$

Закон Бугера–Ламберта–Бера. Рассмотрим, что происходит со светом, проходящим через кювету, заполненную раствором вещества (рис. 2.15)

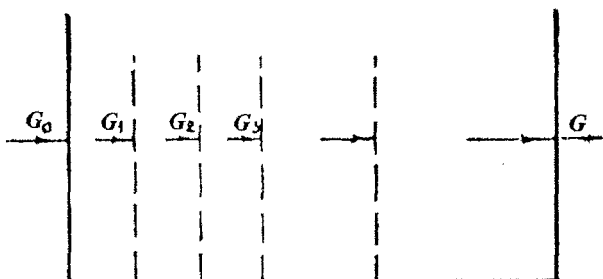


Рис. 2.15. Кювета с раствором

Обозначим начальную и конечную интенсивность светового потока соответственно через G_0 и G . Разделим толщину раствора в кювете на l участков, как показано на рис. 2.15. Когда свет пройдет через первый участок раствора, интенсивность ослабится в n раз и будет

$$G_1 = \frac{G_0}{n}. \quad (2.48)$$

Конец первого участка является началом второго участка. Во второй участок свет попадает с интенсивностью G_1 . В конце второго участка интенсивность светового потока будет

$$G_2 = \frac{G_1}{n}. \quad (2.49)$$

Подставив в это уравнение значение G_1 из уравнения (2.48), получим

$$G_2 = \frac{G_0}{n \cdot n} = \frac{G_0}{n^2}. \quad (2.50)$$

Аналогично найдем интенсивность для третьего участка:

$$G_3 = \frac{G_0}{n^3}. \quad (2.51)$$

Когда поток света пройдет через весь раствор (через все l участки), интенсивность его на выходе определяют по формуле

$$G = \frac{G_0}{n^l}. \quad (2.52)$$

Интенсивность окраски можно охарактеризовать соотношением $\frac{G_0}{G}$. Чем сильнее окраска раствора, тем больше это соотношение. Очевидно, что соотношение $\frac{G_0}{G}$ (ослабление света) зависит от толщины раствора. Эта зависимость выражается уравнением

$$\frac{G_0}{G} = n^l. \quad (2.53)$$

Прологарифмируем это выражение:

$$\lg \frac{G_0}{G} = l \cdot \lg n. \quad (2.54)$$

Величина $\lg \frac{G_0}{G}$ является важной характеристикой раствора, поглощающего свет и называется *оптической плотностью* D (иногда поглощением или экстинцией)

$$D = \lg \frac{G_0}{G}. \quad (2.55)$$

Обозначим $\lg n$ через ε , тогда

$$D = \varepsilon \cdot l. \quad (2.56)$$

Уравнение (2.56) отражает закон **Бугера–Ламберта–Бера**: *оптическая плотность вещества прямо пропорциональна толщине поглощающего слоя*. Позже Бером было установлено, что при прохождении света через растворы степень поглощения света зависит от числа частиц в единице объема, встречающихся на пути светового потока, т.е. поглощение света зависит от концентрации вещества

$$D = \lg \frac{G_0}{G} = \varepsilon \cdot l \cdot c, \quad (2.57)$$

где ε – величина постоянная, характерная для растворов вещества (для света определенной длины волны), носящая название молярного коэффициента поглощения или экстинции;

l – толщина слоя;

c – концентрация вещества.

Эта зависимость оптической плотности от концентрации вещества в растворе и толщины поглощающего слоя известна под названием

закона **Бугера–Ламберта–Бера**: *оптическая плотность растворов при прочих равных условиях прямо пропорциональна концентрации вещества*. Зависимость оптической плотности от толщины поглощающего слоя графически выражается прямой линией, проходящей через начало координат (рис. 2.16).

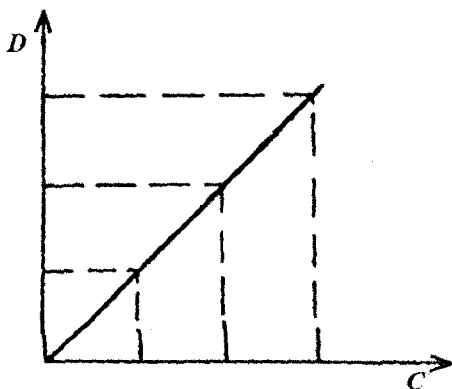


Рис. 2.16. Зависимость оптической плотности от толщины поглощающего слоя

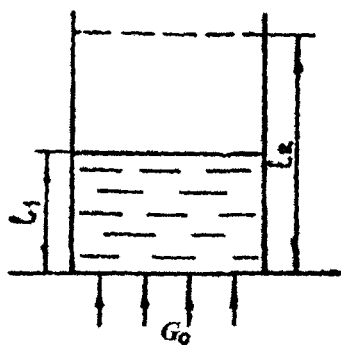


Рис. 2.17. Зависимость интенсивности окраски от концентрации раствора и толщины слоя

При толщине слоя l концентрация вещества будет c и интенсивность выходящего потока G_1 . Согласно закону **Бугера–Ламберта–Бера**,

Из закона **Бугера–Ламберта–Бера** вытекает важное для практики правило: при одинаковой интенсивности окраски двух растворов данного вещества их концентрации обратно пропорциональны толщине слоев, поглощающих свет. Выведем это следствие, рассуждая следующим образом. Нальем в узкий стеклянный сосуд с плоским дном раствор какого-либо окрашенного соединения (рис. 2.17) и будем наблюдать интенсивность окраски сверху при условии, что пучок света попадает в раствор снизу.

При толщине слоя l концентрация вещества будет c и интенсивность выходящего потока G_1 . Согласно закону **Бугера–Ламберта–Бера**,

$$D_1 = \lg \frac{G_0}{G_1} = \varepsilon \cdot l_1 \cdot c_1. \quad (2.58)$$

Затем с помощью растворителя увеличим объем раствора до l_2 . Этому разбавлению будет соответствовать оптическая плотность

$$D_2 = \lg \frac{G_0}{G_2} = \varepsilon \cdot l_2 \cdot c_2. \quad (2.59)$$

При разбавлении раствора в два раза и уменьшилась в два раза концентрация $c_2 = \frac{c_1}{2}$, но число частиц на пути проходящего через раствор света осталось прежним. Поэтому доля поглощенного света во втором случае будет равна доле поглощенного света в первом случае, тогда и оптические плотности будут равны $D_1 = D_2$, отсюда

$$\varepsilon \cdot l_1 \cdot c_1 = \varepsilon \cdot l_2 \cdot c_2. \quad (2.60)$$

После сокращения получим следствие из основного закона колориметрии:

$$l_1 \cdot c_1 = l_2 \cdot c_2 \quad \text{или} \quad \frac{c_1}{c_2} = \frac{l_2}{l_1}. \quad (2.61)$$

Исходя из соотношения (2.61), можно определить концентрации вещества по светопоглощению. Для этого разработаны конкретные методы, рассмотрим их.

Метод уравнивания оптических плотностей стандартного и исследуемого растворов. Готовят стандартный или эталонный раствор, концентрация которого c_3 . Толщина раствора в кювете заранее задается l_3 . В другом растворе концентрация вещества c_x . Изменяя толщину слоя раствора, добиваются равенства оптических плотностей $D_3 = D_x$, затем определяют концентрацию c_x

$$c_x \cdot l_x = c_3 \cdot l_3, \quad (2.62)$$

откуда

$$c_x = \frac{c_3 \cdot l_3}{l_x}. \quad (2.63)$$

Метод сравнения оптических плотностей исследуемого и эталонного растворов удобен тем, что в кюветы заливают одно и то же количество эталонного и исследуемого растворов. Толщина слоев у них при этом одинакова $l_x = l_s$. Определив плотности растворов, легко рассчитать из соотношения концентрацию c_x

$$\frac{D_s}{D_x} = \frac{c_s}{c_x}. \quad (2.64)$$

Метод градуировочной кривой. Измеряют оптические плотности 5–10 растворов с известной концентрацией. Строят калибровочный график (рис. 2.18). По оси ординат откладывают оптическую плотность D , по оси абсцисс – концентрацию c . В случае подчинения светопоглощения закону Бугера–Ламберта–Бера все точки укладываются на одну прямую. Отклонение от прямолинейной зависимости может быть в том случае, если растворенное вещество подвергается химическим превращениям (реакции поликонденсации, полимеризации, гидролиза). Затем определяют оптическую плотность и по градуировочной кривой находят концентрацию растворенного вещества. Из точки D_x проводят линию, параллельную оси абсцисс, до пересечения с градуировочной кривой. Затем из точки пересечения опускают перпендикуляр на ось абсцисс, где и находят концентрацию исследуемого раствора.

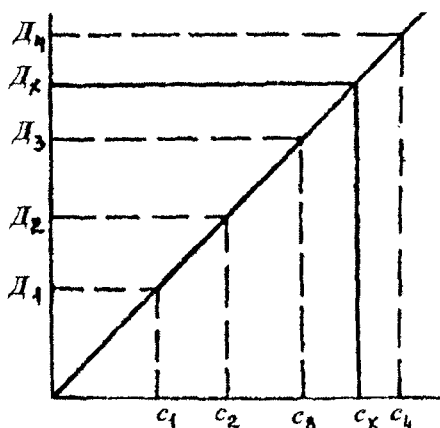


Рис. 2.18. Градуировочная кривая

Молекулярный коэффициент поглощения. Из уравнения основного закона светопоглощения $D = \varepsilon \cdot l \cdot c$ следует, что численное значение молекулярного коэффициента поглощения равно оптической плотности такого раствора, концентрация которого равна $c = 1 \frac{\text{г} - \text{моль}}{\text{л}}$ при толщине поглощающего слоя $l = 1$ см. Отсюда следует, что молярный коэффициент поглощения не зависит от концентрации вещества. Величины молярного коэффициента поглощения различны для растворов разных соединений и колеблются в широких пределах от единиц до сотен тысяч. Поэтому можно сказать, что ε – это мера чувствительности колориметрических определений. Чем больше величина коэффициента ε , тем выше чувствительность колориметрического определения.

2.2.4. Хроматографические методы

Хроматографический анализ – совокупность методов разделения однородных многокомпонентных смесей, основанных на использовании сорбции в динамических условиях. Это физический метод разделения, при котором разделяемые вещества распределяются между двумя фазами. Одна из фаз неподвижна, другая подвижна и фильтруется через слой неподвижной фазы. Разделение основано на различиях коэффициентов распределения компонентов смеси между подвижной и неподвижной фазами, что, в свою очередь, вызывает различия в скорости переноса компонентов по длине неподвижной фазы.

Поток подвижной фазы вызывает дифференциальную миграцию компонентов смеси из первоначальной зоны в пористую сорбционную среду неподвижной фазы. После хроматографического разделения вещества могут быть количественно определены многими, в том числе неспецифическими, методами. Хроматографический анализ – это гибридный метод, сочетающий разделение и детектирование (определение). Разделение и количественное определение часто осуществляется в одном приборе – хроматографе. По агрегатному состоянию фаз и механизмам разделения хроматографические методы обычно классифицируют (табл. 2.5).

Таблица имеет лишь иллюстративный характер и не включает некоторые виды хроматографии, например комплексообразовательную, тонкослойную и др., имеющие большое значение. По методике проведения хроматографического эксперимента различают следующие основные виды хроматографии: фронтальную, проявительную, или элюэктную, вытеснительную.

**Классификация хроматографических методов
по агрегатному состоянию фаз**

Неподвижная фаза	Подвижная фаза	
	жидкая	газообразная
Твердая	Адсорбционная Ионообменная Осадочная	Адсорбционная хроматография
Жидкая	Жидкостная распределительная хроматография	Газожидкостная распределительная хроматография

Фронтальный метод простейший по методике вариант хроматографии. Состоит в том, что через колонку с адсорбентом непрерывно пропускают анализируемую смесь, например компонентов А и В в растворителе S. В растворе, вытекающем из колонки, определяют концентрацию каждого компонента и строят график в координатах «количество вещества – объем раствора», прошедшего через колонку. Эту зависимость обычно называют хроматограммой или выходной кривой.

Вследствие сорбции веществ А и В сначала из колонки будет вытекать растворитель S, затем растворитель и менее сорбирующийся компонент А, а затем и компонент В, таким образом через некоторое время состав раствора при прохождении через колонку меняться не будет. Фронтальный метод используется сравнительно редко. Он применяется, например, для очистки раствора от примесей, если они сорбируются существенно лучше, чем основной компонент, или для выделения из смеси наиболее слабосорбирующегося вещества.

Проявительный (элюэктный) метод. При работе по данному методу в колонку вводят порцию анализируемой смеси, содержащей компоненты А и В в растворителе S, колонку непрерывно промывают газом-носителем или растворителем S. При этом компоненты анализируемой смеси разделяются на зоны: хорошо сорбирующееся вещество В занимает верхнюю часть колонки, а менее сорбирующийся компонент А будет занимать нижнюю часть. Типичная выходная кривая изображена на рис. 2.19.

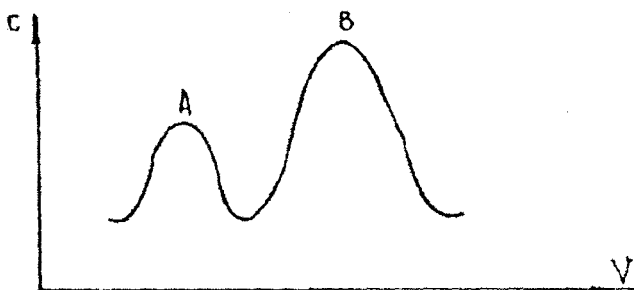


Рис. 2.19. Выходная кривая

В газе или растворе, вытекающем из колонки, сначала появляется компонент А, далее – чистый растворитель, затем компонент В. Чем больше концентрация компонента, тем выше пик и больше его площадь, что составляет основу количественного хроматографического анализа. Проявительный метод дает возможность разделять сложные смеси, он наиболее часто применяется на практике. Недостатком метода является уменьшение концентрации выходящих растворов за счет разбавления растворителем (газом-носителем).

Вытеснительный метод. В анализируемую смесь компонентов А и В в растворителе S вводят в колонку и промывают раствором вещества Д (вытеснитель), которое сорбируется лучше, чем любой из компонентов анализируемой смеси.

Концентрация раствора при хроматографировании не уменьшается в отличие от проявительного метода. Существенным недостатком вытеснительного метода является частое наложение зоны одного вещества на зону другого, поскольку зоны компонентов в этом методе не разделены зоной растворителя.

Газовая хроматография. Подвижной фазой в газовой хроматографии является газ или пар. В зависимости от состояния неподвижной фазы газовая хроматография подразделяется на газоадсорбционную, когда неподвижной фазой является жидкость, а точнее, пленка жидкости на поверхности частиц твердого сорбента.

Жидкостная абсорбционная хроматография благодаря применению новых селективных адсорбентов на основе полимеров стала высокочувствительным методом анализа многокомпонентных смесей в растворах. Ее практическое значение возросло еще больше, когда стали применять высокие давления.

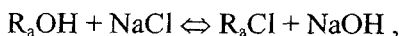
Тонкослойная хроматография. В методе тонкослойной хроматографии неподвижная твердая фаза тонким слоем наносится на стеклянную, металлическую или пластмассовую пластинку. На расстоянии 2–3 см от края пластинки на стартовую линию вносят пробу анализируемой жидкости и погружают край пластинки в растворитель, который действует как подвижная фаза жидкостной адсорбционной хроматографии. Под действием капиллярных сил растворитель движется вдоль слоя сорбента и с различной скоростью переносит компоненты смеси, что приводит к их пространственному разделению. Диффузия в тонком слое происходит в продольном и поперечном направлениях, поэтому процесс следует рассматривать как двумерный.

Жидкостно-жидкостная распределительная хроматография, по сути, близка к газожидкостной хроматографии. На твердый носитель также наносят пленку жидкой фазы и через колонку, наполненную таким сорбентом, пропускают жидкий раствор. Этот вид хроматографии называют *жидкостно-жидкостной распределительной хроматографией* или просто распределительной хроматографией. Жидкость, нанесенную на носитель, называют *неподвижной жидкой фазой*, а растворитель, передвигающийся через носитель – *подвижной жидкой фазой*. Жидкостно-жидкостную хроматографию можно проводить в колонке (колоночный вариант) и на бумаге (бумажная хроматография или хроматография на бумаге).

Ионообменная хроматография. Основана на обратном стехиометрическом обмене ионов, находящихся в растворе, на ионы, входящие в состав ионообменника. Хотя явление, известное в настоящее время как ионный обмен, фактически было известно с середины прошлого века, широкое применение ионообменных процессов в практике началось после создания синтетических ионообменников, так называемых ионообменных смол или ионитов. Ионитами могут быть различные вещества: природные и искусственные алюмосиликаты (цеолит, глауконит и др.), сульфированные природные угли, синтетические ионнообменные смолы, которые содержат в себе ионы, способные к обмену на ионы исследуемого раствора. Между адсорбентом и исследуемым веществом не должно происходить каких-либо реакций, кроме обменной адсорбции. Механизм происходящих при этом реакций можно представить в следующей виде:



где R_k – сложный радикал катионита, выполняющий функцию аниона,



где R_a – сложный радикал анионита, выполняющий функцию катиона.

Наиболее широко используют катионообменные смолы типа сульфокислот в водородной форме (H-катионит). Их применяют для анализа растворов, содержащих такие анионы, как сульфаты, фосфаты, перхлораты и ацетаты.

2.3. Физические методы

2.3.1. Рентгенографические методы

Природа рентгеновских лучей (х-лучей) та же, что и лучей видимого света. Однако в отличие от световых длина волны рентгеновских лучей значительно меньше и составляет для мягкого излучения 6–60 Å, а для жесткого – 0,6–0,06 Å. Малая длина волны и большая энергия кванта определяют специфические свойства рентгеновских лучей.

Показатель преломления рентгеновских лучей для любого вещества мало отличается от единицы, т.е. они практически распространяются по прямой, не преломляясь. Значительная проникающая способность рентгеновских лучей, которая зависит от плотности и атомных номеров просвечиваемого материала, и их прямолинейное распространение в средах лежит в основе использования х-лучей в разных областях знаний.

Применение рентгеновского излучения для исследования кристаллических веществ основано на том, что длина его волны сопоставима с расстоянием между атомами в решетке кристалла (~ 1 Å), которая служит естественной дифракционной решеткой для рентгеновских лучей.

При падении рентгеновского луча на кристаллическое вещество происходит взаимодействие излучения с веществом, которое упрощенно можно рассматривать как явление отражения и интерференции х-лучей, отраженных сериями параллельных плоскостей.

Как известно, кристалл представляет собой сумму параллельно расположенных и равноудаленных одна от другой плоскостей, в пределах которых располагаются все атомы вещества. Расстояние между параллельными плоскостями называют межплоскостным, оно служит дифракционной характеристикой атомной плоскости.

Пучок рентгеновских лучей, имеющих длины волны λ , падая на ряд параллельных атомных плоскостей кристалла под углом θ , отражается от них под тем же углом (рис. 2.20). Отраженные лучи будут находиться в одной фазе и усиливать друг друга в том случае, если разность их хода после отражения теми или иными по порядку плоскостями будет равна целому числу для волн (λ_n , где n – порядок отражения в целых числах: 1, 2, 3 и т.д.). Разность же хода лучей, отразившихся от двух соседних плоскостей, равна $2d\sin\theta$). Следовательно, интерференционный пучок лучей (пик или максимум на рентгенограмме) возникает лишь в том случае, если соблюдается уравнение дифракции, которое носит название условия **Брэгга–Вульфа**:

$$n\lambda = 2d\sin\theta, \quad (2.65)$$

где d – межплоскостное расстояние, Å;

θ – угол между направлением пучка падающих рентгеновских лучей и отражающими плоскостями, град.;

λ – длина волны рентгеновских лучей, Å;

n – порядок отражения (1, 2, 3...).

Лучи, отраженные во всех других направлениях и под другими углами, не удовлетворяющими уравнению **Брэгга–Вульфа**, взаимно поглощаются, т.е. уравнение (2.65) показывает, что атомные плоскости «отражают» рентгеновские лучи иначе, чем зеркало отражает видимый свет. При «отражении» рентгеновского излучения с длиной волны λ от плоскостей с межплоскостным расстоянием d дифракционные лучи возникают лишь под углом

$$\theta = \arcsin\left(\frac{n\lambda}{2d}\right). \quad (2.66)$$

Рентгенотехника, устройство рентгеновского дифрактометра ДРОН-3. Рентгеновские лучи получают и используют их для анализа различных веществ с помощью рентгеновских аппаратов. Все установки

для рентгеновского анализа состоят как бы из двух частей – устройства для генерации первичных рентгеновских лучей и устройства для регистрации лучей, отраженных от исследуемого образца, или прошедших через него.

Для получения первичного рентгеновского излучения используют рентгеновские трубки и генераторы, питающие их. Рентгеновская трубка состоит из анода и катода, помещенных в стеклянный корпус с бериллиевым окном для выхода рентгеновского излучения. Работает она при высоком вакууме 133–1,33 мкПа (10^{-6} – 10^{-8} мм. рт. ст.). Источником пучка электронов служит катод, имеющий вид спирали из вольфрамовой проволоки, накаливаемой до 2200 °С. Под действием высокого напряжения (разность потенциалов достигает 500 000 В) электроны с большой скоростью направляются к аноду и, ударяясь о впрыснутую в его торце пластинку-антикатод, изготовленную из металла, излучение которого используется для анализа (Cu, Co, Mo, Cr, Fe и др.), испускают квант рентгеновского излучения. От скорости движения электронов при их ударе об антикатод, обусловленной подаваемым к рентгеновской трубке напряжением, и от вещества антикатада зависят свойства рентгеновских лучей.

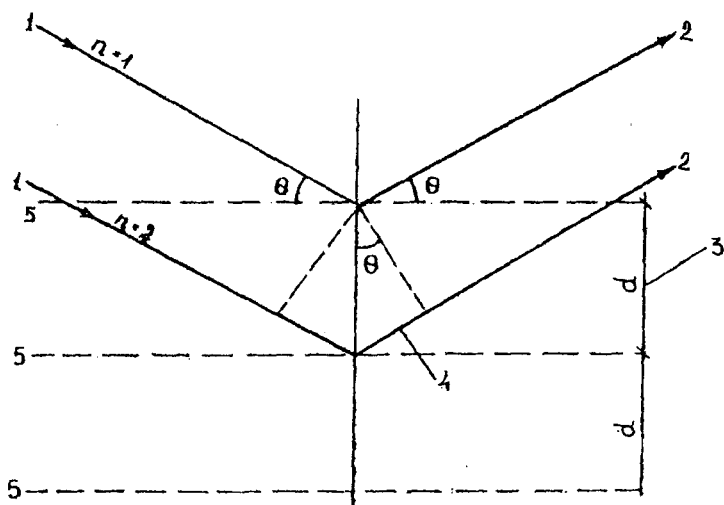


Рис. 2.20. Схема дифракции рентгеновских лучей параллельными плоскостями кристаллической решетки.

1 – падающий пучок лучей; 2 – отраженный пучок лучей; 3 – межплоскостное расстояние; 4 – разность хода лучей; 5 – атомные плоскости

Заштрихованные линии принадлежат двуводному гипсу $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, остальные – полугидрату сульфата кальция $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$. Цифры над линиями – значение межплоскостных расстояний d , Å.

Отфильтрованные рентгеновские лучи из трубки направляются на образец, где испытывают дифракцию, затем попадают на регистрирующее устройство. Для регистрации рентгеновских лучей служат: при фотографическом методе, основанном на почернении фотоземли под действием x -лучей – рентгеновские камеры; при дифрактометрическом методе, в основе которого лежит способность рентгеновских лучей вызывать ионизацию газов – счетчики квантов рентгеновского излучения.

Дифрактометрический метод более точен, чувствителен и экспрессен, чем фотометод, и в настоящее время получает преимущественное развитие. Рентгеновские установки с использованием счетчиков квантов рентгеновского излучения называют *дифрактометрами*. Учебные и научные лаборатории, как правило, оснащаются рентгеновскими установками как общего, так и узкоспециального назначения. Для проведения широкого круга структурных и фазовых исследований поликристаллических веществ, в частности, строительных материалов наиболее пригодны рентгеновские дифрактометры общего назначения.

Сущность рентгенографического анализа

Рентгенографический анализ – совокупность разнообразных методов исследования кристаллических веществ с использованием рентгеновского излучения. В основе анализа лежит условие **Брэгга-Вульфа**, связывающее угол θ падения рентгеновского луча с длиной волны λ (или угол его отражения атомной плоскостью), и величиной межплоскостного расстояния d . Сущность рентгенографических методов исследования заключается в изучении дифракционной картины, получаемой при отражении рентгеновских лучей атомными плоскостями в структуре кристаллов.

Кристаллические вещества характеризуются закономерным расположением элементарных частиц в пространстве. Трехмерную решетку кристалла в рентгенографии удобнее представить как совокупность параллельных равноудаленных друг от друга плоскостей, образованных расположенными в них атомами (рис. 2.21). Такого рода параллельные плоскости проходят внутри кристалла в самых

различных направлениях, и в каждом из этих направлений свойства кристаллов изменяются. Каждое семейство плоскостей характеризуется своим межплоскостным расстоянием (расстоянием между двумя соседними параллельными плоскостями).

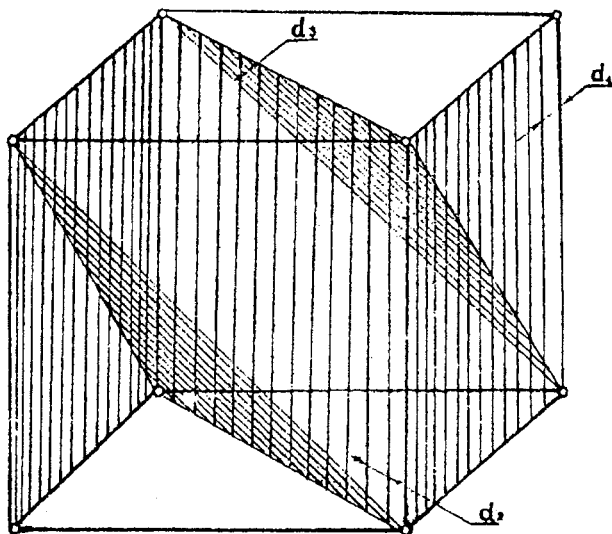


Рис. 2.21. Возможные атомные плоскости в примитивной кубической решетке

Рентгеновские лучи, отраженные атомными плоскостями кристалла и зарегистрированные с помощью дифрактометра, образуют дифракционную картину, которая носит название дифрактограммы. Дифрактограмма представляет собой набор дифракционных пиков на плавной линии фона, каждый из которых характеризуется значениями межплоскостного расстояния d и интенсивностью I (рис. 2.22). Расположение дифракционных линий (спектр межплоскостных расстояний) определяется геометрией кристаллической решетки, а интенсивность – химическим составом и распределением атомов в элементарной ячейке. Они служат показателем того, сколь велико семейство атомных плоскостей, отразивших рентгеновские лучи. Другими словами, интенсивность пропорциональна числу отражающих плоскостей. Различают интегральную и относительную интенсивность, измеряемую либо в числе квантов, либо в долях интенсивности линии, принимаемой за 100 (по качественной шкале – о.с.).

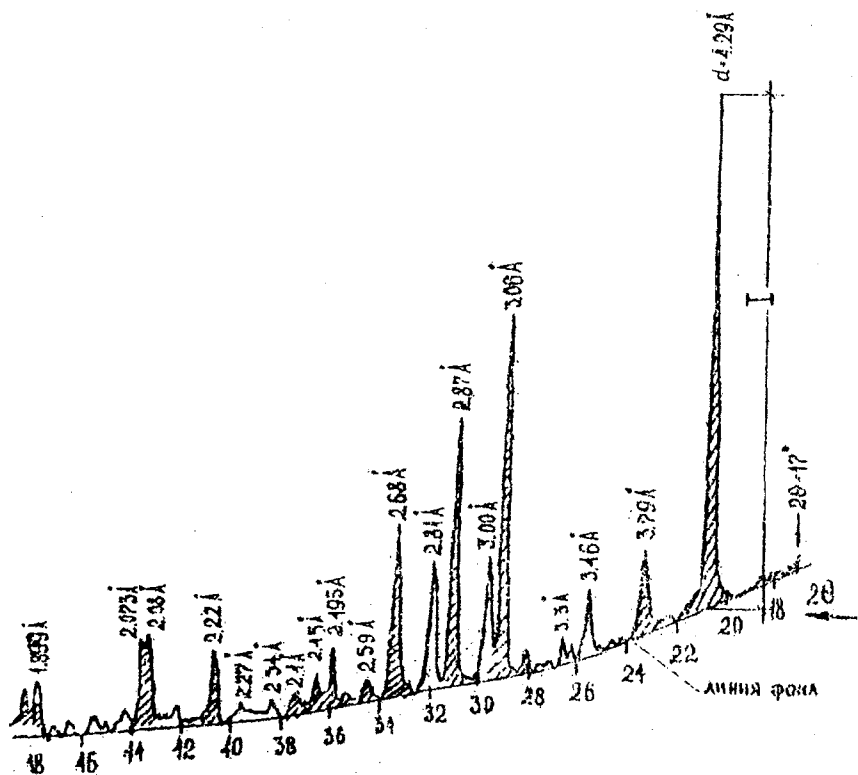


Рис. 2.22. Дифрактограмма гидратированного строительного гипса

Относительная интенсивность – высота пика от усредненной линии фона до его максимума, отнесенная к высоте самой сильной линии на дифрактограмме, принимаемой за 100.

Таким образом, дифракционной характеристикой вещества служит спектр значений межплоскостных расстояний d и относительных интенсивностей I_i/I_0 . Следовательно, под расчетом дифрактограммы в самом простом случае понимают определение угла отражения θ и расчет межплоскостных расстояний d соответствующих дифракционных максимумов с оценкой их относительной интенсивности I_i/I_0 .

Объект исследования поликристаллических веществ – порошкообразный материал, который запрессовывается в кювету и устанавливается на столике для образца. Рентгенографические исследования

поликристаллов методом порошка широко используются для изучения состава и свойств различных материалов, в том числе и строительных. Широкому распространению рентгенографии способствовала его объективность, универсальность, точность и возможность решения разнообразных задач, часто недоступных для других методов исследования. Главное же преимущество этого метода при исследовании многокомпонентных веществ, в частности, вязущих материалов – высокая чувствительность по отношению к отдельным минералам и значительное сокращение времени анализа. При правильном выборе режима съемки дифрактограмм с использованием вращения образца вокруг собственной оси метод позволяет определить наличие того или иного минерала, если даже его содержание в материале составляет всего 1–3 %.

Порядок расчета дифрактограмм

1. На дифрактограмме, начиная с первой реперной отметки, проставить значения угла 2θ .

Репер – угловая отметка на дифрактограмме, соответствующая перемещениям счетчика и обозначающая целое число значений угла 2θ .

2. Измерить расстояние между двумя соседними реперами и найти угловую цену деления 1 мм диаграммной ленты (узнать, сколько угловых минут соответствует 1 мм диаграммной ленты).

3. Пронумеровать дифракционные пики, начиная с правого угла дифрактограммы (в сторону увеличения углов 2θ).

4. Измерить расстояние от максимума каждого пика до ближайшей реперной отметки, умножить эту величину на цену деления диаграммной ленты и, прибавляя (если расстояние измеряется до ближайшего предшествующего пику репера) или отнимая (если расстояние измерено до ближайшего следующего за пиком репера) полученное значение к числу градусов указанной реперной отметки, определить угол 2θ , соответствующий данному пику.

5. Разделив 2θ на 2, найти значения угла θ для всех линий дифрактограммы.

6. Провести плавную линию фона на дифрактограмме, измерить высоту пиков и определить относительную интенсивность каждого отражения, приняв интенсивность самого сильного пика за 100.

7. Внести в таблицу значения 2θ , θ , I_i/I_0 , найти $\sin \theta$.

8. Вычислить значение межплоскостного расстояния для каждого пика по формуле

$$d = \frac{\lambda}{2 \sin \theta} \text{ \AA}, \quad (2.67)$$

где λ — длина волны CuK_α излучения, равная 1,6418 \AA.

Качественный рентгенофазовый анализ

Физические свойства твердых тел во многом зависят от их фазового состава. Фаза — равновесное состояние вещества, отличающееся по своим физическим свойствам от других равновесных состояний того же вещества. Поясним это на примере оксида кремния (кремнезема). Основными модификациями кремнезема являются кварц, тридимит и кристобалит. Химическая формула у них одинакова — SiO_2 . Однако это разные фазы, существенно отличающиеся друг от друга и по строению, и по свойствам. Установление фазового состава кристаллического вещества — важная задача, которая часто решается с помощью качественного рентгенофазового анализа.

Идентификация, т.е. определение всех входящих в исследуемый материал фаз, является задачей анализа. Каждое кристаллическое вещество (фаза) характеризуется атомным составом, кристаллической решеткой, расположением атомов в элементарной ячейке, поэтому дает свою специфическую дифракционную картину. Получаемая в эксперименте рентгеновская дифракционная картина многофазного поликристаллического образца представляет собой сумму дифрактограмм всех фаз, входящих в состав образца.

Сущность качественного рентгенофазового анализа сводится к сопоставлению экспериментально полученных дифрактограмм с дифракционными картинками эталонов. Анализ существенно облегчается, если известен хотя бы приблизительно химический состав исследуемого материала или предполагаемый минеральный состав. В этом случае круг веществ, рентгенографические характеристики которых необходимо сравнить с полученной дифрактограммой, значительно сужается.

При изучении однофазных образцов задача сводится к определению одной фазы, т.е. ее идентификации. При исследовании многофазных объектов, каковыми являются большинство строительных материалов, качественный анализ значительно усложняется из-за возможного наложения линий разных фаз друг на друга.

Идентификация фазы считается достаточно надежной, если на дифрактограмме наблюдается не менее трех–пяти наиболее интенсивных ее линий. Каждую фазу можно качественно идентифицировать только при ее определенном минимальном содержании в исследуемой смеси, которое зависит от многих факторов: размера, степени дефектности кристаллов, состава смеси, условий съемки и т.д. С уменьшением величины кристаллов ($<10^{-7}$ м), повышением степени искажения кристаллической решетки и фона дифрактограммы чувствительность рентгеновского метода фазового анализа значительно снижается.

Наибольшее значение при качественном рентгенофазовом анализе имеет участок дифрактограммы в интервале углов $2\theta = 10-90^\circ$. При этом необходимо максимально точное определение положения дифракционных максимумов при высокой чувствительности измерений интенсивностей слабых линий.

В ходе качественного рентгенографического анализа следует учитывать некоторые обстоятельства, влияющие на точность определения состава многофазных смесей. При сравнении величины межплоскостных расстояний на полученной и эталонной дифрактограммах следует иметь в виду, что их значения в определенных пределах могут отличаться друг от друга. Это объясняется ошибками не только самого анализа, но и тем, что в реальных многофазных смесях возможно образование твердых растворов, что и приводит к незначительному изменению величин межплоскостных расстояний. Допустимые отклонения не должны превышать 1 % от величины d (на дифрактограмме эталона).

При сравнении интенсивности дифракционных максимумов исследуемой и эталонной дифрактограмм также могут наблюдаться несоответствия, связанные с условиями съемки, с составом смеси, размерами и формой кристаллов. Так, при совпадении линий двух фаз их интенсивности будут суммироваться, а при небольшом содержании той или иной фазы ее слабые линии вообще могут отсутствовать на дифрактограмме.

Картотека эталонных дифракционных спектров

Идентификация с помощью эталонных дифрактограмм не единственный способ проведения качественного рентгенофазового анализа. В настоящее время известны тысячи эталонных дифракционных спектров.

Для удобства их сводят в таблицы или в картотеки. Наиболее полной и распространенной является картотека ASTM. В ней каждое вещество представлено на отдельной карточке, где указано название и химическая формула вещества, пространственная группа, некоторые физические характеристики и спектр значений d и I_i/I_0 .

Приводятся ссылки на источник, из которого взяты данные, и условия получения дифракционной картины. Картотека ASTM в настоящее время содержит сведения о 25000 эталонных веществ и ежегодно к ней добавляются 1500–2000 эталонов. К картотеке ежегодно публикуются указатели: алфавитный и специальные, предназначенные для облегчения процесса сопоставления (идентификации) дифракционных спектров образца и эталонов. Характеристики дифракционных спектров веществ, наиболее часто встречающихся при производстве строительных материалов, сводятся в таблицу.

Расшифровка дифрактограмм и идентификация всех присутствующих в материале фаз

1). Рассчитывают полученную дифрактограмму и данные сводят в таблицу.

2). Выделяют самую сильную линию дифрактограммы.

3). По значению d , соответствующему этой линии, в указателе отбирают эталонные вещества, у которых линии с данным значением d имеют относительную интенсивность 100 (или о.с.).

4). Детально сопоставляют d и I_i/I_0 отобранных эталонных веществ и линий на дифрактограмме, определяя таким образом одну из фаз смеси.

5). Определив главную фазу, отмечают все значения ее спектра, т.е. из дифракционного спектра образца удаляют линии, соответствующие найденной фазе. При этом необходимо тщательно анализировать интенсивности линий. Если обнаружено, что какая-то линия спектра найденной фазы интенсивнее линии эталона, можно предположить наложение линий разных фаз, и это нужно учитывать при идентификации остальных фаз образца.

6). Из оставшихся отражений выбирают самое интенсивное и, приняв его интенсивность за 100, рассчитывают относительные интенсивности остальных отражений. Идентификацию второй фазы проводят согласно п. 3–5.

7). Если после нахождения и второй фазы на дифрактограмме остаются неидентифицированные линии, операции по п. 3–6 повторяют, учитывая, что содержание третьей фазы скорее всего незначительно и слабые линии ($I_i/I_0 < 20$) данного компонента могут отсутствовать.

Количественный фазовый анализ

При исследовании строительных материалов часто необходимо оценить концентрации фаз, составляющих анализируемое вещество. Решение этой проблемы достигается различными методами, среди которых рентгенографические получили заметное развитие благодаря относительной простоте, высокой точности и объективности анализа.

Количественный рентгенофазовый анализ, в задачу которого входит определение содержания фаз в многофазовых материалах, основан на зависимости интенсивности дифракционных максимумов от содержания определяемой фазы. С увеличением концентрации той или иной фазы интенсивность ее отражений увеличивается. Зависимость интенсивности линий от количественного содержания фазы не является линейной, так как помимо концентрации фазы на интенсивность дифракционного пика оказывает влияние среда, т.е. характер смеси в целом (наличие аморфных включений, неоднородность смеси и т.д.).

Большое влияние на точность анализа оказывает размер кристаллов исследуемого вещества, наличие преимущественной ориентировки кристаллов отдельных фаз и т.д. Средние размеры кристаллов в анализируемых порошках должны находиться в пределах 5–40 мкм, а для равной вероятности попадания разных плоскостей кристаллов в отражающее положение образцы во время съемки следует вращать вокруг нормали к их плоскости. Чтобы уменьшить вероятность текстурирования (образования преимущественной ориентировки), характерного для сильно анизотричных кристаллов, применяют тонкодисперсные порошки, глубокие кюветы, при заполнении которых исследуемым веществом избегают вращательных или односторонних движений.

Существует несколько методов количественного рентгенофазового анализа. Рассмотрим некоторые из них.

1. Метод внешнего стандарта. Сущность метода состоит в сравнении интенсивностей линий чистого вещества с теми же линиями в исследуемой смеси. Эта методика применяется, в частности, при определении степени гидратации клинкерных минералов. В качестве внешнего стандарта используют исходный клинкер или цемент, из которого изготовлен цементный камень. Степень гидратации клинкерных минералов определяется по формуле

$$CG = \left(1 - \frac{I_{\tau}}{I_0}\right) \cdot 100\%, \quad (2.68)$$

где I_{τ} – интенсивность линии данной фазы в гидратированном цементе;
 I_0 – интенсивность линии той же фазы в исходном негидратированном цементе.

Формула (2.68) справедлива только в том случае, если средний коэффициент поглощения образца и исходного вещества не меняется. Для снижения погрешности удобнее пользоваться значением интегральной интенсивности линии.

Пример. Интегральная интенсивность линии $d = 3,046 \text{ \AA}$ исходного не- гидратированного C_3S $I_0 = 238$ имп. После 28 сут. гидратации в нормально-влажных условиях образца, изготовленного по литьевой технологии при $B/T = 0,5$, интенсивность той же линии $I_{\tau} = 42$ имп. Определить степень гидратации C_3S в этом возрасте.

Решение.

$$CG = \left(1 - \frac{42}{238}\right) \cdot 100 = 82,4\%. \quad (2.69)$$

2. Метод добавления определяемой фазы. Сущность метода состоит в подмешивании к исследуемому образцу известного количества определяемой фазы. Чаще всего к этому методу прибегают, когда содержание определяемой фазы в смеси невелико, либо если в материале кроме кристаллических присутствуют и аморфные фазы (рис. 2.23).

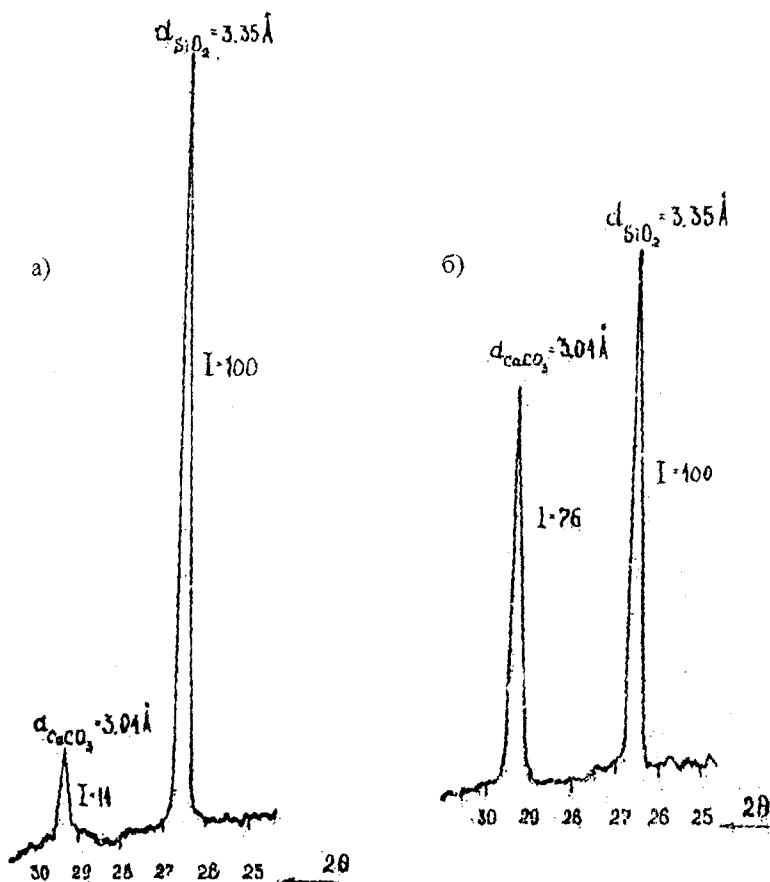


Рис. 2.23. К методу добавления определяемой фазы:

- а) исходная проба силикатного кирпича;
- б) проба после добавления 33,4 % кальцита

Необходимо вычислить отношение относительных интенсивностей пары линий I_l/I_e в исследуемой пробе и отношение интенсивностей тех же линий $(I_l/I_e)'$ в пробе, снятой после добавления количества U определяемой фазы l . Расчет содержания фазы производится по формуле

$$X_i = Y \frac{A_0}{A_1 - A_0}, \quad (2.70)$$

где Y – количество добавки в граммах на 1 г пробы;

$A_0 = \frac{I_i}{I_l}$ – отношение относительных интенсивностей исследуемой фазы i и какой-либо другой фазы l , присутствующей в исследуемой пробе;

$A_1 = \frac{I_i}{I_l}$ – отношение интенсивностей тех же линий после добавления Y количества фазы.

Пример. Определить содержание кальцита в силикатном кирпиче. За аналитическую линию CaCO_3 выбран самый сильный пик кальцита с $d = 3,04 \text{ \AA}$, который удобно сопоставлять с близко расположенным дифракционным пиком кварца ($\beta\text{-SiO}_2$), при $d = 3,35 \text{ \AA}$ (рис. 2.23). В исходной пробе соотношение интенсивностей этих рефлексов

$$A_0 = \frac{I_{3,04 \text{ \AA}}}{I_{3,35 \text{ \AA}}} = 14 : 100 = 0,14. \quad (2.71)$$

После добавления кальцита, количество которого в пробе составило 33,4% отношение интенсивностей тех же линий будет:

$$A_1 = \frac{I_{3,04 \text{ \AA}}}{I_{3,35 \text{ \AA}}} = 76 : 100 = 0,76. \quad (2.72)$$

По формуле (2.70) определим содержание CaCO_3 в исходной пробе

$$X_{\text{CaCO}_3} = \frac{33,4}{100 - 33,4} \cdot \frac{0,14 \cdot 100}{0,76 - 0,14} = 11,1\%. \quad (2.73)$$

3. Метод стандартных смесей применим, если исследуемый образец состоит только из кристаллических фаз. Он наиболее прост при определении содержания компонентов в двухфазной смеси. Для оценки

концентраций фаз в исследуемой пробе необходимо снять эталонную смесь с известным количественным фазовым составом и определить коэффициент пропорциональности для пары линий, принадлежащим разным фазам, исходя из системы уравнений

$$\begin{cases} \frac{I_1}{I_2} = K_{1-2} \frac{X_1}{X_2} \\ X_1 + X_2 = 1, \end{cases} \quad (2.74)$$

где I_1 – интенсивность линии первой фазы;

I_2 – интенсивность линии второй фазы;

K_{1-2} – коэффициент пропорциональности;

X_1, X_2 – количество первой и второй фаз в весовых долях.

Количественное соотношение фаз исследуемой пробы определяется по соотношению интенсивностей этой же пары линий по системе уравнений (2.74) с учетом найденного значения коэффициента пропорциональности K_{1-2} .

Пример. Определить содержание $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ в материале, представляющем двухфазную смесь $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O} + \text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} = 100\%$, если известно, что интенсивность линии полуhydrата с $d = 3,06 \text{ \AA}$ – $I_d = 96$, интенсивность линии полуhydrата с $d = 3,00 \text{ \AA}$ – $I_{\Pi} = 15$, а коэффициент $K_{\Pi-d} = 1,003$. Составляем систему уравнений

$$\begin{cases} \frac{I_n}{I_d} = K_{\Pi-d} \frac{X_{\Pi}}{X_d} \\ X_{\Pi} + X_d = 1, \end{cases} \quad (2.75)$$

или

$$\frac{15}{96} = 1,003 \frac{X_{\Pi}}{1 - X_{\Pi}}; \quad X_{\Pi} = \frac{0,156}{1,003 + 0,156} = 0,135.$$

Следовательно, материал содержит 13,5% $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$.

2.4. Термические методы

Микрокалометрический метод позволяет определить теплоту гидратации вяжущих и получить кривую тепловыделения, которая дает представление о ходе гидратации и структурообразования, а также может быть использована для расчета количества тепла в любой момент процесса. Теплоту гидратации вяжущих можно определить прямыми и косвенными методами. *Прямые методы* позволяют непосредственно измерять тепловыделение цементного теста или бетона от момента их затворения до 7–20-суточного возраста.

Косвенный метод, или метод теплот растворения, обычно используется для более поздних сроков твердения цементного камня. Он основан на измерении разницы теплот растворения в кислоте между цементным камнем в определенном возрасте и исходным цементом. На практике рекомендуется сочетать прямые и косвенные методы для определения тепловыделения как в ранние, так и в поздние сроки твердения цементного камня и бетона.

Термогравиметрические и дифференциальные термические методы анализа. При воздействии температуры на вещество в нем происходят химические и физические превращения, обусловленные изменением внутреннего теплосодержания системы. Во многих случаях они приводят к изменению массы образца, которое может быть определено при помощи термогравиметрии, являющейся количественным методом термического анализа.

Термогравиметрия находит широкое применение почти во всех областях химии и в смежных областях науки и техники. В начале 50-х годов этот метод произвел революцию в гравиметрическом анализе в неорганической химии, в 60-х годах – в химии полимеров. Большое значение приобрели методы термогравиметрии в решении прикладных задач – определение характеристик различных материалов, используемых в строительстве и дорожных покрытиях, определение содержания влаги во многих материалах, расчет стехиометрического и фазового состава исследуемых образцов, а также для анализа в металлургии, лакокрасочной промышленности, производстве керамических материалов, минералогии и др.

Термогравиметрия развилась на основе метода периодического нагревания и взвешивания, сущность которого заключалась в том, что испытуемое вещество нагревалось периодически до все более

высокой температуры. В перерывах термической обработки оно охлаждалось и взвешивалось с аналитической точностью. Если результаты взвешивания, относящиеся к отдельным температурам, зафиксировать в координатах «температура–масса» и соединить серию полученных точек в линию, то это будет термогравиметрическая кривая (ТГ).

Такой метод является длительным и неточным. Измерения с помощью термовесов производятся значительно быстрее и точнее, при этом непрерывно фиксируется изменение массы образца.

Существует несколько методов непрерывной регистрации изменения массы под воздействием температуры, называемых термогравиметрическими:

а) статическая термогравиметрия. В этом методе осуществляется регистрация кривых ТГ в изотермических условиях ($T=const$). Образец нагревается до равновесия при постоянной температуре и изменяющемся давлении выделяющегося пара или газа.

б) изобарная термогравиметрия. Регистрация термографических кривых осуществляется при постоянном давлении газа или пара. Метод позволяет получить ценные сведения для расшифровки перекрывающих друг друга термических превращений, связанных с изменением массы образца. Основной эффект от использования изобарной термогравиметрии – это повышение давления выделяющегося газа до ~ 1 атм, что приводит к повышению начальной температуры разложения T_H .

Температурный интервал ($T_K - T_H$) уменьшается, поэтому на кривой ТГ в случае многостадийной реакции образуются горизонтальные «ступеньки» и наблюдается четкое поэтапное распределение потерь массы исследуемого образца.

в) динамическая термогравиметрия. В этом методе осуществляется регистрация кривых ТГ при непрерывном повышении температуры. Изменение массы образца фиксируется в течение всего периода динамического нагревания.

Квазитермический термогравиметрический метод позволяет с высокой степенью точности определить количественные изменения. Однако качественная оценка процесса, т.е. определение того вещества, разложение которого вызывает данное изменение массы, затруднена, ибо в квазирежиме реакция никогда не происходит при определенной температуре, а занимает диапазон температур.

Экспериментально полученная одним из указанных методов зависимость изменения потери массы образца в зависимости от температуры

его нагревания называется *термогравиметрической кривой* или кривой потерь массы ТГ, или термограммой. Она позволяет судить, каким образом изменяется при нагревании масса исследуемого образца, при какой температуре произошли превращения, в каком температурном интервале образец остается термостабильным либо является термоактивным.

Рассмотренные методы термического анализа являются сравнительно простыми, наглядными, применяемыми даже для аморфных тонкодисперсных материалов, которые не могут быть идентифицированы рентгенофазовым анализом.

Устройство и принцип работы установки «Дериватограф Q-I500D»

«Дериватограф Q-I500D» предназначен для термогравиметрического анализа материалов в двух режимах – динамическом и квазистатическом. Анализ можно проводить в «малых» печах с нагревом до 1000 °С и «больших» – с нагревом до 1500 °С. Нагрев осуществляется автоматически с постоянной скоростью в диапазоне 0,6 °С/мин–20 °С/мин.

Дериватограф состоит из трех блоков: весового, питающего и регистрирующего. Принципиальная схема установки представлена на рис. 2.24. Основным блоком является весовой (термовесы), позволяющий непрерывно определять массу образца в зависимости от температуры. Весовой блок состоит из термовесов, печи, устройства регулирования температуры печи по заданной программе и самописца, осуществляющего автоматическую запись результатов измерения массы. Рабочий интервал измерения массы от 10 мг до 10 г.

При проведении термоанализа исследуемый образец помещается в рабочий тигль на одно плечо равноплечных весов. На этом же плече через керамический стержень с термоэлементом находится другой тигель с инертным материалом, прокаленным до 1000 °С Al_2O_3 . При анализе тигли герметически закрываются печью, которая автоматически поднимается и опускается. Магнитная катушка, подвешенная на второе плечо весов, двигаясь в однородном магнитном поле при изменении массы образца в процессе терморазложения индуцирует напряжение, пропорциональное этому изменению. Полученные результаты изменения массы автоматически записываются регистрирующим устройством.

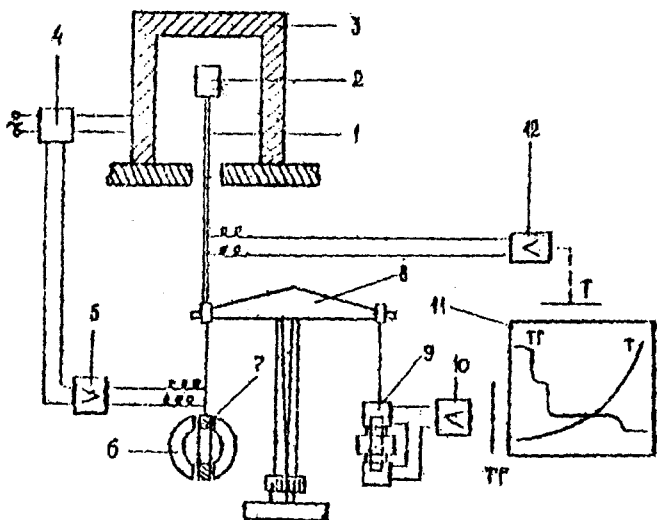


Рис. 2.24. Принципиальная схема дериватографа:

- 1 – керамическая трубка; 2 – держатель проб; 3 – печь; 4 – выключатель;
- 5 – усилитель; 6 – электромагнит; 7 – катушка; 8 – регистрирующие весы;
- 9 – дифференциальный трансформатор преобразования сигнала ТГ; 10 – усилитель;
- 11 – регистрирующее устройство; 12 – усилитель

Определение потерь массы исследуемого образца по термограмме

Для любой неизометрической реакции на термогравиметрической кривой можно выбрать две характерные точки, которые фиксируют начало и окончание процесса терморазложения (рис. 2.25). Этим точкам соответствуют температуры T_n и T_k , где T_n – температура, при которой суммарное изменение массы достигает чувствительности термовесов, T_k – температура, при которой суммарное изменение массы достигает максимального значения. Температура T_k соответствует завершению реакции.

При нагревании исследуемого образца с постоянной скоростью температура T_k должна быть выше T_n . Разность $(T_k - T_n)$ называется *интервалом реакции*. При этом T_n является минимальной температурой, соответствует началу обнаруживаемого изменения массы, но она не является ни температурой перехода, ни истинной температурой

разложения, ниже которой скорость реакции внезапно становится равной нулю. На ее величину существенное влияние оказывают величина навески, дисперсность образца, величина давления освобожденного пара или газа внутри пробы, форма и материал тигля, в который помещается исследуемый образец и т.д.

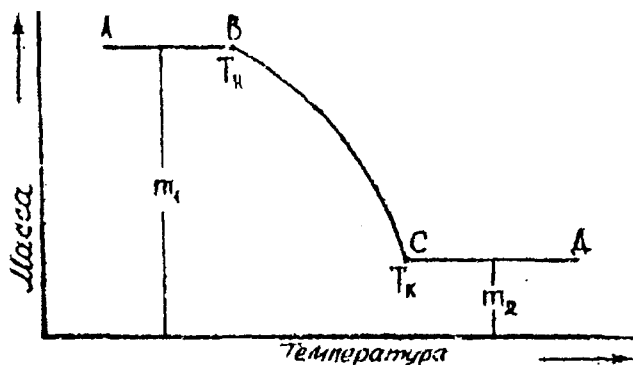


Рис. 2.25. Термогравиметрическая кривая однокомпонентной системы:

T_n — температура начала неизотермической реакции;

T_k — температура окончания неизотермической реакции;

m_1 — начальная масса вещества; m_2 — конечная масса вещества

Следует отметить, что все экспериментальные факторы находятся во взаимосвязи, поэтому в идеальном случае они должны быть приведены в соответствие, обеспечивающее получение четкой удобочитаемой кривой ТГ, на которой зафиксированы при соответствующих температурах слабые и интенсивные термические эффекты. Для проведения термоанализа обычно используют оптимальную навеску в 300 мг, которая обеспечивает максимальное разрешение термических эффектов.

Навеску приготавливают следующим образом. Для твердых веществ: 2–3 г исследуемого материала тщательно измельчают в ступке, просеивают через сито 008, взвешивают с точностью до 0,0001 г, затем помещают в тигль и уплотняют постукиванием тигля с навеской о стол. Далее образец устанавливают в держателе и помещают в печь. Установку включают в соответствии с заданной программой термоанализа. По окончании работы установки производят обработку результатов исследования, записанных на диаграммной ленте с помощью регистрирующего устройства.

Для определения потерь массы по кривой ТГ необходимо предварительно определить цену деления диаграммной ленты самописца, исходя из выбранного предела измерения весов, выраженного в миллиграммах. Он предусматривает максимальные потери массы термической реакции, при которой кривая ТГ записывается по всей ширине бумаги, равной 250 мм. Поэтому цена деления 1 мм в миллиграммах определяется коэффициентом K

$$K = \frac{N}{250}, \quad (2.76)$$

где N – выбранный предел измерения термовесов.

Если потери в предусмотренном температурном интервале укладываются в n мм (расстояние между двумя горизонтальными участками кривой ТГ), то по массе они составляют

$$P = K \cdot n = \frac{N}{250} \cdot n, \text{ мг.} \quad (2.77)$$

Изменение массы образца можно выразить в процентном отношении к исходной навеске, которая принимается за 100%. Тогда при исходной навеске в 300 мг потери массы составят

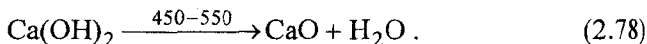
$$P(\%) = \frac{P(\text{мг})}{300} \cdot 100. \quad (2.78)$$

Определение точного температурного интервала, в котором произошла потеря массы вещества, проводится по температурной кривой (Т) нагрева образца, которая также записывается на диаграммной ленте. Предварительно проводится градуировка температурной кривой с помощью линейки, прилагаемой к установке и имеющей несколько шкал, соответствующих различным вариантам задания программ исследования.

Обработка полученных данных. По полученной кривой потери массы исследуемого вещества (ТГ) с учетом температурного диапазона, в котором произошли потери, можно определить исходную влажность материала, содержание в нем химически связанной (кристаллизационной) воды, термоинертных примесей, органики и т.д., а также идентифицировать само вещество.

Рассмотрим простейший случай, когда кривая потерь описывается кривой типа ABCD (рис. 2.25), т.е. когда имеются потери массы только в одном температурном интервале и нам заранее известно вещество, которому эти потери принадлежат.

Предположим, что потери массы произошли в интервале 450–550 °С и принадлежат гидрату окиси кальция. Тогда по найденному значению потерь массы P можно рассчитать содержание гидрата окиси в исходной навеске. Известно, что в диапазоне температур 450–550 °С $\text{Ca}(\text{OH})_2$ претерпевает превращение согласно реакции



Это значит, что 1 моль $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (т.е. 76 г) теряет 18 г (масса 1 моля H_2O). Тогда экспериментально найденные потери P мг соответствуют содержанию $\text{Ca}(\text{OH})_2$ в исходной навеске, будут

$$X = \frac{76P}{18} . \quad (2.79)$$

Работу следует проводить в следующем порядке: 1. Приготовить навеску. 2. Записать термограмму исследуемого образца. 3. Определить цену деления диаграммной ленты в мг. 4. Определить потери массы в мг. 5. Проградуировать температурную кривую. 6. Определить температурные интервалы, соответствующие потерям массы. 7. Определить содержание искомого компонента в исследуемом образце.

Обработку результатов исследования сводят в таблицу.

Сущность дифференциального метода термоанализа (ДТА). Основан он на сравнении термических свойств исследуемого образца и термически инертного вещества, принятого за эталон. Регистрируемым параметром служит разность их температур, измеряемая при нагревании или охлаждении с постоянной скоростью. Она обусловлена фазовыми или химическими превращениями в исследуемом образце, связанными с изменением энтальпии, т.е. сопровождающимися поглощением или выделением тепла. При этом режим нагрева образца нарушается и становится отличным от режима нагрева эталона.

Температуры образца и эталона регистрируются термопарами, соединенными навстречу друг другу, так что даже незначительная разница между ними приводит к появлению разности потенциалов,

которая может быть определена. На рис. 2.26 схематично представлена сущность метода ДТА, а на рис. 2.27 изображены так называемые кривые ДТА, представляющие зависимость разности температур эталона и исследуемого образца в зависимости от температуры последнего.

Температура T_n , при которой T (разность температур эталона и образца) становится отличной от нуля (рис. 2.27), называется *наблюдаемой температурой начала превращения (реакции)*.

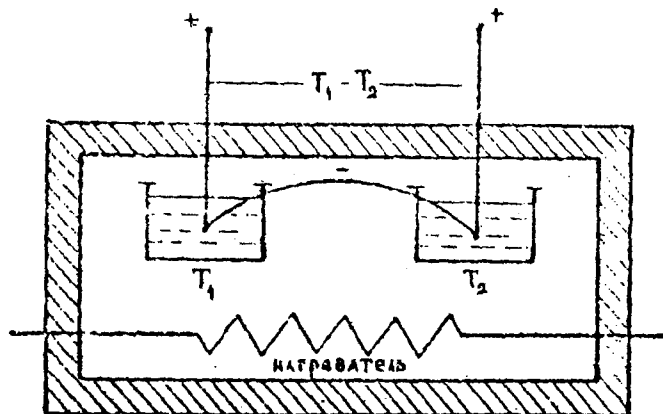


Рис. 2.26. Угловая схема метода ДТА

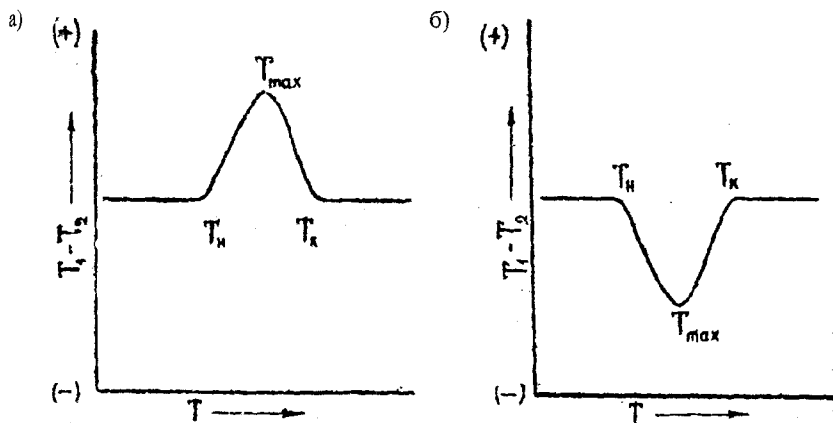


Рис. 2.27. Кривые ДТА при экзотермическом (а) и эндотермическом (б) превращениях в исследуемом веществе

Температура T_k , при которой T вновь становится равной нулю, соответствует окончанию процесса. Температура T_{\max} , соответствующая максимальной скорости реакции, определяется по пику кривой ДТА. Точные значения указанных температур зависят от факторов, связанных с измерительным прибором (атмосферы печи, ее размеров и формы; материала и геометрии держателя образца; скорости нагревания; размещения термопары относительно образца и т.д.), а также от характеристик образца (размеров частиц; теплопроводности; теплоемкости; массы и плотности упаковки образца, степени кристалличности и влияния инертного наполнителя).

По числу, форме, положению различных эндо- и экзотермических пиков относительно шкалы температур проводится качественная идентификация исследуемого вещества. Поскольку площадь пика пропорциональна изменению теплосодержания (энтальпии), то метод ДТА может использоваться для полуколичественного, а в некоторых случаях количественного определения теплоты реакции, кинетических констант процессов разложения. К тому же теплота реакции пропорциональна количеству реагирующего вещества, поэтому с помощью ДТА можно оценить его содержание в образце по формуле

$$\Delta H \cdot m = K \cdot A, \quad (2.80)$$

где ΔH – теплота превращения или реакции;

m – масса реагирующего вещества;

K – калибровочный коэффициент;

A – площадь пика кривой.

Калибровочный коэффициент зависит от формы и теплопроводности держателя образца и обычно определяется при калибровке системы с помощью соединений, для которых теплота реакции (или фазового перехода) известна. Однако погрешность этого метода в большинстве случаев составляет 5–10% из-за погрешности в определении площадей пиков кривых, обусловленной отклонением хода базовой линии ДТА от горизонтали, а также из-за сложности определения ΔH при наложении следующих друг за другом термоэффектов.

Этот недостаток устраняется при совместном использовании ДТА и дифференциального термогравиметрического (ТДГ) методов анализа. Такой возможностью обладает установка «Дериватограф Q-1500».

Ранее нами рассматривался метод термогравиметрического ТГ анализа, позволяющий определять потери массы вещества при нагревании в определенном диапазоне температур. Метод дифференциального термогравиметрического анализа (ДТГ) позволяет определять потери массы вещества как функцию температуры в образце, т.е. определять скорость потери массы исследуемого вещества.

С помощью кривой ДТГ становится возможным разделить налагающие друг на друга термические эффекты, неразделимые на кривых ДТА и ТГ. Незначительные изменения массы, почти не наблюдаемые на кривых ТГ, легко обнаруживаются по пикам кривой ДТГ. Кривая ДТГ позволяет разграничить потери массы, соответствующие разным термоэффектам, так как горизонтальные участки этой кривой соответствуют наименьшей скорости изменения массы, т.е. границе между двумя эффектами.

Кривые ДТА и ДТГ (рис. 2.28) качественно сравнимы между собой, но кривые ДТА растянуты в более широком интервале температур из-за нагревания вещества после завершения реакции. Более точно определяются температуры начала максимальной скорости и завершения реакции по кривой ДТГ, поскольку она отражает скорость потерь массы.

Сравнение кривых ДТА и ДТГ дает возможность отличить термоэффекты, сопровождающиеся изменением массы (сушка, химические реакции, горение) от эффектов, вызванных только изменением внутреннего состояния вещества (перестройка структуры, переход в другое фазовое состояние).

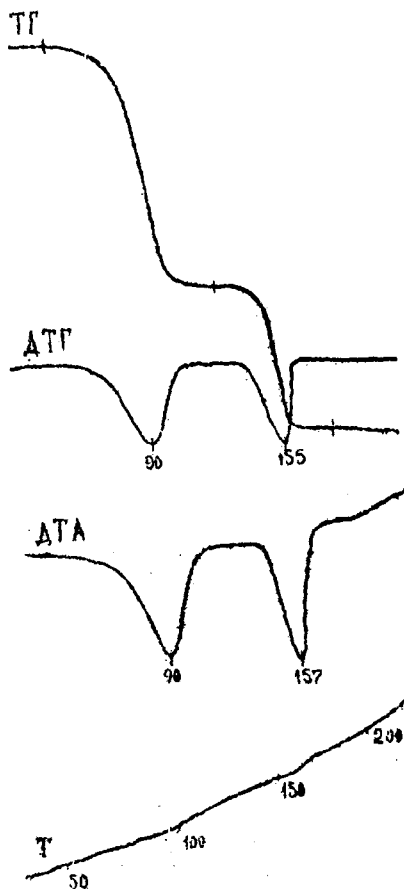


Рис. 2.28. Термограмма гипсового камня, записанная в атмосфере водяного пара

Таким образом, совместное использование дифференциально-термического и дифференциального термогравиметрического методов анализа позволяет получить наиболее полную информацию об исследуемом веществе и изменениях, претерпеваемых им в процессе термического воздействия.

Методика проведения дифференциального термического анализа. Дифференциальный термический анализ исследуемого вещества осуществляют на установке «Дериватограф Q-I500», представляющий собой многофункциональную систему, позволяющую на одной диаграммной ленте (термограмме) регистрировать кривые Т, ТГ, ДТГ, ДТА исследуемого вещества. Для проведения дифференциального термоанализа на этой установке обычно используют навеску в 300 мг, обеспечивающую максимальную разрешающую способность метода.

Метод является универсальным и поэтому пригоден как для жидких, так и для твердых веществ. Для твердых веществ навеску приготавливают как и для термогравиметрического анализа. В практике термоанализа минеральных вяжущих для получения воспроизводимых результатов используют навески от 200 до 500 г, нагрев которых осуществляют со скоростью от 5 °С до 10 °С/мин.

В качестве эталона используют термоинертное вещество, которое в исследуемом интервале температур имеет практически такие же значения удельной теплоемкости и теплопроводности, как и исследуемый материал. При исследовании неметаллических веществ в качестве эталона обычно используют прокаленные при 1300 °С α - Al_2O_3 или MgO .

Навеску исследуемого вещества помещают в тигле, устанавливают в печь и осуществляют нагрев по заданной программе. Результаты исследования регистрируются на диаграммной ленте в виде кривых Т (температура образца), ТГ (потери массы), ДТГ (скорость потери массы), ДТА (изменение энтальпии).

Качественный и количественный анализ вещества по термограмме. По наличию термоэффектов (пиков на кривых ДТА и ДТГ), их виду (экзо- или эндоэффект) и характеристическим температурам (T_n , T_{max} , T_k), а также по наличию потерь массы на кривой ТГ можно определить качественно состав исследуемого материала. В табл. 2.6 приведены основные характеристики термограмм некоторых строительных материалов. Пользуясь подобными справочными

данными, имеющимися в специальной литературе, можно идентифицировать исследуемое вещество или установить состав компонентов, входящих в исследуемый материал.

Таблица 2.6

Исследуемый материал	Термоэффекты	Температурный интервал реакции или T_{\max} , °C
CaCO_3 – карбонат кальция	Эндоэффект	(-) 860–1110 диссоциация на CaO и CO_2
CaCO_3 – арагонит	То же	(-) 447 мах превращ. арагонита в кальцит
$\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ – доломит	–”–	(-) 600–780 диссоциация карбоната магния
	–”–	(-) 830–900 диссоциация карбоната кальция
$\text{Ca}(\text{OH})_2$ – портландит (гашеная известь)	–”–	(-) 585 мах дегидратация и переход в CaO
$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ – гипс двуводный	–”–	(-) 180 мах дегидратации до полуводного
	–”–	(-) 220 полное обезвоживание
	–”–	(+) 380–420 перестройка кристаллической решетки
	–”–	(-) 1200 превращение нерастворим. в высокотем. форму ангидрита
$\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ – бассанит (полуводный гипс)	–”–	(-) 200–210 дегидратация до ангидрита

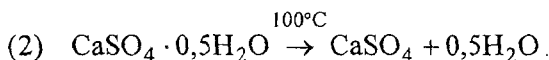
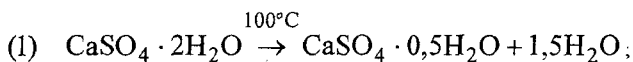
Контроль в случае необходимости осуществляют по рентгенофазовому анализу. Количественный анализ проводят на основании значения потерь массы с учетом информации, получаемой из анализа кривых ДТА и ДТГ. Потери массы (общие и частные, соответствующие разным термоэффектам) определяют по кривой ТГ. Разграничение потерь массы, соответствующих разным термоэффектам, осуществляют с помощью кривой ДТГ, четко фиксирующей начало и конец каждого процесса. Однако в некоторых случаях (в частности, у гипса) термоэффекты на кривой ДТГ перекрываются, что не позволяет установить точные потери массы, соответствующие каждому из этих эффектов.

В таких случаях запись термограммы образца желательнее проводить в атмосфере повышенного давления газа и пара, выделяемого из него в процессе разложения. Осуществляется это с помощью тигля специальной конструкции.

В таких условиях температуры начала реакции T_n сдвигаются в область больших температур и тем самым интервал реакции сокращается. Это обуславливает желаемое разрешение эффектов на кривой ДТТ, т.е. между отдельными пиками появляются горизонтальные участки (рис. 2.28). Если середины таких участков спроектировать на кривую ТТ, это позволит точно определить поэтапные потери массы образца.

Для гипса такие условия достигаются при записи образцов со скоростью нагрева $2,5+5$ °С/мин в атмосфере водяных паров. Рассмотрим на конкретном примере возможность количественного анализа исследуемого вещества методом дифференциального термоанализа. В качестве объекта исследования возьмем гипсовую декоративную облицовочную плиту. Следует определить в ней содержание различных модификаций сульфата кальция.

Случай 1. С помощью метода рентгенофазового экспресс-анализа установлено, что сульфат кальция в образце представлен двугидратом сульфата кальция. При нагревании последнего происходят поэтапно следующие реакции:



Этим реакциям на кривых ДТА И ДТГ (рис. 2.28) соответствуют термоэффекты в виде пиков, перекрывающихся между собой, а на кривой ТТ – потери массы, разграничивающиеся не очень четко. Однако полные потери массы, соответствующие переходу двугидрата сульфата кальция $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в ангидрит CaSO_4 , определяются с большой точностью. Зная молекулярные массы $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (172 г/моль) и CaSO_4 (136 г/моль), а также общие потери массы $P_{\text{общ}}$ при термоанализе, не сложно рассчитать содержание $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в исследуемом веществе

$$X = \frac{172 \cdot P_{\text{общ}}}{172 - 136} = \frac{P_{\text{общ}}}{0,2093}. \quad (2.81)$$

Случай 2. Рентгенофазовый анализ показал, что модификации гипса в образце представлены двугидратом и полугидратом сульфата кальция. Для определения количественного их содержания необходимо точное поэтапное определение потерь массы, соответствующих, согласно уравнениям (1) и (2), переходам двугидрата в полугидрат и полугидрата в ангидрит, что возможно при записи термограммы в атмосфере водяных паров. Обозначим потери массы на I этапе через P_1 , а на II – через P_2 . Тогда по значению P_1 можно рассчитать содержание в образце $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$:

$$X = \frac{172 \cdot P_1}{172 - 145} = \frac{P_1}{0,157}, \quad (2.82)$$

где 145 – молекулярная масса $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$.

Потери на II этапе будут складываться из потерь в полугидрат двугидрата и потерь полугидрата, первоначально содержавшегося в образце, при их переходе в ангидрит, тогда

$$P_2 = \frac{X(145 - 136)}{172} + \frac{y(145 - 136)}{145} = 0,0523X + 0,0621y,$$

где y – первоначальное содержание в образце полугидрата сульфата кальция, откуда

$$y = \frac{P_2 - 0,0523X}{0,0621}. \quad (2.83)$$

Таким образом, дифференциальный термический анализ позволяет осуществлять качественное и количественное исследование материала.

2.5. Методы оценки пожарной опасности строительных материалов

В мировой практике наиболее широко применяются методы определения пожароопасности полимерных строительных материалов (ПСМ), рекомендованные и утвержденные Американским обществом

испытания материалов (ASTM), Международной организацией стандартов (ISO), Британским стандартом (BS), Немецкими промышленными стандартами (DIN). Методы отличаются масштабом (размерами образцов), пространственным расположением испытуемых образцов; направлением потока окислителя и распространением фронта пламени, источниками зажигания и продолжительностью их воздействия на материал.

Существующие методы определения пожарной опасности материалов можно разделить на четыре группы:

1. Склонность ПСМ к воспламенению; 2. Предельные условия горения ПСМ; 3. Развитие процесса горения ПСМ; 4. Дымообразование и токсичность продуктов пиролиза и горения ПСМ.

Определение склонности ПСМ к воспламенению. Способность ПСМ воспламеняться характеризуется температурами воспламенения, самовоспламенения и энергией зажигания. *Температура воспламенения* – минимальная температура материала, при которой скорость выделения горючих летучих продуктов пиролиза становится достаточной для возникновения устойчивого горения после их поджигания посторонним источником тепла. *Температура самовоспламенения* – минимальная температура материала, при которой происходит резкое увеличение скорости экзотермических реакций, приводящих к самопроизвольному возникновению пламенного горения.

Температуры воспламенения и самовоспламенения определяют в вертикальной трубчатой электропечи конструкции ВНИИПО. В реакционной камере электропечи диаметром 0,1 м и высотой 0,25 м размещены термодпары, позволяющие контролировать температуру в трех точках около поверхности испытуемого материала. Для создания оптимальных условий горения реакционную камеру продувают предварительно нагретым воздухом со скоростью 45 л/мин. Корзинку с образцом диаметром 3,5 см и высотой 5 см помещают в предварительно нагретую до заданной температуры печь. При резком повышении температуры на поверхности образца или выделении дыма из отводящего патрубка печь открывают и к выделяющимся продуктам пиролиза подносят пламя горелки или накалившую спираль зажигания.

С каждым исследуемым материалом проводят серию опытов и находят минимальную температуру печи, при которой происходит воспламенение летучих продуктов пиролиза и наблюдается устойчивое горение образца, т.е. температуру воспламенения материала.

Аналогично определяют и температуру самовоспламенения, однако в этом случае печь не открывают, а продукты пиролиза не поджигают.

Энергия зажигания – наименьшая энергия, которую необходимо сообщить материалу для воспламенения. В основном этот показатель используют для характеристики пожароопасности пылей полимерных материалов. При этом под энергией зажигания взвеси данного материала подразумевают наименьшую энергию конденсатора, при разрядке которого через воздушный промежуток возникает искра, зажигающая наиболее легковоспламеняющуюся смесь вещества с воздухом с вероятностью 0,01.

Определение предельных условий горения полимерных материалов. Параметры, характеризующие предельные условия горения (концентрация и скорость потока окислителя – кислорода, температура материала), разграничивают область возможного горения материалов и область, в которой горение не происходит. Эти параметры определяют различными методами.

Наибольшее распространение получил метод кислородного индекса (ASTM D 2863, ГОСТ 21793–76), имеющий простое аппаратное оформление и высокую воспроизводимость результатов испытаний (до 1%). Кислородный индекс (КИ) – минимальная концентрация кислорода в потоке смеси кислорода с азотом, движущимся со скоростью 4 ± 1 см/с, необходимая для устойчивого свечеобразного горения образца материала размером $80 - 120 \times 10 \times 4 \pm 0,5$ мм в течение 180 ± 3 с или для сгорания 50 мм длины образца в зависимости от того, какое условие выполняется раньше. Этот метод предназначен для сравнительной оценки горючести полимерных материалов и неприменим для ячеистых пластмасс.

Следует отметить, что метод кислородного индекса не учитывает влияние важных с практической точки зрения факторов, таких как мощность источника поджигания и условия теплообмена, а значения КИ завышены по сравнению с действительной концентрацией кислорода, при которой наблюдается горение ПСМ в условиях пожара.

Прибор для определения кислородного индекса (рис. 2.29) состоит из вертикальной кварцевой трубы внутренним диаметром 75 мм и высотой 450 мм, держателя образца, проволочной сетки с ячейками размером 1–1,6 мм для улавливания падающих горящих частиц материала, ротаметров 1 класса точности, рассчитанных на максимальный расход газа до 15 л/мин, игольчатых запорных вентилей тонкой и

грубой регулировок. Для равномерного распределения газовой смеси по сечению трубы уложен слой шариков диаметром 3–5 мм, высотой 8–10 см. Образец сверху поджигают пламенем газовой тарелки с наконечником диаметром 2,5 мм.

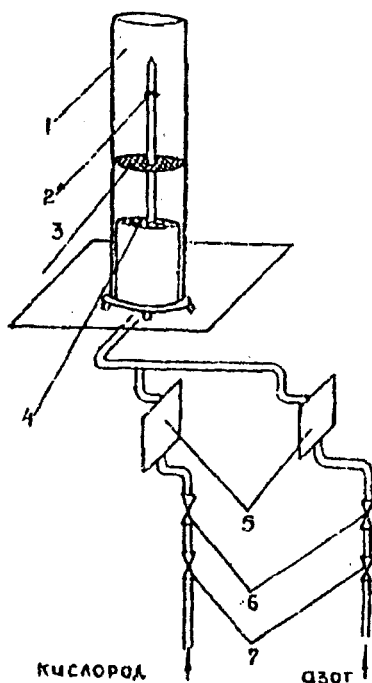


Рис. 2.29. Прибор для определения кислородного индекса:
 1 – кварцевая трубка; 2 – держатель образца; 3 – проволочная сетка;
 4 – стеклянные шарики; 5 – ротаметры; 6 – игольчатый запорный вентиль тонкой регулировки; 7 – игольчатый запорный вентиль грубой регулировки

Предварительное нагревание ПСМ и окружающей среды способствует повышению их пожарной опасности. В нагретом состоянии даже огнезащитенные полимерные материалы могут воспламениться от маломощных источников поджигания. Влияние повышенных температур на горючесть полимерных материалов можно исследовать модифицированным методом кислородного индекса с дополнительным нагревом газовой смеси в специальной камере или в установке по распространению пламени (рис. 2.30).

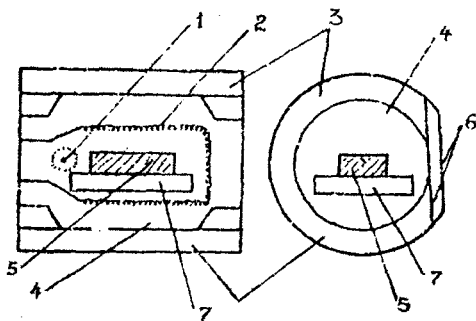


Рис. 2.30. Прибор для определения скорости горения:

- 1 – ввод газа; 2 – нить накала нагревателя газа; 3 – термоизоляционная труба;
 4 – кварцевая трубка; 5 – образец, расположенный вдоль оси трубы;
 6 – окна из дублированной слюды; 7 – испытательный стол для установки образца

Определение показателей, характеризующих развитие процесса горения. Для выявления легковоспламеняющихся материалов применяется метод распространения пламени (ГОСТ 17088–71). Он состоит в определении распространения пламени по поверхности образца размерами $300 \times 40 \times 1 - 10$ мм, закрепленного между рейками в горизонтальном положении. Образец поджигают у свободного торца пламени газовой горелки в течение 2 мин. Если пламя распространяется на всю длину образца, материал относят к группе легковоспламеняющихся.

Для сравнительной оценки стойкости пластмасс к действию пламени (кроме пено- и поропластов) образцы полимерных материалов в форме бруска длиной рабочей части 0,08 м, шириной 10–15 мм, толщиной 3–5 мм (площадь поперечного сечения 40–50 см²) и в виде пленок и листов толщиной 0,005–1,5 мм испытывают по ГОСТ 21207–75. Метод определения стойкости пластмасс к действию пламени в форме бруска, наиболее приемлемый для ПСМ, основан на фиксации времени самостоятельного горения образца, закрепленного в горизонтальном положении, после воздействия на него под углом 45°С пламени газовой горелки Бунзена диаметром 9,5 мм в течение 60 с. Высота пламени горелки в вертикальном положении примерно 0,1 м. Испытания проводят в камере объемом 1 м³, снабженной вытяжным устройством.

По результатам испытания определяют категорию стойкости материала к действию пламени в соответствии со следующими показателями:

- I – после удаления пламени образец не тлеет и не горит;

II – образец горит или тлеет менее 15 с, часть его остается несгоревшей;

III – горение или тление происходит менее 120 с, образец сгорает неполностью;

IV – образец сгорает полностью или горит более 120 с.

В США основная часть методов испытания заключается в определении скорости горения или длины сгоревшей части образца за определенное время поджигания. Так, по методу ASTM D636 определяют горючесть жестких листовых материалов толщиной более 1,27 мм. Горизонтальную полоску материала поджигают пламенем бунзеновской горелки в течение 30 с. Пластик считается негорючим, если он не воспламеняется после двукратного воздействия пламени, или самозатухающим, если пламя не достигает отметки на расстоянии 10,1 см от свободного конца, если же пламя этой отметки достигло, материал является горючим, в этом случае определяют скорость распространения пламени.

При определении горючести полимерных листовых материалов методом ASTM D568 вертикально расположенный образец размером 47,5 × 2,54 см поджигают снизу газовой горелкой в течение 15 с. В зависимости от результатов испытаний материал классифицируют следующим образом:

– негорючий – материал не воспламеняется при воздействии пламени в течение 15 с;

– самозатухающий – пламя не достигает отметки на расстоянии 76 мм от закрепленного конца;

– горючий – пламя достигло этой отметки, в этом случае определяют также скорость распространения пламени.

Горючесть пенопластов чаще всего оценивают методом ASTM D1692 (критерий – скорость распространения пламени по горизонтальной поверхности образца размером 15,2 × 15,1 × 1,3 см) и ASTM D3014 (определяют потерю массы образца размером 2,5 × 1,9 × 1,9 см, среднюю высоту пламени и время затухания). В методе ASTM E 162 источником тепловой радиации является радиационная панель размером 30,5 × 45,7 см, перед которой под углом 30° к плоскости панели устанавливают образец материала 15,2 × 45,7 см. Фронт пламени движется сверху вниз. Основные фиксируемые показатели – скорость движения фронта пламени и выделения тепла.

В некоторых методах горючесть полимерных материалов оценивают по потере массы образцов при горении. Экспресс-методом для

определения группы горючих материалов является метод огневой трубы (ГОСТ 17088–71). Образец материала размером $150 \times 35 \times 1 - 10$ мм помещают вертикально в металлическую трубу диаметром 50 мм и поджигают снизу пламенем газовой горелки в течение 2 мин. К горючим относятся материалы с продолжительностью горения (тления) более 60 с и потерей массы более 20 %. Материалы, характеризующиеся потерей массы менее 20 % или имеющие потерю массы более 20 %, но самостоятельно не горящие, подвергают для окончательной оценки их горючести испытаниям по методу калориметрии.

Крупномасштабными являются так называемые туннельные методы. Они позволяют более надежно оценивать пожарную опасность ПСМ, так как приближаются к реальным условиям поведения материалов на пожаре. Например, в соответствии с ASTM E 84 определяют скорость распространения пламени по поверхности образца ПСМ размером $7,6 \times 0,508$ м, прикрепленных к потолку испытательной камеры. Горючесть оценивают по шкале, в которой распространение пламени по поверхности асбеста принято за 0, а по поверхности дуба – за 100. Материал, имеющий индекс распространения пламени 0–25, относится к невоспламеняющимся, 25–50 – огнезадерживающим, 50–75 – медленногорючим, 75–100 – воспламеняющимся, выше 100 – легкогорючим.

Для определения огнезащитных свойств покрытий и пропиточных составов разработан метод керамической трубы (ГОСТ 16363–76). В его основу положено определение потери массы образцов обработанной древесины в результате воздействия пламени газовой горелки высотой 15–25 см в течение 2 мин.

Установка для испытаний конструкции ВНИИПО состоит из керамического короба с внешними размерами $30 \times 12 \times 12$ см и толщиной стенок 16 мм, установленного на металлическую подставку размером 12×15 см, которая с боковых сторон имеет подвижные створки для регулирования подачи воздуха в зону горения материала; газовой горелки, входящей внутрь керамического короба на 4–6 см, реометра с ценой деления 0,1 л/мин; держателя, фиксирующего положение образца в центре короба на расстоянии 60 ± 2 мм от газовой горелки и зонта, в рабочем положении расположенного соосно коробу и на 40 ± 2 мм выше его, горячий спай термомпары, находящийся в центре верхнего патрубка зонта.

Образцы для испытаний вырезают вдоль волокон из сосны с влажностью (8–1) %. Испытания начинают при температуре окружающей

среды у зонта при $(200 \pm 5 \text{ }^\circ\text{C})$. По результатам испытаний оценивают огнезащитные свойства исследуемых покрытий или пропиточных составов в соответствии со следующей шкалой:

Группа горючести огнезащитенной древесины	Потеря массы, %
Трудногорючая	Менее 9
Трудновоспламеняемая	9–30
Горючая	Более 30

Метод позволяет получить надежные, с точки зрения пожарной безопасности, данные, так как испытания проводят в трубе из теплоизоляционного материала с внутренней обкладкой из алюминиевой фольги, исключающей теплопотери, т.е. в условиях, благоприятствующих аккумуляции тепла, а принятые размеры образца ($15 \times 6 \times 3 \text{ см}$) обеспечивают требуемое соотношение масштабности горючего материала и огнезащитного покрытия.

Следует отметить, что при огневых испытаниях вертикально расположенных образцов, подвергаемых снизу воздействию источника открытого пламени, иногда проявляются аномальные зависимости воспламеняемости образца от времени огневого воздействия. При кратковременном (2–3 с) воздействии пламени стандартной горелки образец воспламеняется и полностью сгорает. При увеличении длительности воздействия или при наличии более мощного источника пламени образец не возгорается и может быть отнесен к огнезащитным материалам. Это явление связано, по-видимому, с уменьшением концентрации кислорода в месте воздействия. Для предупреждения ошибочной классификации материалов при огневых испытаниях необходимо всегда находить оптимальные условия зажигания, при которых длительность горения и количество сгоревшего материала были бы наибольшими. К сожалению, ГОСТ 17088–71 и ГОСТ 16363–76 не содержат этого важного требования к любому лабораторному огневому испытанию.

Метод калориметрии (ГОСТ 17088–71) является арбитражным для определения группы горючести относительно однородных полимерных материалов. Он заключается в испытании образцов ($75 \times 35 \times 1 - 10 \text{ мм}$) в воздушном калориметре под воздействием источников зажигания различной мощности в течение различных

промежутков времени. Опытным путем подбирают такие условия зажигания, при которых отношение количества тепла, выделенного образцом при горении ($q_{тэо}$), к количеству тепла, выделенного источником зажигания (q_u), было бы наибольшим. Максимальную величину $q_{тэо}/q_u$ принимают за показатель горючести (K), по которому определяют группу горючести материала.

Группа горючести	Показатели горючести
Негорючие	До 0,1
Трудногорючие	0,1–0,5
Горючие	Свыше 0,5

Пластмассы с показателем горючести 0,5–2,1 относятся к трудно воспламеняющимся.

Международная организация по стандартизации (ISO) рекомендует определять группу негорючих строительных материалов в трубчатой электропечи. Испытательная печь высотой 15 см имеет внутренний сквозной канал диаметром 75 мм, к нижнему концу которого присоединен конический стабилизатор длиной 50 см, имеющий диаметр нижнего входного отверстия 9 мм. Сверху к каналу печи присоединен вытяжной патрубок диаметром 75 мм и высотой 5 см. Печь установлена на подставке, расстояние между полом и нижним отверстием стабилизатора около 25 см. Электрические нагревательные элементы создают в середине канала печи зоны (высотой не менее 6 см) постоянной температуры 750 ± 10 °С (отклонение температуры по высоте зоны не превышает ± 10 °С).

Образец размером $39 \pm 1 \times 39 \pm 1 \times 50 \pm 3$ мм и объемом 80 ± 5 см³ укладывают на держателе, вводят в печь и выдерживают в течение 20 мин; каждые 10 с определяют температуру печи и образца, а также визуально регистрируют появление и продолжительность пламенного горения. Материал считают негорючим, если при испытаниях трех образцов температура печи или образца повысилась не более чем на 50 °С.

Следует отметить, что в целом отечественные стандартные методы оценки пожароопасности полимерных материалов, в особенности метод калориметрии и керамической трубы, дают гораздо более надежные результаты, чем аналогичные зарубежные. В настоящее время за рубежом намечается тенденция к трансформации существующих методов в направлении приближения к нашему методу калориметрии.

Для изучения процессов, протекающих при горении полимерных материалов, большое значение имеют концентрационные и температурные профили. Закономерности распределения температур в конденсированной фазе и вблизи поверхности исследуют, в основном, контактным методом при помощи термопар, в факеле пламени – оптическими методами и методом термопар. Основные преимущества термопарного метода заключаются в высокопрецизионной характеристике электрических измерений и возможности применения микротермопар с толщиной слоя до 5 мкм, что позволяет достичь высокой разрешающей способности и иметь минимальные аэродинамические возмущения фронта пламени.

Источниками ошибок термопарного метода являются потери тепла за счет теплопроводности и излучения, а также тепловая инертность термопар, так как вблизи поверхности горения имеются градиенты температур. Дополнительные искажения температурного профиля при горении термопластичных полимеров происходят вследствие образования на спае термопары при переходе в газовую фазу пленки расплава полимера. Потери тепла термопарами могут быть учтены введением соответствующих поправок или применением компенсационного метода. Тепловую инертность термопар учитывают перестройкой экспериментально полученных температур в газовой фазе по формуле

$$T_i = T_i' + Ur_o (T_{i+1}' - T_{i-1}') / (r\Delta x), \quad (2.84)$$

где T_i' , T_{i+1}' , T_{i-1}' – измеренная температура;

U – скорость горения;

r_o – постоянная времени термопары;

Δx – шаг счета по оси абсцисс.

Вместо непосредственного определения температуры поверхности горения термопластических полимеров термопарным методом возможно косвенное ее определение: кратковременное горение образца полимера, гашение азотом и графическая экстраполяция кривой охлаждения. Для измерения температур используют бесконтактный пирометр инфракрасного излучения.

Концентрации устойчивых соединений и радикалов в полимерных материалах измеряют обычно методом зондового отбора, за которым следует анализ газовой хроматографией, масс-спектроскопически

или спектроскопией. Спектроскопия является в настоящее время единственным методом, позволяющим изучать кинетику и механизм газофазных реакций, не нарушая и не прерывая их.

Определение дымообразования, токсичности продуктов пиролиза и горения ПСМ. Дымообразование является одним из процессов, обуславливающих возникновение жизнеопасных ситуаций во время пожара в зданиях и сооружениях. Дымообразующую способность ПСМ принято оценивать оптическими методами, используя дымовые камеры ХР-2 (ASTMД2813) и NBS, а также тоннельную печь ASTMЕ-84). Наибольшее распространение за рубежом получил оптический метод NBS и его LLL-модификация (Lowtence Livermore Lab). Эти методы позволяют испытывать материалы, подвергаемые радиационному нагреву или воздействию пламени.

Камера NBS представляет собой бокс объемом $0,51 \text{ м}^3$, в который на поверхность вертикально закрепленного материала подают тепловой поток мощностью 25 кВт/м^2 . Выделяющийся при пиролизе или горении дым ослабляет интенсивность светового потока, который попадает на фотоэлектрическую ячейку, соединенную через усилитель с самописцем, и регистрирует изменения потока во времени. Конструкция камеры NBS претерпела некоторые изменения, которые позволили расширить ее экспериментальные возможности: изучить влияние интенсивности воздушного потока на процесс дымообразования и наряду с оптической плотностью измерять изменение массы материала.

Отечественная установка состоит из аналитических весов, на одной из платформ которых установлена печь для сжигания образцов. Печь имеет дымовую трубу сечением $10 \times 20 \text{ см}$, крышку с проточным отверстием регулируемое шибером. Над дымовой трубой печи расположена вытяжная труба диаметром 22 см с зонтом на входном участке. Продукты горения удаляются центробежным вентилятором. На расстоянии $1,1 \text{ м}$ от входного участка вытяжной трубы, в центре ее, помещена пневмометрическая трубка для измерения скорости выходящих потоков.

Светопропускную способность потока дымовых газов измеряют в месте установки пневмометрической трубки оптической системой, состоящей из источника света (электрическая лампочка накаливания мощностью 10 Вт) и селенового элемента, помещенных в дюралевые патроны. Установка оборудована системой отбора газо-

вых проб, состоящей из заборной трубки, холодильника, осушителя, заполненного хлористым кальцием, и вакуумной камеры.

При испытании облицовочных и отделочных строительных материалов в камере $0,4 \times 0,2 \times 0,2$ м устанавливают три образца: один – у пола камеры, второй – у боковой стенки, третий – у потолка. Образцы материалов плотно крепят кронштейнами к стенкам камеры. Теплоизоляционные материалы укладывают штабелем по всей площади огневой камеры на $2/3$ ее высоты. Дымообразующую способность материалов обычно характеризуют оптической плотностью дыма (D) или коэффициентом дымообразования (КД).

Оптическую плотность дыма рассчитывают в соответствии с законом Ламберта-Бера по формуле

$$D = \lg G_0 / G = \sigma_u Z / 2,303 , \quad (2.85)$$

где G_0 – световой поток в чистой среде, %;

G – световой поток, прошедший через дым, %;

Z – база фотометра, м;

σ_u – интегральный коэффициент ослабления светового потока, M^{-1} ;

$$\sigma_u = (1 / L) \ln G_0 / G .$$

Следует отметить, что оптическая плотность дыма не отражает истинную дымообразующую способность материалов, так как этот показатель не учитывает размеров испытуемого образца и свойств самого материала. Более конкретными показателями дымообразующей способности материалов являются удельная ($D_{уд}$) и массовая (D_m) оптические плотности дыма:

$$D_{уд} = [V / (2,303 F_{об})] \sigma_u \cdot Z = [V / (F_{об} / Z)] \lg G_0 / G , \quad (2.86)$$

$$D_m = [V / (mZ)] \lg G_0 / G = D_{уд} (m / F_{об}) , \quad (2.87)$$

где V – объем дымовой камеры, m^3 ;

F – площадь поверхности образца, подвергаемая действию пламени, m^2 ;

m – потеря массы образца, %.

Преимущество D_m , по сравнению с $D_{уд}$, состоит в том, что массовая оптическая плотность дыма в меньшей степени зависит от толщины и

плотности материала, чем удельная оптическая плотность дыма. В зависимости от значения удельной оптической плотности дым может быть умеренно плотным ($D_{уд} < 50$), плотным ($D_{уд} = 100-300$) или очень плотным ($D_{уд} > 400$).

При испытании дымообразующей способности материалов по методу LLL предложено дополнительно определять новый показатель – индекс непрозрачности дыма

$$SOJ = (D_{уд, \max} / 2000 T_{16}) [1 / (t_{0,9} - t_{0,7}) + 1 / (t_{0,7} - t_{0,5}) + 1 / (t_{0,5} - t_{0,3}) + 1 / (t_{0,3} - t_{0,1})], \quad (2.88)$$

где $D_{уд, \max}$ – максимальное значение $D_{уд}$, полученное при испытании; T_{16} – время, мин, при котором $D_{уд} = 16$; $t_{0,9}$; $t_{0,7}$; $t_{0,5}$; $t_{0,3}$; $t_{0,1}$ – время достижения соответственно 90; 70; 50; 30 и 10 % удельной оптической плотности, мин.

Величина T_{16} выбрана в качестве контрольной, так как установлено, что в противогазе четко видно до $D_{уд} = 16$.

Обычно дымообразующую способность строительных материалов оценивают коэффициентом дымообразования и удельной скоростью дымообразования ($W_{д, уд}$):

$$K_d = W_{д, \max} / n = \sigma_{и \max} \cdot F_{тр} \cdot m \cdot W_{\max} / n, \quad (2.89)$$

где $F_{тр}$ – площадь поперечного сечения трубы, $м^2$;

m – коэффициент, зависящий от числа Рейнольдса (принимается по справочным данным);

$W_{д, \max}$ – максимальное значение скорости дымообразования $м^3/(м \cdot мин)$;

n – скорость выгорания материалов, соответствующая максимальной скорости дымообразования, $кг/мин$;

V_{\max} – максимальная скорость потока, $м/с$, определяется по формуле

$$V_{\max} = \sqrt{\Delta p^2 g / \gamma_t}, \quad (2.90)$$

где Δp – измеренный динамический напор с учетом коэффициента пневмометрической трубки, $кг/м^2$;

g – ускорение свободного падения, $м/с^2$;

γ_t – удельная масса продуктов горения при температуре газов в вытяжной трубе, $кг/м^3$.

Максимальную удельную скорость $\text{м}^3/(\text{н}\cdot\text{м}^2\cdot\text{мин})$ дымообразования определяют по формуле

$$W_{\text{д.уд}}^{\text{max}} = W_{\text{д}}^{\text{max}} / F_{\text{гор.}}, \quad (2.91)$$

где $F_{\text{гор.}}$ – площадь горения, м^2 .

При испытании облицовочных и отделочных материалов площадь горения представляет собой площадь поверхности трех образцов, а при испытании теплоизоляционных материалов – площадь пола камеры сгорания печи.

Кроме дыма, большую опасность при пожарах представляют токсичные продукты пиролиза и горения ПСМ. К сожалению, в настоящее время нет ни одной методики, которая могла бы достаточно полно охарактеризовать токсичность продуктов пиролиза сгорания полимерных материалов.

Пожарная безопасность зданий и сооружений в значительной мере определяется степенью их огнестойкости, которая зависит от горючести материалов и огнестойкости основных конструктивных элементов зданий, поэтому большое практическое значение имеет определение огнестойкости конструкций с применением исследуемых материалов. Для испытания огнестойкости строительных конструкций обычно используют специальные огневые камеры, в которых имеется аппаратура для создания стандартного температурного режима, измерения температуры и деформации, а также для закрепления и нагрузки опытных конструкций.

2.6. Микроскопический и электронно-микроскопический анализы

Микроскопический анализ применяют для прямого или косвенного исследования самых различных процессов. Наиболее часто его используют для изучения формы и размеров кристаллов; процесса роста кристаллов и их разрушения; идентификации минералов путем измерения их оптических констант; установления некоторых кристаллохимических особенностей строения кристаллов (габитуса, спайности, трещиноватости, зональности, наличия включений, пористости и т.д.); фазовых превращений в веществах; процессов

диффузии и т.д. При наличии возможности приготовления качественных микропрепаратов микроскопический анализ позволяет контролировать отдельные стадии любого процесса.

Технические возможности современной микроскопии значительно расширились в результате разработки методов, позволяющих проводить исследования при низких и высоких температурах, в ультрафиолетовом и инфракрасном свете, при воздействии ультразвука и т.д. Для проведения микроскопических исследований важнейшей подготовительной операцией является приготовление препаратов.

Измерительные препараты. Среднюю пробу материала массой до 100 г дробят в чугунной ступке до зерен размером 2–3 мм, после чего отбирают навеску около 0,5 г, которую тонко истирают в агатовой ступке (до частиц размером менее 75 мкм). В центр чистого предметного стекла помещают 10–20 мг порошка (на кончике ножа) и прикрывают его покровным стеклом площадью 0,3–1,0 см². Чтобы на покровном стекле не оставались отпечатки пальцев, необходимо держать его за уголки. Под покровное стекло вводят каплю иммерсионной жидкости, которая быстро растекается и равномерно смачивает порошок. Если наблюдается избыток жидкости вокруг покровного стекла, ее оттягивают фильтровальной бумагой. Для равномерного распределения порошка в жидкости покровное стекло осторожно перемещают на 1–2 мм в разных направлениях.

При изучении процесса гидратации вяжущих веществ препараты готовят аналогичным образом, только вместо иммерсионной жидкости используют дистиллированную воду. Для предохранения препарата от высыхания края покровного стекла покрывают расплавленной менделеевской замазкой, добиваясь плотного ее прилегания к предметному стеклу. В качестве замазки можно применять обычный пластилин, а также клей типа БФ, который наносят в 5–6 слоев. На предметное стекло наклеивают важную этикетку с номером препарата и датой его изготовления.

Прозрачные шлифы представляют собой тонкий слой материала (0,015–0,03 мм), вклеенный при помощи пихтового бальзама между предметным и покровным стеклами. Обдирку и шлифовку проб твердых тел производят на шлифовальном станке.

Следует иметь в виду, что даже при квалифицированном изготовлении шлифов возможны такие дефекты: неодинаковая толщина слоя материала (большая в центре и меньшая по краям), неровная поверхность шлифа – наличие царапин, борозд, а также остаточных зерен абразивных порошков.

Полированные шлифы представляют собой кусочек материала (2–30 мм), одна плоскость которого тщательно отполирована. Приготовленный шлиф промывают в нейтральной жидкости и подсушивают на воздухе. Он не должен содержать посторонних включений, следов керосина, его поверхность должна быть совершенно плоской и без наклона к краям.

Прозрачно-шлифованные шлифы. Выбранную плоскость кусочка материала обрабатывают по схеме приготовления полированного шлифа. Полученный шлиф приклеивают полированной поверхностью к предметному стеклу с помощью бальзама. Обратную сторону сошлифовывают по схеме прозрачного шлифа до толщины около 0,04 мм, т.е. несколько большей, чем обычно. Затем приклеивают по отшлифованной поверхности новое предметное стекло. Первое предметное стекло, закрывавшее полированную поверхность шлифа, снимают, растворяют бальзам в растворителе и протирают поверхность шлифа сукном.

Применение прозрачно-полированных шлифов позволяет один и тот же участок объекта просматривать и в проходящем, и в отраженном свете.

Микрофазы материала. Из относительно мягких материалов прозрачные пластинки для исследования под микроскопом в проникающем свете можно приготовить в виде срезов толщиной от 1 мкм и выше, получаемых на специальном приборе – микротоме. При помощи ультрамикротомы изготавливают срезы толщиной менее 1 мкм.

Мелкозернистые препараты (метод «чешуек»). Сухой мелкозернистый материал (глины, трепел и т.п.) шлифуется на стеклянных пластинках, смоченных амилацетатом. Затем зерна материала на стекле покрывают пироксилином, и препарат высушивается. Образовавшееся пленка удаляется с пластины и закрепляется в подходящей цементирующей среде, например, в канадском бальзаме. Этот метод позволяет наблюдать неагрегированные кристаллики глин.

Методы исследования препаратов

Определение линейных размеров. Размеры кристаллов, зерен, пор, трещин и т.п. определяют с помощью окуляр-микрометра. Он представляет собой стеклянную пластинку, на которой нанесена линейная шкала или сетка, вкладываемая в окуляр микроскопа.

Фотографирование микроструктуры препаратов ведут с помощью съемных микрофотонасадок с применением в качестве фотоматериала пластинки и пленки. Фотонасадка крепится специальным хомутом на окулярной трубе микроскопа, она имеет специальное диоптрийное устройство, позволяющее получать на фотопластинке (пленке) такое же резкое изображение, как и при визуальном наблюдении.

Исследование материалов в проходящем свете проводят на прозрачных шлифах и на порошках с иммерсионными жидкостями. Определяют форму кристаллических размеров, окраску кристаллов, плеохроизм, спайность, двойное лучепреломление, погасание, оптическое напряжение в кристаллах и т.д.

Исследование материалов в отраженном свете проводят на полированных или прозрачно-шлифованных шлифах. Если полированные шлифы хорошо приготовлены и протравлены, в отраженном свете можно распознавать минералы по окраске после травления. При исследованиях в отраженном свете можно полнее и с большей объективностью, чем в проходящем свете, изучить кристаллическую структуру материалов. Это обусловлено тем, что в полированных шлифах просматриваются разрезы кристаллов, располагающиеся лишь в одной плоскости, тогда как в проходящем свете изучается слой материала толщиной до 300 мкм, в котором кристаллы часто накладываются друг на друга, в связи с чем возникают ошибки в определении границ зерен.

В отраженном свете весьма отчетливо просматриваются плоскости двойникования, становятся контрастными края кристаллов и дефекты их поверхности, выявляется макроструктура зерен по фигурам травления. При применении косо́го освещения и проведении исследования в темном поле можно получить и некоторые дополнительные данные о строении отдельных кристаллов зерен. В отраженном свете более точны и количественные определения содержания отдельных фаз.

В полированных шлифах можно объективнее характеризовать пористость материала, поскольку при их изготовлении не наблюдается выкрашивания зерен, образования трещин и т.п., что происходит при изготовлении прозрачных шлифов. В полированных шлифах отчетливо наблюдаются поры размером около 0,005–0,008 мм и выше.

Полированные шлифы можно травить одним сильнодействующим травителем для выявления одной или двух интересующих фаз,

но применяется и последовательное травление несколькими травителями. Так, можно вначале протравить шлиф дистиллированной водой для выявления свободных СаО и MgO, затем воздействовать на него 10%-ным раствором NH₄Cl для выявления алита и белита и, наконец 10%-ным водным раствором KOH для выявления стекловидной фазы.

Изучение твердых тел методом реплик. Пластические реплики с твердых тел позволяют изучать состояние поверхности изделий. В качестве материала, пригодного для снятия реплик, применяют коллодий. Коллодиевые реплики получают простой заливкой изделия раствором этого вещества. Реплики легко снимаются с поверхности, не деформируясь. В случае пористых материалов реплики можно растворять в подходящих кислотах. Разрешение под микроскопом повышается с помощью «оттенения» реплики перед исследованием при помощи испарения металла в вакууме и нанесения его атомов под углом на поверхность реплики.

Ультразвуковой микроскоп. В нем в качестве излучения используются ультразвуковые волны. Это позволяет наблюдать мельчайшие предметы – неоднородности в любой упругой среде, проницаемой для ультразвуковых волн (прозрачной и непрозрачной для света). Разрешающая способность микроскопа определяется длиной волны ультразвука и равна 10–15 мкм. Принципиальная схема ультразвукового микроскопа (рис. 2.31).

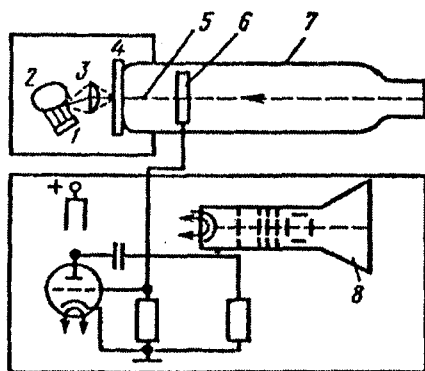


Рис. 2.31. Принципиальная схема получения видимого изображения в ультразвуковом микроскопе:

- 1 – кварцевая пластина; 2 – образец; 3 – собирательная линза;
- 4 – приемник; 5 – пучок лучей; 6 – анод; 7 – катодная трубка;
- 8 – модулирующее устройство катодной трубки

Узкий пучок ультразвуковых лучей, излучаемых пьезоэлектрической кварцевой пластиной, «освещает» рассматриваемый предмет. Отраженные от предмета ультразвуковые лучи попадают в акустическую собирательную линзу, в фокусе которой установлен приемник, представляющий собой пьезоэлектрическую (например, кварцевую) пластинку. Приемная пластинка является основанием (дном) катодной трубки. Узкий пучок катодных лучей внутри катодной трубки попадает на внутреннюю поверхность приемной пластинки и выбивает с ее поверхности вторичные электроны, собираемые на аноде.

Под действием зарядов, образованных на внутренней поверхности приемной пластинки в результате облучения ее ультразвуком, вторичная электронная эмиссия с поверхности пластинки будет претерпевать некоторые возмущения. Изменения вторичной эмиссии, сказывающиеся на величине тока анода, могут быть усилены с помощью специального усилителя и переданы на модулирующее устройство катодной трубки (передающей). Тогда интенсивность катодного луча в трубке будет меняться в соответствии с изменением вторичной эмиссии приемника. Если осуществить синхронное движение по строкам и кадрам катодных лучей, то на экране катодной трубки будет получаться видимое изображение распределения электрических зарядов на приемной пластине.

Пьезоэлектрические заряды выступают на поверхности кварцевой пластинки. Поэтому картина распределения их на поверхности кварцевой пластинки в точности соответствует ультразвуковому полю в фокальной плоскости линзы, действующему на кварцевую пластинку. Конфигурация ультразвукового поля за фокальной плоскостью соответствует изображению рассматриваемого предмета, то на экране трубки можно видеть непосредственно изображение предмета.

Ультразвуковое поле чрезвычайно чувствительно к мельчайшим неоднородностям в среде. Например, граница двух жидких фаз, отличающихся на незначительную величину по волновым сопротивлениям, дает уже заметное отклонение ультразвуковых волн и становится видимой на экране микроскопа.

Если в небольшой области жидкую среду нагреть на несколько градусов выше окружающей среды, то потоки, распределяющиеся от мест с большей температурой, будут также хорошо видны на экране. Очень хорошо видны на экране микроскопа пузырьки воздуха, каверны, поры, инородные включения в массу основного вещества.

Все эти факторы типичны для цементного камня и бетона, в силу чего метод ультразвуковой микроскопии находит широкое применение в исследовании вяжущих материалов.

Ультрамикроскоп используется для наблюдения весьма малых частиц, порядка 0,002 мкм. Особенность его – в наличии длиннофокусного объектива и в применении бокового освещения образца. Исследуемый образец в виде раствора или суспензии наливают в кювету, помещают на предметный столик микроскопа и освещают сбоку сильным источником света. Если в испытуемом растворе отсутствуют частички, то свет от источника света проходит горизонтально, минуя объектив микроскопа. Если же в растворе имеются какие-либо частички, то рассеянный частичками свет, попадая на объектив, образует в поле зрения микроскопа светлые пятнышки на темном фоне, позволяющие наблюдать положение и перемещение частиц, но не воспроизводящие их формы.

С помощью ультрамикроскопа можно исследовать процесс гидратации вяжущих материалов при большом водоцементном отношении (в суспензиях), процессы диффузии растворяющихся компонентов в водной среде, кристаллизацию насыщенных и перенасыщенных растворов.

Высокотемпературные микроскопы позволяют проводить исследования в проходящем и отраженном свете при температурах от 30 до 3000 °С. Нагревательная часть микроскопа состоит из печей камер с нихромовой (до 1000 °С) и платинородиевой (до 1600 °С) нагревательными спиралями, более высокие температуры достигаются в вакуумных печах с графитовыми, вольфрамовыми и молибденовыми нагревателями. В микроскопах используются длиннофокусные объективы или осуществляется специальная тепловая защита (промежуточная линза) короткофокусных объективов. Исследования можно проводить в любой газовой среде.

Низкотемпературный микроскоп. Он имеет устройство для глубокого охлаждения образца. Конструкция охлаждающих камер и способ охлаждения образца в них изменяются в зависимости от целей исследования, чем и объясняется их разнообразие. Для достижения определенных низких температур в качестве охлаждающих сред обычно применяют сжиженные газы: до –81,5 °С фреон 13; до –151,9 °С криптон; до –185,7 °С аргон; до –192,2 °С – воздух; до –195,5 °С – азот. Наиболее удобным и безопасным является применение жидкого азота.

Электронно-микроскопический метод анализа. Устройство электронных микроскопов в принципе не отличается от устройства

оптического – основными их составляющими как и в оптическом являются осветительная система и объективная линза. В осветительную систему входят источник света (для электронного микроскопа – источник электронов) и система конденсорных линз. В оптическом микроскопе источником света обычно является лампочка накаливания; в электронном микроскопе источником электронов служит обычно вольфрамовая нить, испускающая электроны при нагревании.

В оптическом микроскопе пучок света формируется при помощи стеклянных линз; в электронном микроскопе пучок электронов управляется при помощи электромагнитных полей, возникающих при пропускании тока через определенным образом намотанные проводники; электромагнитное поле конденсируется в сердечниках, изготовленных из специальных металлических сплавов.

Существуют три основных типа электронных микроскопов:

- 1 – просвечивающие электронные микроскопы (ПЭМ);
- 2 – отражательные электронные микроскопы, они называются растровыми, или сканирующими, электронными микроскопами (РЭМ);
- 3 – растровые электронные микроскопы с микроанализатором (РЭММА), позволяющие проводить локальный рентгеновский анализ микровключений в исследуемом образце на всех элементах таблицы Менделеева, исключая легкие элементы и газы.

Чтобы получить пучок электронов, летящих в нужном направлении, к источнику электронов (катоде) и противоположному электроду – аноду прикладывается ускоряющее напряжение; величина ускоряющего напряжения для ПЭМ составляет обычно 50–100 кВ, для РЭМ и РЭММА 15–30 кВ.

Основной характеристикой качества электронного микроскопа является его разрешающая способность, т.е. минимальное расстояние между двумя точками, при котором они еще не сливаются в одну. Разрешение электронного микроскопов дается формулой Рэлея

$$R = 0,61 \frac{\lambda}{\alpha}, \quad (2.92)$$

где R – размер разрешаемых деталей;

λ – длина волны электронов;

α – эффективная диафрагма объективной линзы (угол рассеяния электронов, проходящих сквозь объективную линзу).

Длина волны электронов в микроскопе определяется ускоряющим напряжением и определяется по формуле

$$\lambda = \frac{0,5}{\sqrt{E}}, \quad (2.93)$$

где E – ускоряющее напряжение в электронном микроскопе.

В современных просвечивающих электронных микроскопах ускоряющее напряжение 100 кВ, что соответствует длине волны электронов порядка 3–4 мн, разрешающая способность достигает 3–5 Å.

Просвечивающий электронный микроскоп. Основной его деталью (рис. 2.32) является электронная пушка 1, которая дает пучок электронов нужной энергии. Электронный пучок проходит через отверстие в аноде 2 и фокусируется при помощи конденсорной линзы 3; иногда конструкция микроскопа предусматривает систему конденсорных линз (две или три). После фокусировки пучок имеет диаметр от 0,1 мкм до десятков микрометров, позволяя освещать значительные области исследуемого объекта. Осветительная система хорошего качества дает пучок высокой яркости. Изменение силы тока в конденсорной линзе позволяет изменять диаметр пучка в зависимости от необходимости; при малых увеличениях нужен более широкий пучок, освещающий большую площадь объекта, при больших – более тонкий.

Сфокусированный пучок электронов попадает на исследуемый образец, который крепится на специальном держателе, который ставится на объектный столик и обеспечивает передвижение образца относительно пучка электронов, что позволяет изучать его различные области.

Образец на объектном столике находится в фокусе объективной линзы, что обеспечивает получение первого промежуточного изображения в плоскости 7 перед промежуточной линзой 8 и в ее фокусе. Промежуточное изображение увеличивается промежуточной и проекционной линзами 8, 10 и проектируется на экран 11 с различной степенью увеличения, которое определяется величиной тока в этих линзах. Обычно в практике электронной микроскопии сила тока в проекционной линзе задается постоянной, а сила тока в промежуточной линзе варьируется, задавая нужное увеличение.

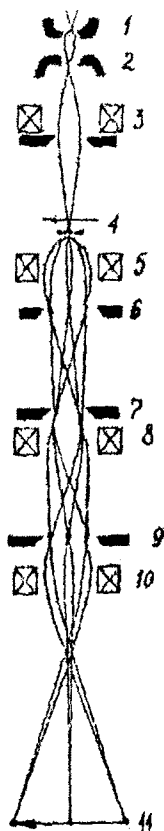


Рис. 2.32. Принципиальная схема просвечивающего электронного микроскопа (ПЭМ):

- 1 – электронная пушка;
- 2 – анод;
- 3 – конденсорная линза и конденсорная диафрагма;
- 4 – исследуемый образец;
- 5 – объективная линза;
- 6 – фокальная плоскость объективной линзы (здесь располагается опертурная диафрагма);
- 7 – плоскость первого промежуточного изображения исследуемого объекта;
- 8 – промежуточная линза;
- 9 – плоскость второго промежуточного изображения;
- 10 – проекционная линза;
- 11 – экран для наблюдения (плоскость окончательного изображения)

Для улучшения качества изображения на пути электронного пучка устанавливают подвижные системы диафрагм. Две из них показаны на схеме рис. 2.32 – конденсорная диафрагма 3 служит для изменения интенсивности пучка электронов, а апертурная диафрагма 6 служит для отбора электронов, прошедших через исследуемый объект, а также для увеличения глубины резкости изображения. Экраном для наблюдения полученного изображения служит металлическая пластинка, покрытая люминесцирующим составом, чувствительным к электронам. Под экраном имеется кассета с фотографическими пластинками или пленкой, на которых можно зафиксировать нужную картину, полученную при исследовании в микроскопе.

Вся система микроскопа находится в вакууме, величина которого порядка 10^{-3} Па. Общее увеличение, даваемое электронным микроскопом, равно произведению увеличений линз, входящих в состав микроскопа. Современные просвечивающие электронные микроскопы (серийные) позволяют получать увеличение порядка 500 000–600 000 крат.

Для нормальной работы всех составляющих микроскопа они должны быть съюстированы. Юстировка деталей микроскопа заключается в совмещении их оптических осей. Качество юстировки определяет качество получаемого изображения. Юстировку прибора производят перед работой, а также по мере необходимости во время просмотра исследуемых объектов.

При исследовании в просвечиваемом электронном микроскопе препараты должны быть прозрачны для электронов, при этом поглощение электронов должно быть очень незначительным, поскольку это может вызвать разрушение препарата.

Формирование изображения исследуемого образца в электронном микроскопе происходит в результате рассеяния электронов на атомах веществ. Угол, на который отклоняются электроны, изменяется в зависимости от плотности и толщины препарата. Тонкие участки препарата меньше рассеивают электроны, поэтому проходящий через них плотный пучок электронов вызывает более интенсивное свечение экрана на соответствующем участке. Толстые, плотные участки препарата рассеивают значительную часть проходящих через них электронов на большие углы, они отсекаются диафрагмой объективной линзы и не попадают на экран, поэтому на экране эти участки видны как более темные.

Методы исследования в просвечивающем электронном микроскопе разделяют на прямые и косвенные. *Прямыми методами* исследуются образцы, через которые может пройти электронный луч, т.е. прозрачные для электронов. Толщина таких образцов примерно 100–200 Å. При прямом методе можно исследовать форму и размеры частиц, особенности их строения, включения в них, изменения их в процессе химических реакций, фазовые превращения, характер дефектов в кристаллах и т.д.

Если возникает потребность исследования образца, непрозрачного для электронов, т.е. массивного (например, структуру материала – бетона, гранита, керамзита и т.п.), пользуются косвенными методами исследования. В микроскопе просматривается не сам объект,

а слепок с него, копия. Такой слепок называется репликой. При использовании метода реплик разрешающая способность прибора несколько ухудшается. В настоящее время для изготовления реплик широко используется нанесение угольной пленки – угольная реплика прозрачна для электронов, не боится кислот, имеет достаточную прочность, позволяющую довольно свободно манипулировать ею. Реплики можно получать, используя некоторые металлы, кварц или другие материалы. Для образцов, у которых отделение реплики затруднено или невозможно, используют метод двухступенчатых реплик. Он заключается в получении отпечатка с образца при помощи органических веществ (лаки, пластмассы и т.д.). Такой отпечаток легко отделяется от образца, затем на него наносят угольную пленку, которую исследуют в электронном микроскопе после растворения первого отпечатка. Реплики, полученные непосредственно с образца, называются одноступенчатыми. Двухступенчатые реплики имеют худшую разрешающую способность по сравнению с одноступенчатыми.

Для нанесения на образец угольной пленки используется вакуумный пост. Принципиальная схема его приведена на рис 2.33. Исследуемый образец помещается под колокол вакуумной установки, где имеется специально смонтированный испаритель из вольфрамовой проволоки или держатель угольных стержней. Препарат помещается на расстоянии 6–12 см от испарителя, при этом угол, под которым напыляемый материал попадает на образец, должен быть острым (порядка 30°). При таких условиях впадинки

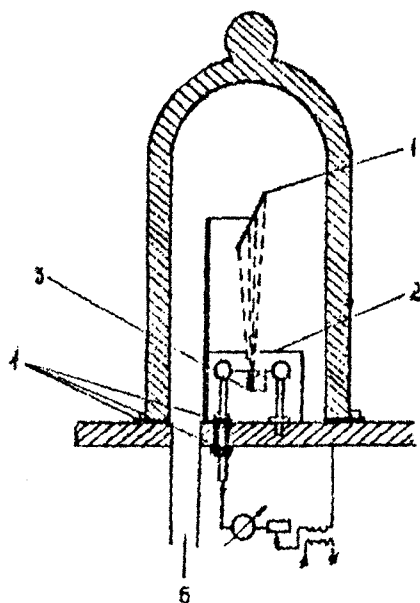


Рис. 2.33. Схема вакуумного поста для напыления образцов:
 1 – объект для напыления; 2 – диафрагма;
 3 – напыляемый материал (в данном случае – металл);
 4 – резиновые кольца для обеспечения вакуума;
 5 – соединение с вакуумным насосом

и выпуклости на поверхности образца напыляются пленкой различной толщины. Схема получения реплики при использовании угольных стержней приведены на рис. 2.35. На рисунке видно, что выступы, обращенные к источнику напыления, напыляются более толстым слоем.

Процесс подготовки образца к напылению

1. Подготовка угольных стержней к работе, заточка их (рис. 2.34).
2. Получение свежего скола с исследуемого образца. Делается для того, чтобы поверхность объекта не была загрязнена посторонним веществом (пылинки и др.), а также сорбированными на поверхности газами и парами.
3. Откачка вакуумного поста до нужного вакуума (порядка 10^4 тор).
4. Разогрев угольных электродов перед напылением. Для чего на электроды сначала подается небольшой силы ток (такой величины, чтобы электроды светились красным светом).
5. Когда электроды разогреты до красного свечения, подается ток, обеспечивающий горение вольтовой дуги между угольными электродами (порядка 10 А).

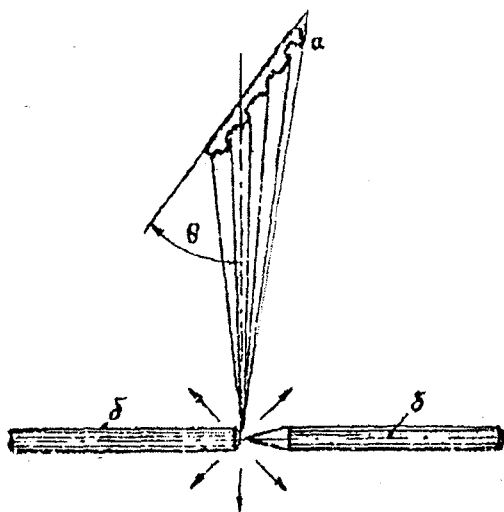


Рис. 2.34. Схема получения самооттененной угольной реплики: а – образец для напыления; б – угольные стержни; в – угол оттенения

6. Напуск воздуха под колпак вакуумного поста, после чего можно вынуть образец из-под колпака для дальнейшей работы.

7. Подготовка реплики к электроно-микроскопическому исследованию.

8. Отделение ее от образца.

Существуют два способа отделения реплики от исследуемого образца – химический и механический. *Химический способ* заключается в растворении образца в какой-либо кислоте, при этом реплика отделяется от образца, всплывает на поверхность раствора кислоты. После чего ее вылавливают из кислоты петелькой (обычно из платины), помещают в дистиллированную воду, промывают, затем вылавливают на сеточку и помещают в электронный микроскоп для просмотра. *Схема механического отделения реплики от образца* приведена на рис. 2.35.

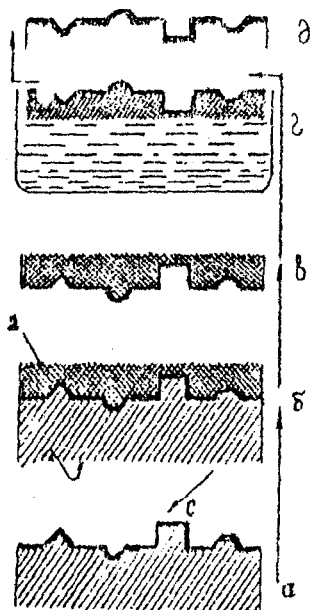


Рис. 2.35. Схема получения угольной реплики при механическом отделении ее от образца:

- а – нанесение угольной реплики на образец 1 (с направлением угольного пучка); б – нанесение желатины 2 на образец с угольной пленкой; в – отделение угольной пленки от образца; г – растворение желатины в горячей воде; д – готовая угольная реплика

Порядок работы при отделении реплики от образца при помощи желатины:

1. Разогретая 30–40%-ная желатина наливается на образец с угольной пленкой тонким слоем (2–3 мм) и оставляется для высыхания.

2. После высыхания слой желатины снимается и отделяется от образца вместе с репликой.

3. Желатина с отделившейся репликой помещается в бюкс с теплой водой. При этом реплика должна находиться сверху, а желатина обращена к воде. Медленно подогревая воду в бюксе, добиваемся полного растворения желатины, наблюдая за процедурой растворения в оптический микроскоп.

4. Отделившаяся от желатины угольная пленка петелькой вылавливается из бюкса и переносится в бюкс с дистиллированной водой. Здесь она промывается в течение 15–30 мин.

5. Промытая реплика готова к просмотру в электронном микроскопе. Для помещения ее в микроскоп реплика вылавливается на предметную сеточку, помещается в объектный патрон, после чего помещается в микроскоп и просматривается.

Построение градуировочного графика просвечивающего электронного микроскопа. Чтобы определить размеры тех объектов, которые исследуются в электронном микроскопе, необходимо предварительно его отградуировать. Для этого необходимо иметь тест-объект с заранее известными размерными объектами. В случае просвечивающего электронного микроскопа таким тест-объектом служит дифракционная решетка с определенным количеством линий, нанесенных на равных расстояниях друг от друга. Дифракционные решетки, используемые в качестве тест-объектов, изготовлены из стекла, чтобы можно было использовать ее как тест-объект для градуировки увеличений электронного микроскопа, с дифракционной решетки получают реплику, при помощи которой и производится градуировка прибора.

Порядок операций при градуировке микроскопа.

1. Поместив реплику с дифракционной решетки в микроскоп, получают изображение ее с минимальным возможным увеличением: для этого задают минимально возможный ток промежуточной линзы. После фотографирования решетки ток увеличивают, снова производят съемку, повторяя данные операции до тех пор, пока не будут достигнуто максимальное значение тока промежуточной линзы.

2. Получив изображения дифракционной решетки при различных значениях тока промежуточной линзы, проводят расчет увеличений прибора для каждого значения тока. Обычно дифракционная решетка имеет 1200 линий в 1 мм. Расстояние между линиями решетки определяют по формуле

$$A = \frac{1}{1200} \text{ мм.}$$

Измерив расстояние между линиями решетки на изображении ее, полученном в электронном микроскопе В, можно определить, что увеличение микроскопа будет

$$S = \frac{B}{A}.$$

3. Произведя необходимые измерения, строим градуировочный график, откладывая по оси абсцисс значения тока промежуточной линзы, а по оси ординат – значения соответствующих увеличений прибора.

Определение размера частиц по электронно-микроскопическому снимку. Построив градуировочный график микроскопа, проведем определение размеров частиц на электронно-микроскопическом снимке.

Порядок проведения работы следующий:

1. Измерить штангенциркулем (или линейкой) длину и поперечник частиц на электронно-микроскопическом снимке.
2. Разделить полученные цифры на увеличение микроскопа, при котором получен снимок.
3. Перевести полученные величины в микрометры, учитывая, что $1 \text{ мкм} = 10^{-6} \text{ м}$.
4. Указать минимальные, максимальные размеры частиц, а также исследуемых частиц.

Меры безопасности при работе на электронном микроскопе

1. При работе с микроскопом нужно помнить, что применяемые в микроскопе напряжения являются опасными для жизни. Персонал, обслуживающий микроскоп, должен быть обучен правилам технической эксплуатации и безопасности обслуживания электроустановок с напряжением свыше 1000 В.

2. Эксплуатацию и другие работы следует производить только по руководству инженера, умеющего делать наладку микроскопа в целом.

3. Работать на микроскопе со снятыми или неисправными блоками запрещается.

4. Электронный микроскоп является источником ионизирующего излучения. При дозе излучения, превышающей санитарную норму, работать на приборе запрещается.

5. Продолжительность рабочего времени при работе на приборе не должна превышать санитарную норму.

2.7. Методы определения реологических свойств

Большинство строительных материалов в процессе изготовления проходит стадию пастообразного (тестообразного) или, точнее, пластично-вязкого состояния с постепенным переходом в процессе твердения и набора конечной прочности в жестко-вязкое тело.

Цементное и гипсовое тесто, свежизготовленные растворные и бетонные смеси, газобетонные массы, глиняное тесто в производстве керамических изделий, «шлам», в цементном производстве, масляная или иная краска, битумная эмульсия, дегтевая мастика, клееканифольная пена, составы для грунтовок и шпаклевок в отделочных работах, различные композиции для изготовления пластмассовых изделий – эти и многие другие материалы относятся к пластично-вязким телам, занимающим по своим физическим свойствам промежуточное положение между жидкими и твердыми телами. Например, глиняное, известковое или иное тесто можно разрезать ножом, чего нельзя сделать с жидкостью, но вместе с тем это же тесто принимает форму сосуда, в который оно помещено, т.е. ведет себя как жидкость.

Подобные пластично-вязкие тела обладают способностью к образованию сплошной структуры и в зависимости от степени развития и прочности структурной сетки приближаются по своим физическим свойствам то к жидкости, то к твердому телу. В практике такие свойства материалов обозначают как пластичность, удобообрабатываемость, вязкость, нерасслаиваемость, подвижность и удобоукладываемость.

* Реология (от греч. rheos – течение, поток и logos – слово, учение) – наука о деформациях текучести вещества.

Пластично-вязкие свойства для вышеперечисленных материалов очень важны. При хорошей пластичности массы ускоряются и удешевляются операции смешивания и формования. Вместе с тем повышается однородность готовых изделий, что благоприятно сказывается на их физических, механических свойствах и химической стойкости.

Пластичность. Из числа пластично-вязких свойств тестообразной массы строительного материала особое значение в практике имеет пластичность, т.е. способность материала деформироваться без разрыва сплошности под влиянием внешнего механического воздействия и сохранять полученную форму, когда действие внешней силы прекращено. Общие причины, обуславливающие пластичность, например, глиняного, цементного или иного вяжущего теста, тесно связаны с механическими свойствами тонких слоев воды, находящихся между твердыми дисперсными частицами.

Тонкие слои воды, прилегающие к поверхности твердого тела или заключенные между двумя тонкими поверхностями, отличаются от состояния воды «в массе». Тончайший слой воды, прилегающий к твердому телу, неподвижен, обладает упругостью формы и по некоторым свойствам приближается к твердому телу. Такие пленки могут обладать достаточной прочностью, чтобы противостоять давлению или срезающему усилию в несколько граммов на 1 см^2 .

Основной причиной образования тонких слоев воды, обладающих свойствами полутвердого тела, служат силы молекулярного притяжения к поверхности твердых частиц. Под влиянием этих сил молекулы воды закономерно ориентируются, образуя цепи в несколько тысяч молекул, направленные по толщине пленки. Такую воду условно будем называть связанной. Действия поверхностных сил распространяется на расстояние примерно до $50\,000\text{--}70\,000 \text{ \AA}$, постепенно ослабевая. Таким образом, толщина слоя связанной воды выражается десятными долями микрона. Но если в воде имеются мельчайшие пылинки и другие загрязнения, они создают свои очаги воздействия на прилежащий слой жидкости. Поэтому практически слои связанной воды могут иметь значительно большую толщину.

Наряду с влиянием твердой поверхности на ориентацию молекул жидкости причиной появления у воды свойств полутвердого тела служит ее скрытокристаллическая структура.

По теории английских ученых **Бернала** и **Фаулера** (на основании рентгеновских исследований) вода имеет скрытокристаллическую

структуру. Дифракционная картина рентгеновских лучей показывает, что молекулы воды стремятся к тетраэдрическому расположению. По аналогии со строением минерала «тридимит» эта структура воды называется тридимитной.

Таким образом, в вяжущем тесте каждая частица цемента, извести, гипса или глины является центром гидросферы, образованным тонким слоем воды, находящейся в состоянии, промежуточном между собственно жидким и собственно твердым. Такая полутвердая (связанная) вода замерзает при температурах значительно ниже 0 °С, она не является растворителем, трудно испаряется, обладает большей плотностью и очень трудно отпрессовывается благодаря наличию сил притяжения к твердой поверхности, измеряемых тысячами атмосфер.

Полутвердые водные оболочки выполняют двойную функцию: служат как бы связующим веществом и вместе с тем – смазкой. Эти оболочки придают суспензии устойчивость, т.е. данная паста способна в определенной мере сопротивляться деформациям, не нарушая своей сплошности и не утрачивая формы. Одновременно полутвердые оболочки обладают и смазочными свойствами, облегчая скольжение твердых частиц.

Следовательно, основной и важнейшей причиной, от которой зависит и которой обуславливается способность вяжущих материалов образовывать с водой пластичное тесто, надо считать наличие промежуточной (между твердыми частицами и водой) фазы, составленной полутвердыми водными оболочками.

Изыскание новых и совершенствование старых способов, позволяющих управлять пластично-вязкими свойствами, т.е. изменять их в нужном направлении, является одной из наиболее актуальных задач физико-химии и технологии строительных материалов.

Большое значение имеет получение высокой пластичности без увеличения водосодержания смесей. Это достигается, в частности, с помощью соответственно подобранных поверхностно-активных веществ (органические пластификаторы), интенсивных вибрационных воздействий, изменения температуры и других факторов.

Знание кинетики нарастания структурно-механических свойств строительных материалов в процессе их твердения и возможность управления этим процессом позволяет выбирать оптимальные режимы твердения, уменьшать деструктивные процессы и деформации, получать заданную структуру изделий.

Структурно-механические свойства дисперсных систем зависят от химической природы веществ, входящих в данную систему, степени

развития структуры, концентрации системы, прежде всего, водотвердого отношения, от взаимодействия диспергированного вещества с дисперсионной средой, от температуры смеси и др. В производстве строительных материалов часто встречаются такие системы, в которых непрерывно во времени происходит взаимодействие компонентов, протекающих иногда быстро (гипсовое тесто), иногда относительно медленно (цементное тесто). Нередко встречаются и такие системы, концентрация которых непрерывно меняется (глиняное тесто в процессе сушки). Это осложняет изучение структурно-механических свойств дисперсных систем и должно быть принято во внимание при проведении опытов.

Для оценки структурно-механических свойств строительных материалов в период нахождения их в тестообразном состоянии существует определенные характеристики. Реологические свойства пластично-вязкого тела могут быть охарактеризованы двумя критериями: коэффициентом структурной вязкости и предельным напряжением сдвига. Механическая модель-аналогия пластично-вязкого тела приведена на рис. 2.36.

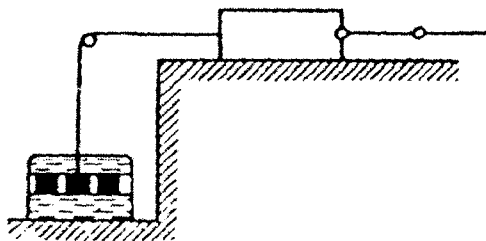


Рис. 2.36. Механическая модель-аналогия пластично-вязкого тела

Сила трения между массой и столом характеризует предел текучести (предельное напряжение сдвига), а просверленный поршень,двигающийся в вязкой жидкости, отображает вязкое сопротивление сдвигу (структурную вязкость).

Для приближенной оценки структурно-механических свойств вяжущего теста, растворных и бетонных смесей с давних пор служат различные методы и приборы, известные при обычных испытаниях строительных материалов:

а) методы определения величины расплыва массы, которой придана правильная геометрическая форма или способы измерения времени, необходимого для того, чтобы данная масса заняла определенный объем под воздействием внешних механических сил;

б) методы определения скорости истечения исследуемой массы;

в) методы и приборы, основанные на проникновении в исследуемый тестообразный материал наконечника правильной геометрической формы: игла, пестик при испытании цементов, конус Стройцила для растворов, пенетромтр для битумов, консистомтр для теплоизоляционных мастик, приборы, основанные на сдвиге – вискозимтр НИИЖБ.

Все эти методы, широко применяемые в заводских условиях, позволяют лишь относительно оценивать структурно-механические свойства пластично-вязких систем.

Для определения реальных физических характеристик, необходимых как для практических целей, так и для научных исследований, применяют приборы, которые по принципу действия можно разделить на четыре класса:

1) капиллярные вискозимтры, основанные на истечении массы (зачастую под определенным давлением) через капилляр заданного диаметра (автоматический капиллярный вискозимтр АКВ-3, вискозимтр-воронка ВР-3 и т.д.

2) приборы, работающие на принципе падающего или всплывающего шарика: при этом замеряется скорость движения шарика в данной среде (приборы системы Десова);

3) приборы основанные на проникновении в массу конуса с определенным углом при вершине, на выдергивании рифленых пластинок и цилиндров (например, конические пластомтры П.А. Ребиндера, МГУ, КПЗ, приборы Толстого и Симоняна);

4) ротационные вискозимтры, основанные на вращении коаксиальных цилиндров под действием определенной нагрузки (вискозимтры РВ-4, РВ-8 и др.).

Применение этих приборов позволяет определить указанные выше структурно-механические характеристики строительных материалов в пластично-вязком состоянии, а также рассчитать и оценить их текучесть $\left(\frac{1}{\eta}\right)$, подвижность $\left(\frac{1}{\eta^*}\right)$, пластичность $\left(\frac{P_k}{\eta}\right)$ и

другие технологические характеристики,

где η^* – структурная вязкость;
 η – пластическая вязкость;
 P_k – предел текучести.

Капиллярные вискозимтры подразделяют на вискозимтры свободного и принудительного истечения исследуемой системы. К вискозимтрам с принудительным истечением относится автоматический капиллярный вискозимтр АКВ-3 (рис. 2.37). На этом приборе можно

определять предельное напряжение сдвига и пластическую вязкость различных систем. Прибор состоит из камеры 1, заполняемой исследуемой массой, и заканчивающейся спиральным капилляром 2. В камеру входит шток 3, проталкивающий массу через капилляр; шток движется вниз под действием пружины 4. Перед испытанием пружина сжимается винтом 5, который перемещается по вертикальной оси посредством вращения втулки 6 с ручкой 7. В шток 3 вставляется держатель карандаша 8, который производит запись движения штока на барабане 9. Барабан приводится в движение от синхронного моторчика 10.

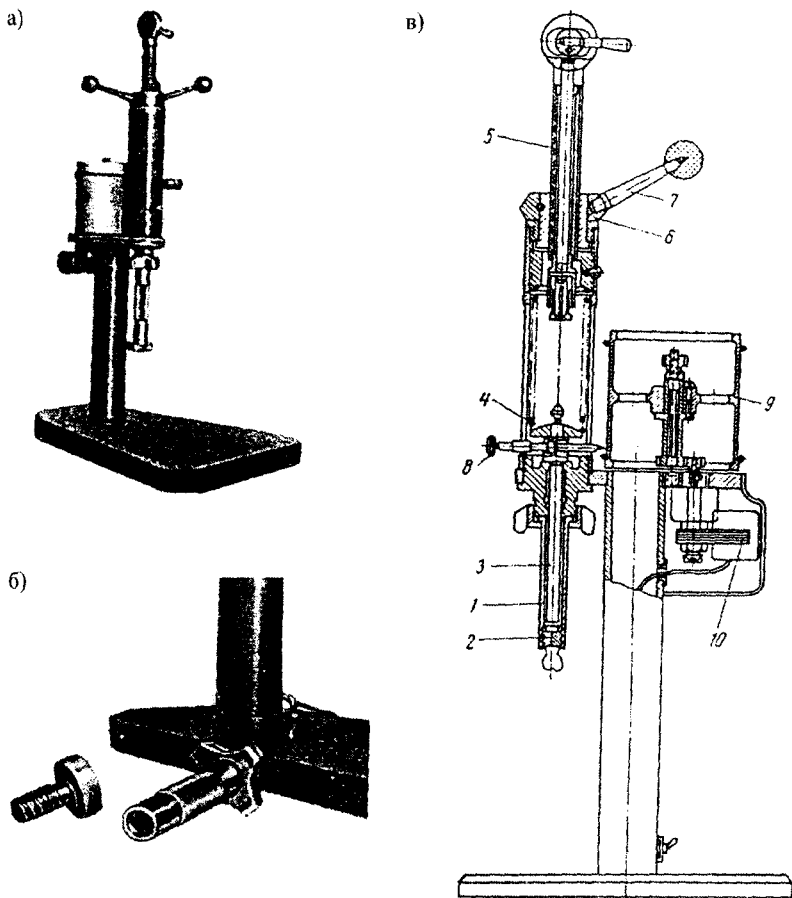


Рис. 2.37. Общий вид капиллярного вискозиметра АКВ-3(а), вид камеры и спирального капилляра (б) и схема прибора (в)

При измерениях на бумаге, укрепленной на барабане, получают характерные кривые, обсчет которых позволяет определить пластично-вязкие характеристики исследуемой системы. В простейшем случае, приняв из исследуемых систем и соответствующую ей кривую за стандарт, можно подобрать необходимые пластично-вязкие характеристики без дополнительных расчетов сравнением получаемых кривых истечения.

На рис. 2.38 приведены кривые истечения гипсовых смесей: кривая 1 соответствует нормальному водогипсовому отношению, 2 – повышенному, 3 – пониженному. Для цементных и подобных систем могут применяться капиллярные вискозиметры свободного истечения упрощенной конструкции. Такой прибор представляет собой металлический цилиндр с ввинчивающимися у основания сменными капиллярами различных диаметров. К достоинствам прибора кроме предельной простоты конструкции относится возможность крепления на виброплощадке, что переводит их в разряд вибровискозиметров.

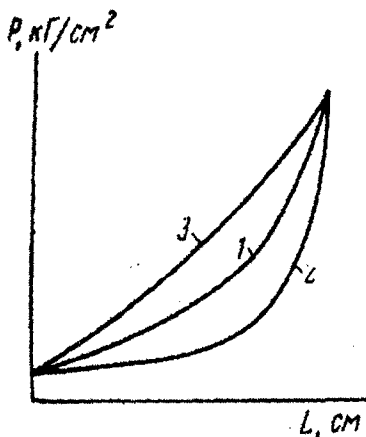


Рис. 2.38. Кривые истечения гипсового теста через капилляр вискозиметра АКВ-3

Вибровискозиметр, используемый в МИСИ им. Куйбышева, выполнен в двух вариантах (рис. 2.39). Сущность первого (а) — истечение раствора из цилиндра по капилляру, второго (б) — поступление раствора по капилляру из общей массы при погружении прибора во вспучивающуюся ячеистую смесь.

Первый вариант упрощенного вискозиметра позволяет определять влияние амплитуды вибрации и водотвердого отношения на степень разжижения растворов, помещенных в цилиндр.

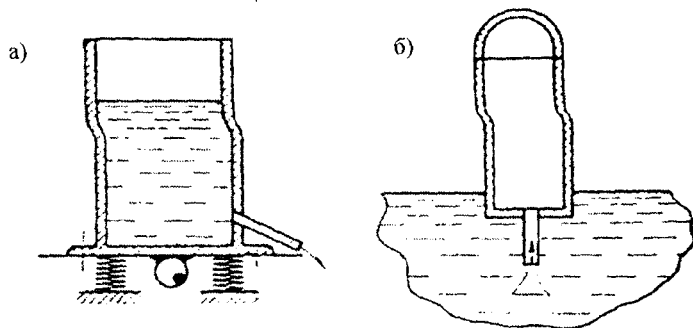


Рис. 2.39. Капиллярный вискозиметр системы МИСИ

Второй вариант вискозиметра применяют для определения относительной степени разжижения растворов в различных точках вибрируемой формы, что необходимо при изготовлении крупноразмерных изделий. Прибор позволяет с достаточной точностью судить об изменении пластично-вязких свойств раствора в процессе вибрирования по высоте формы, что особенно важно при вертикальном формовании изделий.

В приборе применяется набор сменных капилляров разных диаметров: 6, 4, 3 и 2 мм. Длина капилляров принимается такой, чтобы обеспечить ламинарный характер истечения раствора (во всех случаях $l/d > 12$).

Измерения с помощью вискозиметра. В цилиндр после 3-минутного перемешивания загружается раствор на высоту 12 см. Через 60 с после заливки включается виброплощадка (рис. 2.40). Длительность вибрирования принимается равной 10 с. Раствор через капилляр вливается в градуированный стеклянный цилиндр, при этом измеряется скорость истечений раствора в см^3 .

Получаемые при помощи такого прибора результаты выражаются в относительных единицах, однако прибор может быть протарирован, например, при помощи АКВ-3. Измерения на упрощенном капиллярном вискозиметре просты, удобны и не требуют высокой квалификации исследователя.

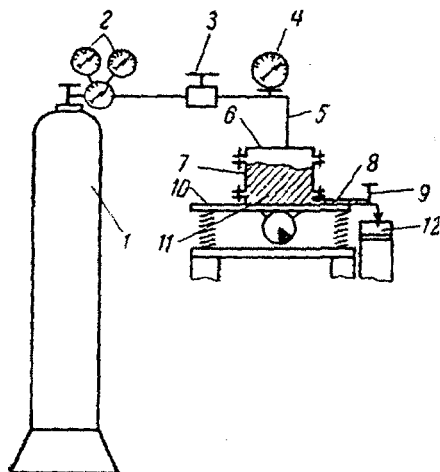


Рис. 2.40. Принципиальная схема вибровискозиметра:

- 1 – баллон со сжатым азотом; 2 – редуктор с манометром (150–250 атм);
 3 – редуктор для регулирования давления в системе; 4 – образцовый манометр;
 5 – высоконапорный резиновый шланг; 6 – крышка; 7 – корпус;
 8 – регулируемая плоская щель; 9 – затвор щели; 10 – вибрационная площадка;
 11 – цементный клей; 12 – приемный сосуд

Капилляр в вискозиметре может быть заменен рифленой щелью. Такой вибровискозиметр широко использовался **Н.Б. Урьевым** и **Н.В. Михайловым** для исследования цементно-водных суспензий. Он представляет собой сосуд со съёмной герметически завинчивающейся крышкой и щелевым выпускным отверстием с регулируемой шириной щели. Стенки щели также могут быть выполнены с рифлением для устранения эффекта пристенного скольжения.

В выходной части щели вискозиметр имеет затвор для закрывания щели в процессе загрузки. Изменение градиента скорости и напряжения сдвига осуществляется изменением давления сжатого азота или воздуха, выдавливающего массу через щель при вибрации.

Вискозиметры с всплывающим, или падающим, шариком. Для определения пластично-вязких характеристик различных цементных систем получил распространение вибровискозиметр системы **А.Е. Десова**. Прибор предназначен для определения структурной вязкости различных тонкодисперсных систем и смесей с мелким наполнителем при различной интенсивности вибрационных воздействий.

Вискозиметр работает на принципе измерения скорости передвижения всплывающего пустотелого шарика. Для фиксации времени его прохождения на известном участке трубки используется электрический контур. Для удержания шарика до начала измерений в нижнем фиксированном положении снизу трубки крепится электромагнит.

Вибровискозиметр состоит из двух бакелитовых трубок, одна из них заполняется контрольной жидкостью (глицерином или касторовым маслом), другая – растворной или бетонной смесью. Структурная вязкость исследуемой системы рассчитывается по формуле

$$\eta = k (\gamma_1 - \gamma_2) t, \quad (2.94)$$

где η – структурная вязкость исследуемой системы, м^3 ;

k – константа прибора, устанавливаемая градуированием по калибровочной жидкости;

γ_1 и γ_2 – плотности исследуемой системы и шарика;

t – время всплывания шарика.

Применяется также радиометрическая схема определения скорости падения шарика (рис. 2.41).

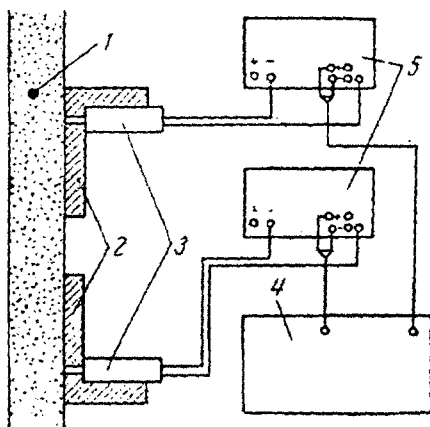


Рис. 2.41. Схема установки для определения вязкости растворов радиометрическими измерениями:

- 1 – шарик с изотопом; 2 – коллиматор; 3 – фотоумножитель;
4 – стабилизатор; 5 – пересчетное устройство

В синтиллиационной приставке типа П-349 непосредственно на торце фотоумножителя 3 закрепляют монокристалл йодистого натрия обычно величиной 30×10 мм (крепление можно произвести изоляционной лентой). Фотоумножитель помещают в свинцовый коллиматор 2. Ширина щели коллиматора 5–7 мм, глубина— 55–65 % расстояния от вертикальной линии движения меченого тела до переднего торца коллиматора.

Шары могут изготавливаться из пластилина или органического стекла. Их утяжеляют до требуемой плотности металлическим порошком. Радиоактивный препарат в виде порошка или проволоки помещается в центре шара. В качестве изотопа могут быть использованы Co^{60} , Zn^{65} , Sn^{113} . Ход эксперимента и расчет вязкости такой же, как и для вискозиметра Десова.

Конические пластометры. Для исследования предельного напряжения сдвига дисперсных систем применяется метод пенетрации, основанный на погружении конуса в твердеющие системы. Измерения, осуществляемые на конических пластометрах позволяют оценить кинетику роста прочности структуры твердеющего пластично-вязкого тела. При этом возможно определение только одной константы — пластической прочности — P_p , называемой часто структурной прочностью системы.

Согласно современным физико-химическим представлениям о процессах твердения неорганических вяжущих веществ, в первый период нарастания прочности в цементной или подобной системе преобладает образование обратимой структуры, характеризующейся свойствами тиксотропного восстановления. Эту стадию твердения называют стадией формирования структуры. Далее следует период образования кристаллической структуры (кристаллизационное твердение). Такой период называется стадией упрочнения структуры. Для данной стадии характерно неполное восстановление структуры при ее разрушении. Вероятно, что все технологические операции по укладке бетонных смесей и их уплотнению должны совершаться в первый период твердения. Измерениями прочности структуры на коническом пластометре можно с большой точностью определить продолжительность первого периода твердения.

Измерения на коническом пластометре производятся следующим образом (рис. 2.42). Открытая поверхность исследуемой массы приводится в соприкосновение с конусом 1 и фиксируется показание индикатора, после чего в сосуд для нагружения подается вода, дробь, песок или загружается разновес до внедрения конуса в систему на глубину 5 мм. Подсчитывается общий вес загрузки P_m и определяется пластическая прочность материала по формуле

$$P_m = \kappa \frac{F}{n^2}, \quad (2.95)$$

где κ – константа, зависящая от угла конуса при вершине;
 F – нагрузка, действующая на конус, кгс;
 n – глубина погружения конуса, см.
 При угле конуса 30° при константе κ составляет 0,96.

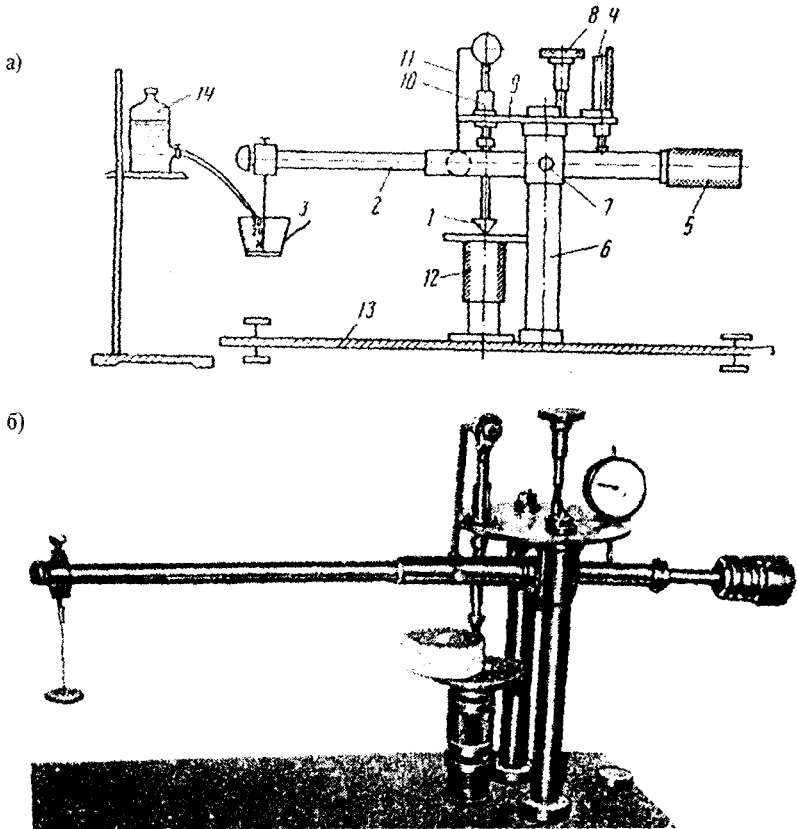


Рис. 2.42. Рычажный конический пластометр МГУ:

- а – схема; 1 – металлический конус для погружения в цементное тесто; 2 – рычаг;
 3 – сосуд для нагружения; 4 – индикатор для измерения глубины погружения конуса;
 5 – противовес; 6 – стойка; 7 – ось вращения рычага; 8 – ограничитель вращения рычага;
 9 – площадка для укрепления втулки; 10 – направляющая втулка; 11 – скоба для соединения штока конуса с рычагом; 12 – подъемный столик;
 13 – плита прибора; 14 – сосуд для воды; б – общий вид

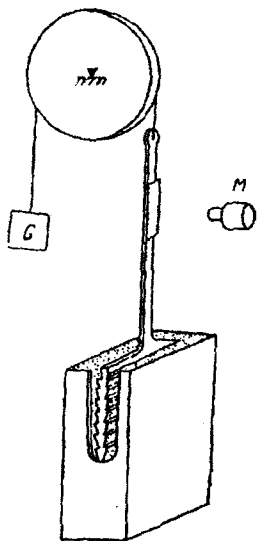


Рис. 2.43. Прибор Вайлера-Ребиндера

Большое распространение для определения структурно-механических свойств цементных, глиняных и др. систем получили приборы с тангенциальным смещением пластины в плоскопараллельном зазоре. Такие приборы достаточно чувствительны и просты. К ним относится, например, прибор **Вайлера-Ребиндера** (рис. 2.43).

Рифленая пластинка, равноудаленная от стенок кюветы, передвигается в массе под действием груза G . Отсчет ведется при помощи микроскопа M . Возникающее под действием груза напряжение сдвига рассчитывается по формуле

$$P = \frac{F}{2S}, \quad (2.96)$$

где F — нагрузка, действующая на пластину;

S — боковая поверхность пластины.

Наиболее прост в работе прибор **М.Д. Толстого** (рис. 2.44) с плоскопараллельными рифлеными пластинами, между которыми помещается исследуемый материал.

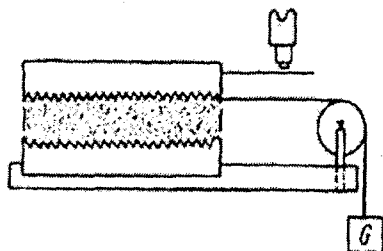


Рис. 2.44. Прибор М.Д. Толстого

Ход измерения на этом приборе такой же, как и на приборе **Вайлера–Ребиндера**. В последние годы для измерения вязкости на основе поступательно движущейся пластины созданы современные электронные приборы. Одна из схем такого электродинамического вискозиметра приведена на рис. 2.45. Прибор состоит из постоянного магнита 1, в кольцевом зазоре которого помещен дюралюминиевый каркас 3 с намотанной на нем катушкой 2. К катушке крепится стержень 4, проходящий с одной стороны сквозь kern магнита, а с другой – ограничивающийся тонкой (0,2 мм) стальной пластинкой 5, погруженной в жидкость.

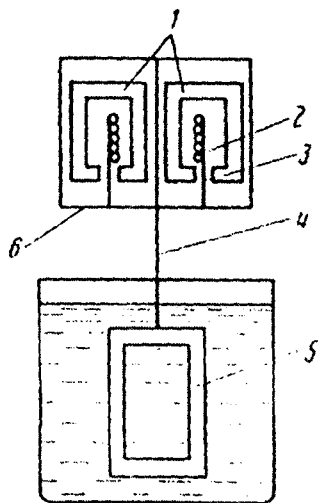


Рис. 2.45. Схема самозаписывающего электродинамического вискозиметра

Подвижная система вискозиметра (катушка, стержень и пластинка) закреплена на восьми крест-накрест натянутых стальных струнах толщиной 0,3 мм. При такой конструкции подвески пластинка может совершать только поступательное движение.

Электродвижущая сила, развиваемая в катушке вискозиметра при ее движении, записывается шлейфовым осциллографом типа Н-102.

Ротационные вискозиметры. Известно несколько сот конструкций ротационных вискозиметров. Современные ротационные приборы позволяют измерять реологические свойства различных материалов в вакууме, инертных газовых средах в широком интервале температур. Многие вискозиметры обеспечены многоступенчатыми коробками передач для измерения в широком диапазоне скоростей деформации. В некоторых современных приборах имеются программирующие устройства.

По форме измерительной поверхности ротационные вискозиметры делятся на классы: диск–диск, кольцо–кольцо, цилиндр–цилиндр, полусфероцилиндр–полусфероцилиндр и др.

В практике исследования строительных материалов наибольшее распространение получили **ротационные вискозиметры «цилиндр–цилиндр»** системы **Воларовича** (РВ-4, РВ-8 и др.). Рабочую часть вискозиметра (рис. 2.46) составляют два цилиндра.

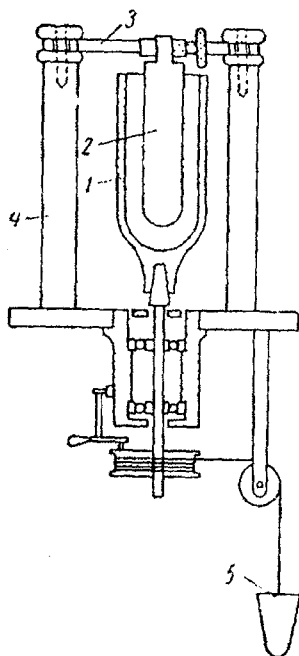


Рис. 2.46. Схема вискозиметра

Внутренний цилиндр 2 неподвижно крепится на площадке прибора 4 с помощью прорезей и штырей 3. Внешний цилиндр 1 соединен с осью, которая имеет шариковые подшипники и приводится во вращательное движение падающими грузами 5. Испытуемая масса находится между цилиндрами.

Падающий груз, подвешенный к нити, приводит в движение наружный (подвижный) цилиндр. Чем больше предельное напряжение сдвига исследуемой системы, находящейся в зазоре между двумя цилиндрами, тем большей должна быть величина груза, который вызовет вращение цилиндра.

Чтобы определить предельное напряжение сдвига θ , надо найти минимальный груз, вызывающий вращение цилиндра. Для расчетов пользуются формулой

$$\theta = \frac{P_0 R}{2\pi r_0^2 h}, \quad (2.97)$$

где R – радиус шкива;

r – радиус внутреннего цилиндра;

h – глубина погружения внутреннего цилиндра в исследуемую массу.

Радиус, до которого распространяется сдвиг, определяется по формуле

$$r = \sqrt{\frac{PR}{2\pi h\theta}}, \quad (2.98)$$

где P – данный груз.

В приборе РВ-4 радиус шкива R равен 2,25 см, а радиус внутреннего цилиндра $r_0 = 1,215$ см, для этого прибора формула предельного напряжения сдвига принимает вид

$$\theta = 238 \frac{P_0}{h} \text{ дин/см}^2. \quad (2.99)$$

Чтобы определить вязкость дисперсной системы, нужно установить время, которое требуется для определенного числа оборотов внутреннего цилиндра. Чем меньше вязкость данной массы, тем быстрее вращается цилиндр, и наоборот. Для расчета значений вязкости (η) пользуются формулами. Если радиусы, на который распространяется сдвиг, меньше радиуса наружного цилиндра, т.е. $r < r_1$, применяют формулу

$$\eta = \frac{\theta}{4\pi\omega} \left(\frac{P}{P_0} - 1 - \ln \frac{P}{P_0} \right), \quad (2.100)$$

где ω – угловая скорость вращения наружного цилиндра, об/с.;

В этом случае зависимость между η и грузом P – логарифмическая.

Если $r = r_1$, то применяется более простая формула, выражающая зависимость η от P , т.е.

$$\eta = \frac{PR(r_1^2 - r_0^2)}{8\pi h^2 r_1 r_0^2} - \frac{\theta \ln \frac{r_0}{r_1}}{2\pi\omega}, \quad (2.101)$$

где r_1 и r_2 – соответственно, внутренний радиус наружного цилиндра (2,015 см) и радиус внутреннего цилиндра (1,215 см);

h – глубина погружения внутреннего цилиндра в исследуемую смесь.

После преобразования формулы с использованием числовых значений постоянных величин, получаем

$$\eta = \frac{1}{10} \left(12,1 \frac{P}{h} - 0,0806\theta \right). \quad (2.102)$$

Определение пластично-вязких характеристик на приборе РВ-4. Приготавливают смесь, подлежащую определению (в случае исследования цементных систем принимается длительность перемешивания 1 мин), заполняют этой смесью рабочий цилиндр вискозиметра. Определения проводят на 5–1 мин с момента затворения системы водой.

Сначала определяют величину минимального груза P_0 , при котором начинается вращение наружного цилиндра. Для этого в легкий парафинированный стаканчик, подвешенный к тяге, с постоянной высоты (около 5 см) насыпают с равномерной скоростью песок или мелкую дробь. Как только начинается движение внешнего цилиндра (начальный сдвиг), его сразу же останавливают тормозом. Стаканчик снимается и заменяется более тяжелым. Отпускается тормоз и определяется время и количество оборотов рабочего цилиндра прибора.

Вискозиметры данного класса дают хорошие результаты при работе с цементными пастами, цементно-песчаными растворами, различными цементными системами и поверхностно-активными добавками. Известны также ультразвуковые и электромагнитные вискозиметры, однако из-за сложности устройства и проведения эксперимента они не получили распространения в строительной практике.

2.8. Определение макроструктуры строительных материалов

Большинство искусственных и природных строительных материалов представляет собой системы, имеющие пористо-капиллярную структуру. В современных теплоизоляционных материалах общая пористость достигает 75–99 %, в конструктивных стеновых изделиях – 45–75 %. Даже в несущих высокопрочных бетонных и железобетонных конструкциях пористость достигает 18–20 %. Поэтому равномерность распределения и характер пор оказывают решающее влияние на основные физико-технические свойства изделий. Важнейшие свойства строительных материалов, как прочность, морозостойкость, водопоглощение, капиллярный подсос, теплопроводность, при прочих равных условиях (одинаковом виде и расходе вяжущих, соответствующих плотностях, тепловой обработке и т.д.) определяются распределением и характером пор. От характеристик

пористости в основном зависит коэффициент однородности изделий по прочности, который, в свою очередь, определяет коэффициент запаса прочности, закладываемый при проектировании различных сооружений. Низкий коэффициент запаса прочности приводит к значительному перерасходу материалов, увеличению армирования и массы конструкций.

Однородность бетона также учитывается при расчете класса бетона. В формулу для расчета класса бетона, кроме прочности, входит коэффициент вариации. Имеются конкретные формулы для выражения зависимости между прочностью при сжатии и размером воздушных пор образцов, к примеру,

$$R_{сж} = 0,1 a (\rho - \epsilon r), \quad (2.103)$$

где $R_{сж}$ – предел прочности при сжатии, МПа;

ρ – плотность, кг/м³;

r – наиболее вероятный радиус воздушных пор, мм;

a и ϵ – постоянные, зависящие от состава и технологических параметров производства.

Из этой и других зависимостей следует, что чем меньше радиус пор, тем выше прочностные характеристики материала. Однако мелкопористые системы характеризуются повышенным капиллярным подсосом, следовательно, и повышенным водопоглощением. При извлечении из воды крупные поры освобождаются от нее, мелкие – ее удерживают. В зависимости от условий эксплуатации необходимо выбирать материалы с определенными характеристиками пористости. Это возможно лишь при наличии быстрых, надежных и удобных методов определения характеристик пористости строительных материалов.

Исследовательские и производственные организации располагают десятками различных методик и приборов для определения характеристик пористой структуры бетонов, керамических изделий и полимерных материалов. Данные методы можно разделить на оптические и методы взаимодействия материала с жидкостями и газами, а также механические методы определения. В табл. 2.7 указаны основные методы определения пористой структуры материалов и соответствующие им пределы измерения радиусов пор.

**Пределы измерений размеров пор
при различных методах исследования структуры**

	Пределы измерений радиусов пор, см
<i>Сорбционные методы:</i>	
а) капиллярной конденсации	$10^{-7}-1,5 \cdot 10^{-6}$
б) «молекулярных щупов»	$3 \cdot 10^{-8}-10^{-7}$
в) капиллярной конденсации с экстраполяцией для высоких относительных давлений	$10^{-7}-2 \cdot 10^{-5}$
<i>Метод ртутной порометрии:</i>	
а) поромер низкого давления	$6 \cdot 10^{-4}-2,8 \cdot 10^{-3}$
б) поромер высокого давления	$5 \cdot 10^{-7}-6 \cdot 10^{-4}$
в) поромер высокого давления с максимальным давлением 10000 атм	$2 \cdot 10^{-7}-6 \cdot 10^{-4}$
<i>Микроскопические методы:</i>	
а) электронно-микроскопический	10^{-6} и более
б) подсчета размеров пор оптическим микроскопом	$5 \cdot 10^{-1}-10^{-3}$
Методы, основанные на капиллярном всасывании	$10^{-4}-9 \cdot 10^{-3}$
Метод, основанный на вытеснении воды из насыщенного образца ступенчаторастущим давлением воздуха	$10^{-4}-5 \cdot 10^{-2}$
Метод взаимного вытеснения жидкостей	$10^{-4}-5 \cdot 10^{-2}$
Рентгенографический метод «малых углов»	$10^{-8}-7 \cdot 10^{-5}$

Оптические методы исследования макроструктуры

Попытка оптическими измерениями оценить общий объем воздушных пор, определить их диаметр и форму, а также расстояние между порами привело к разработке двух основных направлений: визуально-оптических измерений и фотоэлектронного метода.

Визуально-оптические измерения. При визуальном исследовании по микроскопической макроструктуры материалов можно использовать следующие методы: 1) подсчета точек; 2) измерения линейного перемещения; 3) измерения поверхностей.

Метод измерения точек состоит в исследовании тонко 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 концентрических окружностей не менее чем 200 точек. Определение общего объема воздушных пор бетона производится по формуле

$$A = S_V / S_m, \quad (2.104)$$

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 наблюдением в стереоскопический микроскоп определить число пор, пересеченных линий траверзы, и среднюю длину хорды поры на линии траверзы, которая 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. В американском институте бетонов, где этот метод широко используется, установка смонтирована на токарном станке: микроскоп закреплен на суппорте, что позволяет обеспечивать его передвижение над образцом в любом направлении с заданной скоростью. Достоинством данного метода является возможность определения расстояния между порами.

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

Метод измерений поверхностей заключается в измерении площади сечения пор на фотоизображениях, тонко отшлифованных поверхностей бетона. Исходя из площади пор, определялся 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.

В последнее время для определения пористости бетонов в одной из зарубежных лабораторий предложен метод так называемой позитивной репродукции. По данному методу для измерения величины и распределения воздушных пор в исследуемую поверхность бетона впрессовывается слой состава на основе синтетического каучука. На полученном таким образом слепке хорошо просматриваются при косом освещении даже небольшие бугорки от мелких пор. Этот способ, не требуя длительной и тщательной подготовки поверхности образца, позволяет лишь субъективно оценивать характер пористости бетонов.

Фотометрические оптические измерения. В МИСИ им. Куйбышева сконструирована фотоэлектронная установка и разработана методика определения характера микроструктуры пористых строительных материалов. Фотоэлектронная установка состоит из стереоскопического микроскопа МБС-2, фотоумножителя и электронного пересчетного прибора ПС-10 000 («Флокс») или ПС-20. Фотоумножитель представляет собой фотоэлемент, преобразующий отраженный от поверхности образца световой поток в электрические импульсы. Электронный пересчетный прибор суммирует число таких импульсов за заданный отрезок времени. Приборы типа ПС-10 000 и ПС-20 могут воспринимать сотни импульсов в секунду.

Левый окуляр микроскопа служит для визуального наблюдения за исследуемым объектом, правый окуляр удален и на его место помещена рассеивающая система, играющая роль световода и поглотителя. К правой окулярной трубке прикреплен кожух фотоумножителя, который расположен так, чтобы на его фотокатод падали лучи, вышедшие из световода. Исследуемый участок поверхности объекта помещается под объективом микроскопа на подвижном столике. Для ограничения размеров участка применяется система диафрагм с круглыми отверстиями разных размеров.

К фотоумножителю подводится постоянное напряжение высокой стабильности, соответствующее оптимальному режиму работы. Импульсы, возникающие при облучении катода потоком фотонов, подаются с анодной нагрузки на вход пересчетного прибора. На катод фотоумножителя падают только лучи, отраженные от исследуемого участка поверхности.

Величина монохроматического светового потока, отраженного от рассматриваемого участка, и скорость счета пересчетного прибора при оптимальных условиях работы всей установки связаны линейной зависимостью.

Исследование поверхностного распределения пористости у пористых строительных материалов проводится на плоских горизонтальных сечениях образцов, проходящих через середину их высоты. Поверхность сечения шлифуется и окрашивается таким образом, чтобы сечения пор имели черный цвет, и собственно, материал, образующий стенки пор, белый цвет. Достигается это окраской стенок разбавленным маловязким составом белой нитроэмали, а пор образца – черной голландской сажей. При этом сажа забивается в поры и сцепляется с гладкой поверхностью нитроэмали. Величина отраженного светового потока зависит от того, какая часть площадки изделия, ограниченная диафрагмой, приходится на пустоту – воздушную пору, поглощающую световой поток, и сколько этой площади занимают стенки пор, отражающие световой поток.

В зависимости от заданной точности измерений для оценки характера распределения пористости в данном материале должно производиться от 40 до 200 определений (продолжительность одного измерения 10–20 с). Все измерения производятся при одной диафрагме, радиус которой должен быть несколько больше радиуса наиболее крупной поры. Площадь круга, ограниченная диафрагмой, может быть выражена таким образом:

$$S = S_1 + S_2, \quad (2.105)$$

где S – площадь круга;

S_1 – площадь сечения пор;

S_2 – площадь сечения материала.

Тогда пористость площадки выразится

$$x = \frac{S_1}{S_2}. \quad (2.106)$$

С помощью той же фотоэлектронной установки возможно измерение площади сечений макропор и подсчет радиуса этих сечений по формуле

$$r = \sqrt{\frac{S}{n}}. \quad (2.107)$$

где S – площадь сечения макропоры.

За величину среднего радиуса сечений макропор принимается среднее арифметическое всех этих радиусов. Измерив на фотоэлектронной установке характер макроструктуры пористых строительных материалов, можно оценить их основные физико-технические свойства.

Методы взаимодействия материала с жидкостью и газами

Метод ртутной порометрии. Во многих исследовательских организациях для оценки распределения пор по размерам применяется метод вдавливания ртути. Для этой цели используются поромеры низкого и высокого давлений. На поромерах низкого давления (ниже атмосферного) могут определяться поры в диапазоне от 15 до 900 мк, на поромерах высокого давления (давление до 10000 атм) от 0,001 до 15 мк. Наибольший интерес представляют поромеры низкого давления (рис. 2.47).

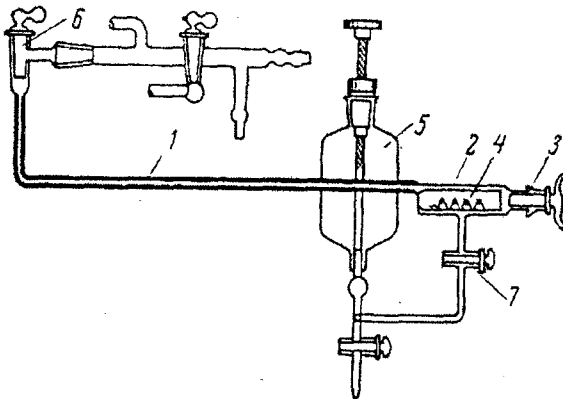


Рис. 2.47. Схема поромера низкого давления

Поромер состоит из стеклянного дилатометра, капилляра 1, головки 2, оптической системы для определения положения ртути в капилляре и монометра Мак-Леода.

Высушенные до постоянной массы образцы 4 в виде гранул диаметром около 10 мм закладывают в головку дилатометра и закрывают пробкой 3. Затем из системы с помощью вакуум-насоса откачивают воздух. При достижении вакуума 10^{-2} мм рт.ст. в систему медленно подают ртуть из дозатора 5. После заполнения ртутью головки и капилляра краны 6 и 7 перекрывают и с помощью окулярного винтового микромера, насаженного на визирную оптическую трубу, определяют положение ртути в капилляре (нулевой отсчет). Диаметр пор (D), заполнившихся ртутью при этом давлении, рассчитывают по формуле

$$D = \frac{4\alpha \cos\theta}{g\rho P}, \quad (2.108)$$

где α – поверхностное натяжение ртути, равное 471,6 дин/см при 20 °С;
 θ – угол смачивания, в силикатных системах равен 145°;
 g – ускорение силы тяжести, см/с;
 ρ – плотность ртути 13 520 кг/м³;
 P – давление, оказываемое ртутью, на образец, см. рт.ст.

При работающем вакуум-насосе последовательным открыванием кранов 5 и 6 в дилатометре создается требуемое заданное давление. Ртуть вдавливаясь в поры образца, изменяя при этом свое положение в стеклянном капилляре, что фиксируется оптическим прибором. Давление воздуха на ртуть измеряется чашечным манометром. Диаметр пор определяется по формуле (2.108). Объем пор данного диаметра рассчитывается по изменению объема ртути в капилляре. Последовательное повышение давления в поромере (вплоть до атмосферного) позволяет определить распределение пор в диапазоне от 900 до 15 мк, которое можно записать в следующем виде:

Показания манометра, см рт.ст.	Суммарное давление на образец ртути и воздуха, см рт.ст.	Диаметр пор, см	Объем ртути, вдавленной в поры, см ³	Объем пор данного размера на 1 г материала, см ³ /г

Для определения пор диаметром меньше 15 мк применяют поромеры высокого давления, состоящие из массивного стального цилиндра,

в котором крепится стеклянный дилатометр, устройства для создания давления и его измерения. Определение изменения объема ртути производится по изменению электросопротивления платиновой нити, находящейся в контакте с ртутью. Первоначальное давление в пределах 1–100 атм создается с использованием сжатого азота из баллона. Более высокое давление создается при работе масляного насоса.

Известна и другая конструкция такого прибора, в основу которой положено определение изменения объема ртути методом взвешивания (рис. 2.48).

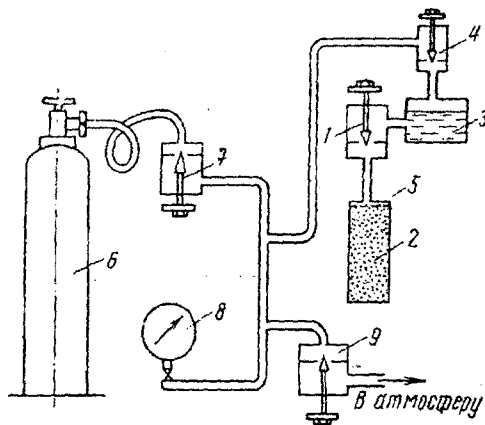


Рис. 2.48. Схема поромера высокого давления с коммуникациями

В сосуд 2 загружают образец исследуемого материала в виде цилиндра диаметром 2–3 и высотой 3–4 см, накрывают фильтром 5, в сосуд 3 заливают ртуть. После сборки коммуникаций открывают вентили 1 и 4 и через ventиль 9 откладываются воздух до давления в 1–2 мм рт.ст. Вентилем 1 перекрывают сосуд 3 и взвешивают на технических весах с точностью до 0,05 г. сосуд 2 с вентилем. Затем собирают систему и через ventиль 7 из баллона 6 выпускают 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.

После чего проводят отдельный опыт и определяют количество ртути, заполняющее соединительную трубку между сосудом 2 и

вентилем 1, и вычитают это количество ртути из общего объема. Данный прибор позволяет исследовать структуру пористых материалов с погруженностью не более 2 %. Порядок проведения эксперимента такой же, как и для поромера низкого давления.

Метод десорбции жидкостей. В его основу положена зависимость между кинетикой испарения (десорбции) жидкостей и размером капилляров насыщенного данной жидкостью пористого капиллярного тела, к которым и относятся строительные материалы.

Применение в качестве жидкости воды для определения объемов микропор значительно упрощает ход работ.

Упругость пара над поверхностью жидкости в капиллярной трубке меньше упругости насыщения над поверхностью воды в некапиллярном сосуде, когда радиус кривизны мениска бесконечно велик. С уменьшением радиуса капилляра уменьшается радиус кривизны мениска и упругость пара над ним. Между упругостью пара над поверхностью жидкости в капилляре и радиусом капилляра существуют следующие зависимости:

$$r = \frac{\kappa}{\lg \frac{P_1}{P_0}}, \quad (2.109)$$

$$\kappa = \frac{2TS_0}{\rho P_0 \cdot 2,303}, \quad (2.110)$$

где T – поверхностное натяжение жидкости, дин/см;

P_0 и P_1 – упругости пара над плоской поверхностью и над поверхностью мениска в капилляре, мм;

S_0 – плотность пара над плоской поверхностью.

Определение проводится следующим образом. Образец материала в форме куба размером $3 \times 3 \times 3$ или $2 \times 2 \times 2$ см водонасыщается под вакуумом. Пропитанные водой образцы с использованием фильтровальной бумаги осторожно освобождаются от приставших к поверхности капель, помещают в пронумерованные и взвешенные бюксы с притертыми крышками и взвешивают. Затем образец подвешивают на проволочке к пробке банки емкостью 2 л, наполненной до половины серной кислотой. После парафинизации пробки

банку помещают в ультратермостат, позволяющий регулировать температуру с точностью до 0,5 °С. Полное равновесие в банке наступает спустя 5–7 сут.

Вес образца в равновесии с позволяет учесть, какой объем пор V_3 при данной упругости пара еще заполнен водой. Тогда равенство будет:

$$L = \frac{c - a}{v - a} = \frac{V_3}{V_2}, \quad (2.111)$$

где L – часть объема образца, заполненного водой при данной упругости;

a – вес сухого образца;

v – вес водонасыщенного образца, г;

V_2 – общий объем пор в образцах выражает отношение объема еще заполненных водой после обезвоживания над серной кислотой к объему всех пор в образцах.

Таким образом, равенство выражает часть пор, радиус которых меньше той предельной величины, для которой упругость паров серной кислоты данной концентрации становится равной упругости пара образца.

Имеются таблицы, в которых приводятся значения упругости паров растворов кислоты определенной концентрации, паров воды и соответствующие им радиусы пор при трех температурах. По таблице по концентрации кислоты и температуре, при которых образец был высушен, можно определить величину радиуса максимальных пор, еще заполненных водой. Если известно напряжение ртути (L), можно построить графики распределения объема пор по радиусам, т.е. дифференцировать распределение пор по размерам в материале.

Таким образом, данный метод отличается простотой исполнения и отсутствием сложной аппаратуры, позволяет с достаточной точностью определять характер распределения по размерам. В связи с тем, что возможно измерять лишь размеры микропор, то диапазон применения этого метода ограничен.

Метод молекулярных щупов

Для оценки важнейших свойств строительных материалов не требуется определение всех значений радиусов пор. Так, для качественной оценки морозостойкости бетонов и строительной керамики важно знать объем опасных, безопасных и резервных пор. Знание их

соотношения позволяет с достаточной надежностью определить морозостойкость материалов. В этом случае для определения характера пористости образцов целесообразно использовать метод молекулярных щупов.

Молекулярный щуп – это вещество, частицы которого адсорбируются в порах материала. Особое значение имеют размеры адсорбируемых частиц. Щуп проникает лишь в те поры, диаметр которых больше размера молекулы щупа (рис. 2.49).

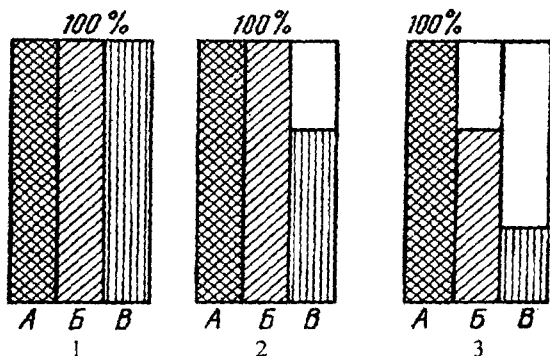


Рис. 2.49. Схема проникновения молекулярных щупов в материалы с различными характеристиками пор

Пусть в качестве «щупов» взяты вещества А, Б, В с разными размерами молекул ($A < B < V$) и вся доступная молекулам поверхность микропор адсорбентов 1, 2, 3 принята за 100 %. Самым крупнопористым из представленных является образец 1, так как он адсорбирует вещества Б и В в равной степени, что и вещество А, т.е. внутренняя поверхность всех его пор одинаково доступна и для самых малых, для самых больших адсорбируемых их растворов молекул. Образец 3 самый мелкопористый. Во все его поры свободно проникают лишь молекулы вещества А. Для вещества Б часть пор остается недоступной. Лишь небольшое количество пор образца способно принять наиболее крупные молекулы вещества В. Образец 2 занимает промежуточное положение.

Применение в качестве щупов веществ, имеющих окрашенные частицы или заметно влияющие на коэффициент преломления, позволяет сводить определение адсорбции к несложным и быстрым

аналитическим процедурам, которые на базе современных фотоколориметров и интерферометров обладают чрезвычайно высокой точностью и надежностью. Использование в качестве щупов не только истинных, но и коллоидных растворов со значительными размерами частиц позволяет выделять поры довольно больших радиусов.

Метод просасывания воздуха

В основу метода положено определение удельной поверхности образцов исследуемого материала и пересчет ее на средний диаметр пор. Удельная поверхность материала измеряется при помощи стандартных поверхностномеров типа ПСХ-2, Т-3 и др. Определение производят следующим образом. В видоизмененную гильзу (рис. 2.50) поверхностномера закладывают образец исследуемого материала 1 цилиндрической формы диаметром 25 и высотой 15 мм. С боковой поверхности его заранее покрывают асфальтовым лаком 2, клеем БФ или другим воздухонепроницаемым покрытием. После укладки в гильзу образец у основания заливают парафином 3. Удельная поверхность образца определяется так же, как для порошковых систем. Между поверхностью S_0 , объемом V и диаметром пор d существует определенная зависимость: для шарообразных пор $S_0 = 6 \frac{V}{d}$, для цилиндрических пор $S_0 = 4 \frac{V}{d}$.

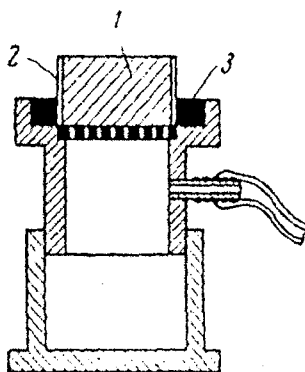


Рис. 2.50. Гильза к поверхностномеру для определения удельной поверхности образцов строительных материалов

Поскольку поры большинства строительных материалов имеют промежуточные формы между цилиндром и шаром, то с определенной погрешностью можно принять среднее значение указанного соотношения, т.е. $S_0 = 5 \frac{V}{d}$. Отсюда диаметр пор $d = \frac{5V}{S_0}$. Отличаясь простотой выполнения эксперимента, данный метод, позволяет лишь приблизительно оценить значение среднего диаметра пор и капилляров строительных материалов.

Метод определения сквозной пористости

Во многих случаях для различных строительных материалов необходимо знать величину сквозной пористости, которая может изменяться в значительных пределах в зависимости от технологии изготовления изделий при одних и тех же значениях общей пористости материала. *Сквозная пористость* позволяет прогнозировать водо-, паро- и газопроницаемость материала, влияет на его теплопроводность и другие свойства.

Простой и быстрый метод определения сквозной пористости основан на измерении электропроводности образцов, насыщенных электролитом. Условная сквозная пористость, определяющая суммарное сечение всех пор, по которому возможно движение ионов под действием тока, рассчитывается из соотношения

$$V_c = \frac{\rho_1}{\rho_2} \cdot 100,$$

где V_c — объем сквозных пор по отношению к объему образца, %;

ρ_1 , ρ_2 соответственно удельное сопротивление электролита и образца, насыщенного электролитом, Ом·см.

В качестве электролитов используются водная вытяжка из дробленого цементного камня (удельная электропроводность около $0,00808 \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^1$, удельное электросопротивление $124 \text{ Ом} \cdot \text{см}$) или $0,1N$ раствор KCl (удельное сопротивление находят по таблицам).

Сопротивление электролита и образца измеряется по обычной мостовой схеме на переменном токе частотой 1500 Гц с применением специальных электродов (рис. 2.51). Источником переменного

тока может служить генератор звуковой частоты ЗГ-2А. Для измерения сопротивления применяется реохордный мост Р-58 или ему подобный. Для определений используются заранее отформованные или выпиленные из изделия образцы-диски 1 толщиной 1,5 см и диаметром 5 см. Образцы высушивают до постоянной массы, затем парафинируют их боковую поверхность 2 для предотвращения поверхностной проводимости. Электроды выполняют из графитовой пасты, приготовленной на электролите, которым насыщается образец. Пасту 3 укладывают в форму 4 из дюралюминия или бронзы. Между формами укладывают подготовленный образец и включают формы в схему моста. По измеренным сопротивлениям электролита и образца рассчитывают объем сквозных пор.

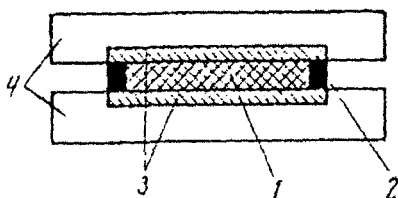


Рис. 2.51. Схема расположения образца в электродах для определения сквозной пористости материала

Для характеристики многих строительных материалов важно знать наименьшее сечение капилляров. Именно они определяют в основном проницаемость изделий при градиентах давления, температуры или массы. При изучении наименьшего сечения капилляров применяют метод, основанный на продавливании жидкости или геля через пористое тело, насыщенное другой жидкостью, не смешивающейся с первой. Математическая связь радиуса капилляра и давления газа, необходимого для выдавливания из него жидкости, определяется уравнением Лапласа

$$r = \frac{2\sigma \cdot \cos \varphi}{P}, \quad (2.112)$$

где r – радиус капилляра, см;

σ – сила поверхностного натяжения жидкости, дин/см;

φ – угол смачивания;

P – равновесное давление газа, дин/см².

Из уравнения видно, что давление связано с радиусом обратной зависимостью: чем меньше радиус капилляра, тем большее давление необходимо приложить для выдавливания из него жидкости. Каждый капилляр в реальном пористом материале состоит из множества расширений и сужений. Поэтому газ сможет пройти через капилляр лишь в том случае, если его давление превысит капиллярные силы, действующие в наиболее узком сечении капилляра.

На основании уравнения Пуазейля можно рассчитать скорость истечения газа из капилляров

$$vP = \frac{\pi r^4 N}{8\eta \cdot l} (P_n - P) \left(\frac{P_n + P}{2} \right), \quad (2.113)$$

где P – давление, при котором измеряется расход газа, дин/см²;

$\left(\frac{P_n + P}{2} \right)$ – среднее давление газа в капиллярах, дин/см²;

$P_n - P$ – перепад давления, при котором протекает газ, дин/см²;

N – количество пор одинакового радиуса на единице площади;

η – вязкость газа в пузах,

l – толщина пористого тела, см.

Для экспериментальных определений готовят образцы толщиной 8–12 мм. Затем высушивают их до постоянной массы, насыщают керосином в вакуум-бочке при остаточном давлении 30–40 мм рт.ст. После 3-часового насыщения под вакуумом образцы оставляют в емкости с керосином не менее чем на сутки. В качестве пропиточной жидкости керосин имеет определенные преимущества перед водой: его поверхностное натяжение меньше, а стягивающая способность выше по сравнению с водой. Испытания проводят на установке (рис. 2.52), состоящей из системы подачи азота I, заданного давления, испытательной обоймы II и расходомеров III.

Система подачи азота заданного давления включает баллон со сжатым газом, редукторы и реверсионный бачок, наполненный опилками, пропитанными керосином. При помощи бачка выравнивается давление и обеспечивается подача газов, насыщенных парами керосина.

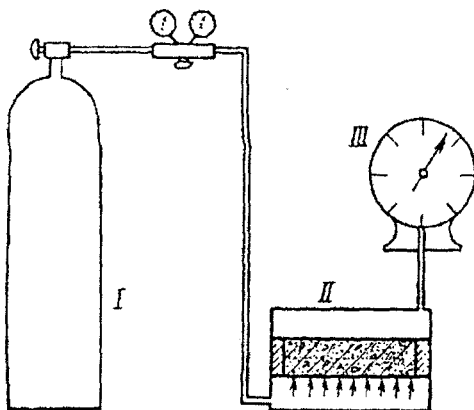


Рис. 2.52. Схема установки для определения наименьших размеров капилляров

Механические методы определения размеров пор

Метод дробления простой, но трудоемкий для определения истинных размеров и процентного соотношения пор разных диаметров в различных строительных материалах. Основан на дроблении образцов до определенных фракций и определении их удельных объемов. Данный метод основывается на следующих предпосылках:

а) частицы не могут иметь поры больше по величине, чем сами частицы;

б) возможно, что частицы будут содержать некоторые поры малых размеров, а другие – приближающиеся к размеру частиц. Предполагается также, что поры второго рода легче разрушаются.

Определение размеров пор по данной методике производится дроблением и растиранием высушенного до постоянной массы образца с последующим рассевом полученного продукта на фракции от 60 до 3000 мк. Для измерений навески материала массой 40–60 г дробятся в щековой дробилке или другим способом, затем растирается в порошок в механической ступке или вручную. Подготовленный к исследованию порошок взвешивается.

Удельный объем каждой фракции определяется в инертной жидкости (например, в керосине) в мерной колбе. Результаты определений наносят на график в виде интегральной кривой (рис. 2.53), затем на этом же графике строится дифференциальная кривая. Высота пиков

на ней указывает процентное отношение пор определенного размера от общего объема их в образце. Графическое изображение соотношения удельного объема частиц, их размера (диаметра) характеризует распределение пор по размерам. Недостатком этого метода является приближенность получаемых результатов определения, вытекающая из предпосылок, на которых основан метод.

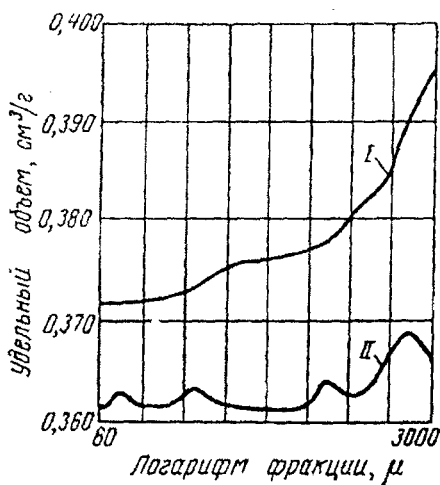


Рис. 2.53. Интегральная и дифференциальная кривые распределения удельных объемов пор по их диаметрам

Как способ принципиальной оценки характера пористой структуры материалов, метод может применяться в исследовательской практике. Особое внимание следует уделить методу обнаружения поверхностных трещин и дефектов на бетонных, каменных, керамических и других строительных материалах. Для выявления трещин от 2 до 150 мк по раскрытию в устье используются фильтрующие люминесцентные суспензии: люмоген светло-желтый или красный с величиной частиц от нескольких микрон до 0,05 мм порядка 0,5–1 г, эмульгатор ОП-7 или ОП-10 – 0,5 г, воды 1 л. Тщательно перемешанная суспензия наносится кистью или пульверизатором, в отдельных случаях – окунанием. Через минуту после нанесения суспензии можно начинать осмотр при ультрафиолетовом освещении.

Глава 3. ФИЗИЧЕСКИЕ И МЕХАНИЧЕСКИЕ НЕРАЗРУШАЮЩИЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ, КОНТРОЛЯ КАЧЕСТВА СТРОИТЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ И ИЗДЕЛИЙ

Традиционные методы определения физических и механических свойств (плотности, влажности, прочности, упругости и др.) материалов, изделий и конструкций требуют длительного времени и основаны на разрушении образцов. Они не способны в полной мере дать ответ на вопрос о действительном состоянии изделия или конструкции.

Основной задачей второй части дисциплины «Методы исследований строительных материалов» является изучение теоретических основ, принципов, приборов, оборудования и методик современных методов определения качественных показателей свойств материалов, основанных на физических явлениях.

3.1. Виды контроля качества

Повышение качественных показателей изделий и конструкций, улучшение внешнего вида и соблюдение проектных размеров может быть достигнуто путем разработки, внедрения четкого и постоянно действующего контроля на всех этапах технологического процесса их изготовления.

Цель контроля – это снижение доли дефектных изделий в готовой продукции.

В производственных условиях на различных этапах технологического процесса могут выполняться следующие основные виды технического контроля:

предварительный. Его цель – предварительно (до изготовления изделия) определить качество поступающих материалов (компонентов) и сравнить с требованиями стандартов;

пооперационный. Проводится проверка качества выполнения отдельных операций на каждом этапе в процессе изготовления изделий и конструкций;

приемочный. Определяют качественные показатели после изготовления перед отправкой на склад готовой продукции;

предупредительный. Выполняется с целью предупреждения поступления в производство некондиционного сырья.

Кроме названных видов контроля, применяют и другие виды контроля:

статистический. Задача – оценить качество всей партии изделий, используя отдельные результаты испытаний продукции;

инспекционный. Проводит специальная комиссия для периодической проверки технического состояния технологического оборудования, оснастки и приборов;

специальный. Включает в себя испытания по методике, соответствующей работе конструкции в экстремальных условиях (сейсмических, динамических и др.).

Технический контроль подразделяют на непрерывный, выборочный и массовый.

Непрерывный контроль выполняют на всех операциях изготовления изделий с использованием приборов автоматического контроля свойств компонентов изготавливаемого изделия. Это позволяет получить строительные материалы и изделия заданного качества.

При **выборочном** контроле показатели качества определяют по изделиям отдельных партий изготовленной продукции. Если показатели не удовлетворяют требованиям стандартов, проводят повторные испытания на другой серии образцов или же бракуют продукцию всей партии.

Массовый контроль. При этом виде контроля определяют показатели качества массово, т.е. на всех изделиях.

3.2. Классификация методов испытаний

Для определения свойств материалов и изделий используют **разрушающий** и **неразрушающий** методы исследований.

При **разрушающих** испытаниях образцы, изделия и конструкции испытывают до разрушения. При этом нарушается пригодность использования их по назначению.

Неразрушающие испытания не нарушают целостность изделия и пригодность его для последующего использования. В основу данного вида испытаний положены физические процессы взаимодействия физического поля или вещества с контролируемым объектом. При этом используют закономерности между свойствами материала и физическими характеристиками.

Свойства материала можно определить **прямыми** или **косвенными** измерениями. При прямых измерениях искомые значения

характеристики находят непосредственно при испытании опытных образцов. Например, предел прочности по результатам испытания образцов кубов на гидравлическом прессе будет:

$$R = \frac{F}{S},$$

где F – нагрузка в момент разрушения образца;
 S – площадь поперечного сечения образца.

При косвенных измерениях значение определяемой характеристики находят на основании установленной зависимости между данной характеристикой и величинами, полученными путем прямого измерения прочности материала и скорости ультразвукового импульса, проходящего через этот материал, где прочность определяют по ранее установленной зависимости $R-V$.

С учетом физических явлений, положенных в основу неразрушающего метода испытаний, различают семь видов основных методов испытаний:

1) *акустические* (основаны на использовании механических колебаний), 2) *механические*, 3) *радиационные*, 4) *магнитные*, 5) *люминесцентная дефектоскопия*, 6) *термодефектоскопические*, 7) *комплексные*.

3.3. Методы испытаний, основанные на использовании механических колебаний

Эти методы (акустические) основаны на регистрации упругих волн в контролируемом объекте. Механические колебания возникают при ударе (воздействии) твердым предметом по испытываемому образцу. Частота спектра таких колебаний зависит от упругости, пластических свойств материала и от формы образца. Свойства же материала определяют затухание процесса колебаний.

При наличии трещин, пустот и других дефектов в образце изменяется звуковой спектр. Как пример можно привести работу путевого обходчика на железной дороге, который ударами молотка по рельсам выявляет дефекты в рельсах или ослабление их соединений.

Акустические методы подразделяют на *резонансный, вибрационный, ультразвуковой импульсный, метод поверхностной волны, метод акустической эмиссии*.

3.3.1. Резонансный метод

Принцип резонансного метода. В резонансном методе используют явление незначительных (малых) механических колебаний твердых тел. Измеряют (фиксируют) собственную частоту колебаний образца в момент резонанса. Это явление возникает, когда частота воздействий от внешнего источника (возбудителя) совпадает с собственной частотой колебаний образца. В испытываемом образце могут быть возбуждены три вида колебаний:

а) *продольные*, б) *изгибные*, в) *крутильные*.

Продольные колебания. При использовании продольных колебаний образец-призму (отношение длины образца к его высоте должно быть не менее 4) располагают на двух опорах. Расстояние между ними составляет $0,75$ его длины (рис. 3.1).

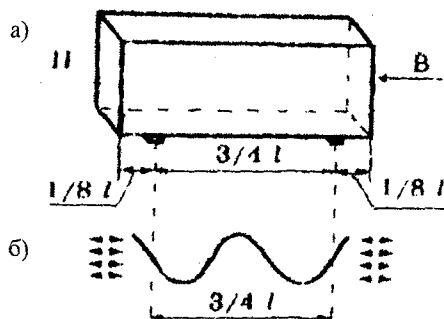


Рис. 3.1. Схема испытаний (а) и форма колебаний (б) при использовании метода продольных колебаний

Возбудитель колебаний (В) располагают со стороны торца призматического образца. Ось образца должна быть параллельна оси излучателя. От излучателя (возбудителя) в образце создаются продольные колебания, которые распространяются в виде волн растяжения—сжатия к расположенному на противоположном торце приемнику (звукоснимателю) П.

Изменяя частоту колебаний излучателя, создают колебания с длиной волны, равной λ , которая должна быть одинаковой с длиной образца. В таком положении звуковые волны распространяются до того момента, когда благодаря явлению интерференции вынужденные и собственные колебания образца не создадут систему стоячих волн. В этот момент и

наблюдается явление *резонанса*, так как частота возбудителя совпала с основной собственной частотой образца. Основная собственная частота определяется легко по амплитуде колебаний, которая в данный момент становится наибольшей. Опоры образца выполняют из материала, поглощающего колебания (силан, полистирол, упрочненный в холодном состоянии; эластичный каучук). Ширина опоры — 20–80 мм и располагается по всему поперечному сечению образца.

Изгибные колебания. Для создания в призматическом образце изгибных волн возбудитель и приемник закрепляют в одном из положений, указанных на рис. 3.2. Расстояние между опорами симметрично от середины образца и равно $0,552 l$. Возбудитель B_1 передает колебания в середине пролета (первый) или сверху торца B_2 (второй вариант).

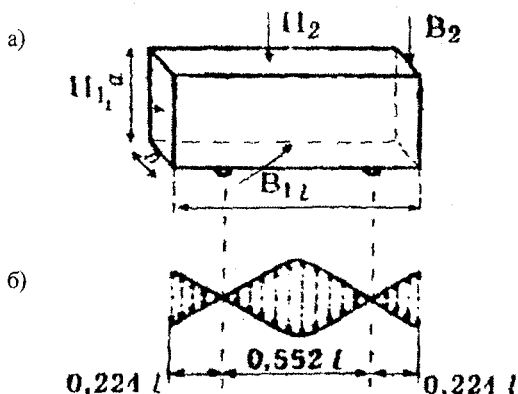


Рис. 3.2. Схема испытаний (а) и форма колебаний (б) при изгибных колебаниях в образце

В образце возникают колебания, направленные перпендикулярно к оси образца. Поперечное его сечение смещается и поворачивается, продольная ось изгибается в направлении действия возбуждающей силы. Изменяя частоту возмущающих колебаний, добиваемся, чтобы частота этих колебаний совпала с частотой собственных колебаний образца и достигала явления резонанса.

Крутильные колебания. Для создания крутильных колебаний излучатель B и приемник Π располагают перпендикулярно оси образца. Устанавливают их вблизи торцов образца, опора которого

находится посередине (рис. 3.3). Изменяя частоту возбуждения в образце, получим резонанс, который для основных частот имеет вид, изображенный на рис. 3.3, б.

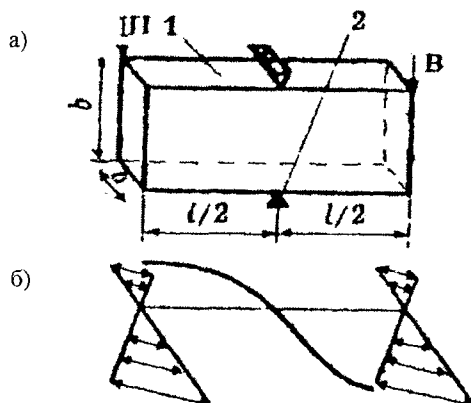


Рис. 3.3. Схема испытаний (а) и форма колебаний (б) при крутильных колебаниях в образце:
1 – образец; 2 – опоры

Аппаратура для проведения испытаний резонансным методом. Принципиальная блок-схема установки для испытаний резонансным методом представлена на рис. 3.4.

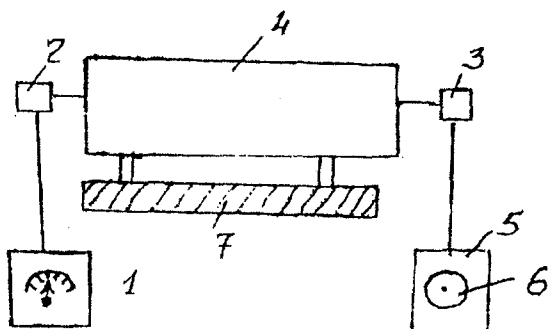


Рис. 3.4. Блок-схема установки для резонансных испытаний:
1 – генератор звуковых частот; 2 – возбудитель (В) звуковых частот;
3 – приемник (П) механических колебаний; 4 – образец; 5 – усилитель приемника;
6 – индикатор резонанса (осциллограф); 7 – опоры

Для создания колебаний в образце (4) выход генератора (1) соединяют через усилитель с излучателем (2) (возбудителем). Максимальная амплитуда колебаний, соответствующая собственной частоте колебаний образца в момент резонанса, фиксируется на экране осциллографа (6) после того, как колебания воспринимаются и преобразовываются в напряжения приемником (П), а затем усиливаются в усилителе приемника (5). Низкочастотный генератор имеет диапазон от 50 до 20 000 Гц.

В качестве эффективного возбудителя колебаний применяют электродинамический динамик с катушкой и подвижным сердечником. Приемником механических колебаний может быть пьезоэлектрический элемент, приемник типа микрофона или приемник электромагнитного типа. В настоящее время имеются резонансные приборы ИЧМК-3, ИЧЗ-5, ПИК-8, ЛИМ-М, А и СТ-8 (Англия) и др.

Применение резонансного метода. Его широко применяют в лабораторных условиях:

1. Для определения динамического модуля упругости в МПа:

а) по частоте собственных продольных колебаний E_d вычисляют по формулам:

$$E_d = 4l^2 f_{\text{он}} \cdot \rho k, \quad (3.1)$$

$$E_d = 4,08 \cdot 10^{-7} \frac{lmf^2 \cdot \rho k}{a \cdot b}, \text{ МПа}, \quad (3.2)$$

где l – длина образца, см;

ρ – средняя плотность материала образца, кг/м³;

b – ширина сечения образца, см;

a – высота сечения образца, см;

m – масса образца, г;

$f_{\text{он}}$ – собственная частота продольных колебаний, Гц;

k – коэффициент, учитывающий размер образца;

б) по частоте изгибных колебаний

$$E_d = 0,965 \cdot 10^{-7} \left(\frac{l}{b}\right)^3 \cdot \frac{mf_{\text{он}} T}{a}, \quad (3.3)$$

где T – коэффициент, зависящий от отношения ширины образца к

его длине; при $\frac{l}{b} = 0,25$, значение $T = 1,4$;

2. Для определения модуля сдвига G по частоте крутильных колебаний. Значение G в МПа вычисляют по формуле

$$G = 4,08 \cdot 10^{-7} \cdot \frac{lm}{ba} f_{ок} \cdot k, \text{ МПа}, \quad (3.4)$$

где $f_{ок}$ – собственная частота крутильных колебаний, Гц;
 k – коэффициент, который определяется по формуле

$$k = \frac{b(a+b)a}{4(b/a) - 2,52(b/a)^2 + 0,21(b/a)^6}, \quad (3.5)$$

если $a = b$, т.е. сечение квадратное, то $k = 1,183$.

3. Для определения динамического коэффициента Пуассона по величине продольных $f_{оп}$ и крутильных $f_{ок}$ колебаний.

Если образец прямоугольного сечения, то μ вычисляют по формуле

$$\mu = \frac{0,5}{k} \left(\frac{f_{оп}}{f_{ок}} \right)^2 - 1, \quad (3.6)$$

где $k = 1,183$ при $a = b$. Если же известны значения E_d и G , то μ вычисляют по формуле

$$\mu = 0,5 (E_d / G - 2). \quad (3.7)$$

4. При исследовании процессов твердения бетона во времени. Испытания проводят на образцах-балочках размерами $40 \times 40 \times 160$ мм; $50 \times 50 \times 200$ мм или $100 \times 100 \times 400$ мм в возрасте не менее одних суток и повторяют периодически до заданного срока испытаний, т.е. в возрасте 3, 7, 14, 28 сут и больше.

Высокая точность измерений позволяет оперативно исследовать кинетику твердения бетона. При этом требуется незначительное количество образцов по сравнению с разрушающими испытаниями. Кроме того, испытания резонансным методом могут быть повторены многократно без нарушения структуры материала. Исключается также погрешность из-за естественного разброса свойств бетона в серии образцов при проведении разрушающих испытаний (неточная

установка образца на плиты пресса, влияние поверхности плит, скорости нагружения и др.). По изменению f_0 и E_D во времени можно оценить кинетику твердения бетона (рис. 3.5.).

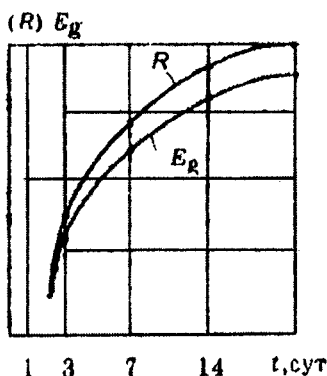


Рис 3.5. Изменение прочности бетона и его динамического модуля упругости во времени

5. При изучении влияния агрессивной среды или попеременного замораживания и оттаивания на структуру бетона. В этом случае метод изгибных колебаний имеет преимущество перед методом продольных колебаний. Проявляется повышенная чувствительность к наблюдаемому коррозионному воздействию при изгибных колебаниях (рис. 3.6).

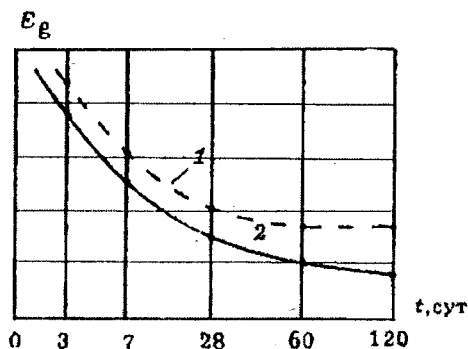


Рис. 3.6. Изменение динамического модуля упругости бетона в зависимости от продолжительности действия агрессивной среды: 1 – щелочная среда; 2 – то же, кислотная

6. При исследовании влияния химических добавок и технологических факторов на прочность бетона (виброуплотнения, качество заполнителей и др.).

7. При исследовании процесса разрушения материала под нагрузкой. Если проводить нагружение образца до нагрузки, соответствующей 30, 40, 50, 60 и 70 % от предполагаемой разрушающей или делать циклическое нагружение и разгрузку, и определять упругие свойства, то по величине динамического модуля упругости можно оценить разрушение структуры бетона под действием нагрузки различной интенсивности.

8. При исследовании влияния влажности на упругие свойства и прочность бетона. Образцы хранят на воздухе, во влажной среде (под слоям влажного песка, увлажненными древесными опилками или в воде) и периодически определяют f , E и влажность материала.

3.3.2. Вибрационный метод

Принцип вибрационного метода. Вибрационный метод основан на определении динамических характеристик конструкций и сооружений, т.е. аналогичен резонансному методу. Однако от резонансного метода он отличается тем, что испытания проводят не на заранее изготовленных образцах, а на реальных конструкциях. При этом применяют низкие частоты вынужденных колебаний (в пределах 1–30 Гц), т.е. в инфразвуковом диапазоне. При резонансном методе используют высокие частоты (500–5000 Гц).

Преимущества вибрационного метода:

1) позволяет давать обобщенную информацию о состоянии конструкции с учетом совместной работы бетона и арматуры (т.е. железобетонной конструкции);

2) учитывает влияние дефектов в конструкции или сооружении (железобетонная балка, плита перекрытия, железнодорожный мост);

3) позволяет проводить массовый контроль продукции.

Этот метод позволяет определять прочность, предельный изгибающий момент, жесткость и трещиностойкость железобетонной конструкции.

Методика испытаний и опыт применения. Испытываемая конструкция устанавливается на стенд и располагается на двух опорах (рис. 3.7). В середине пролета конструкции с помощью возбу-

дителя создаются вибрационным методом свободные или вынужденные колебания. Свободные колебания образуются путем кратковременного силового воздействия (удара) бойком по всей ширине конструкции, а вынужденные – электромагнитным возбудителем. Колебания записываются электромеханическими самописцами или шлейфовыми осциллографами. Обработывают виброграммы с подсчетом чистоты и декремента колебаний.

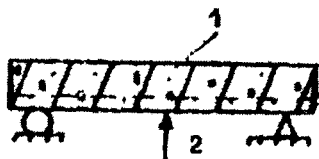


Рис. 3.7. Схема испытания железобетонной конструкции вибрационным методом:
1 – железобетонная конструкция; 2 – возбудитель колебаний

Что такое декремент (от лат. *decrementum* – уменьшение, убыль) колебаний δ ? Данная характеристика количественно оценивает затухание колебаний. Теоретически – это натуральный логарифм последовательных значений амплитуд колебаний, т.е.

$$\delta = \ln \frac{A_n}{A_{n+1}} . \quad (3.8)$$

Чтобы выразить логарифмический декремент δ в функции количества колебаний, необходимо, чтобы амплитуда колебаний уменьшилась на половину от начального значения (числа колебаний). На частоту собственных колебаний и декремент затухания влияют следующие факторы (рис. 3.8):

- длина и форма сечения образца (конструкции);
- модуль упругости материала и его средняя плотность;
- защитный слой арматуры и ее количество (процент армирования);
- наличие дефектов (трещин, раковин, посторонние включения, зоны недоуплотнения бетона и др.).

Декремент колебаний отражает потери энергии в материале конструкции и на трение на опорах. Установлено, что декремент колебаний

связан с усилием обжатия бетона арматурой в предварительно напряженных конструкциях. Таким образом, по этой характеристике можно оценивать усилие предварительного напряжения. Так, при наличии резкой заниженной частоты собственных колебаний можно судить о недоуплотнении бетона, его неудовлетворительной термообработке, неправильной установке арматурных каркасов, а следовательно, и меньшей несущей способности.

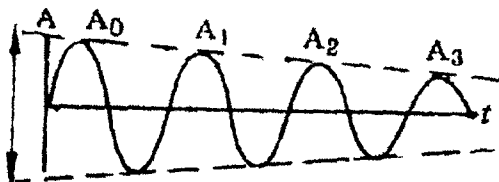


Рис. 3.8. Затухание амплитуды колебаний

Обычно сравнивают полученные f_0 и δ с соответствующими характеристиками эталонного образца, изготовленного с соблюдением всех технических требований. Оценив эти показатели, делают заключение, пригодна конструкция для отпуска потребителю или должна быть забракована.

Отметим, что при проведении вибрационных испытаний железобетонных конструкций важное значение имеет выбор мощности вибратора (возбудителя). Маломощный вибратор не позволяет раскачать конструкцию до уровня амплитуд колебаний, когда декремент колебаний имеет стабильное значение.

Если возбудитель имеет избыточную мощность, то он будет активно воздействовать на испытываемую конструкцию. В этом случае на собственные характеристики конструкции будут накладываться динамические характеристики вибратора.

3.3.3. Ультразвуковой импульсный метод

Теоретические основы метода испытаний. Ультразвуковой импульсный метод контроля основан на создании относительно коротких механических колебаний (импульсов), распространении их в испытываемом материале и измерении параметров прохождения через образец. Упругие волны – это механические возмущения (деформации), которые

распространяются в среде, обладающей упругостью. Упругие волны (импульсы), возникающие в твердых телах, подразделяют на продольные, поперечные и поверхностные.

Продольные волны (их называют волны сжатия и растяжения) вызывают движение частиц материала в направлении движения волн (рис. 3.9), которые распространяются с наибольшей скоростью. Для неорганического твердого тела скорость продольных волн ($V_{пр}$) определяется по уравнению

$$V_{пр} = \sqrt{\frac{E(1-\mu)}{\rho(1+\mu)(1-2\mu)}}, \quad (3.9)$$

где E – модуль упругости;

μ – коэффициент Пуассона;

ρ – средняя плотность материала.

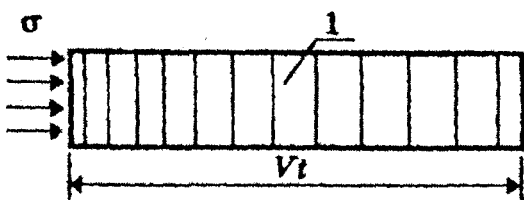


Рис. 3.9. Схема распространения продольных упругих волн в образце:
1 – испытываемый образец

Учитывая, что для основных строительных материалов значения коэффициента Пуассона составляют 0,16–25, уравнение примет вид

$$V_{пр} = \sqrt{0,11E/\rho}. \quad (3.10)$$

Поперечные (сдвиговые) волны – это волны, когда частицы движутся перпендикулярно направлению распространения колебания (рис. 3.10). Скорость поперечных волн примерно в два раза меньше скорости продольных. Она определяется по формуле

$$V_{поп} = \sqrt{G/\rho}, \quad (3.11)$$

где G – динамический модуль сдвига.

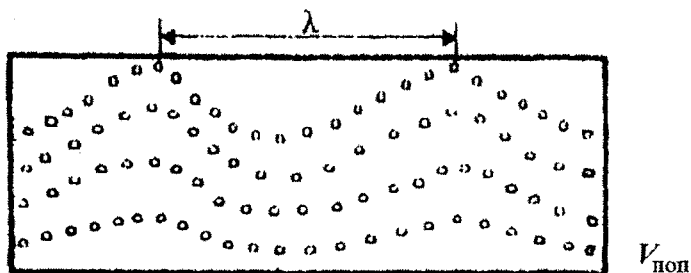


Рис. 3.10. Поперечные волны в стержне

В однородном изотропном твердом теле между модулем упругости E_g , модулем сдвига G_r и коэффициентом Пуассона существует зависимость

$$G_g = \sqrt{\frac{E_g}{2(1 + \mu)}}. \quad (3.12)$$

Поверхностные волны, или волны **Рэлея**, подобны волнам, которые возникают на поверхности воды. Они возникают на границе между двумя средами и характеризуются как продольными, так и поперечными смещениями частиц в плоскости распространения волны. Колеблющиеся частички описывают эллиптические фигуры, у которых одна из главных осей параллельна, а другая перпендикулярна к поверхности тела. Эти волны быстро затухают и незначительно проникают вглубь материала. Скорость их распространения в твердых телах составляет около 90% от скорости поперечных волн.

Отражение и преломление упругих волн. Упругие волны при распространении на поверхность твердого тела отражаются и преломляются аналогично лучам света. При отражении основная часть энергии сосредотачивается в отраженной волне, потому что акустическое сопротивление твердого тела значительно больше, чем акустическое сопротивление воздуха.

Акустическое сопротивление среды – это произведение средней плотности материала на скорость распространения упругих волн в нем. Если скорость распространения механических колебаний в бетоне $V = 4000$ м/с при его средней плотности 2300 кг/м³, для воды $V = 1500$ м/с

при $\rho = 1000 \text{ кг/м}^3$ и для воздуха $V = 340 \text{ м/с}$ при $\rho = 1 \text{ кг/м}^3$, то акустическое сопротивление воздуха в 27 тыс. раз меньше этой характеристики для бетона.

Если упругая продольная или поперечная волна направлена перпендикулярно к поверхности твердого тела, то отраженная и проходящая волны будут такого же вида, как и падающая. Если упругая продольная волна направлена на границу раздела двух сред под углом, происходит разделение ее на четыре волны: две отраженные – продольная и поперечная и две проходящие преломленные волны – продольная и поперечная. Для падающей и отраженной продольных и поперечных волн угол падения равен углу отражения.

Характерно, что ультразвуковые волны при прохождении в твердом теле не вызывают никаких изменений в нем. Это объясняется тем, что уплотнения и разрежения, т.е. сжатие и растяжение от ультразвукового импульса составляют очень малую величину.

Если импульс создать путем удара или взрыва, происходит разрушение материала. Эти два способа позволяют вызывать импульс значительно более сильный, чем импульс, полученный с помощью электроакустического преобразователя. Но импульс, полученный ударом молотка или путем взрыва, имеет широкий спектр частот и передний фронт волны будет очень небольшой крутизны. Следовательно, невозможно измерить выход импульса на расстоянии менее 80 см. Кроме того, удар и взрыв приводит к разрушению материала на поверхности изделия.

Приборы и методика проведения испытаний. Измерительные приборы для ультразвуковых испытаний изготавливают серийно. Они переносные и позволяют измерять время распространения ультразвуковых импульсов. Рассмотрим принципиальную блок-схему ультразвукового импульсного прибора и схему прозвучивания (рис. 3.11).

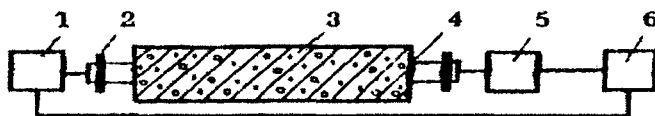


Рис. 3.11. Упрощенная блок-схема ультразвукового импульсного прибора и схема прозвучивания:
1 – генератор; 2 – возбудитель колебаний; 3 – образец; 4 – приемник;
5 – усилитель; 6 – регистрирующая аппаратура

Принцип работы ультразвукового импульсного прибора. Высокочастотный генератор 1 производит за 1 с около 50 электрических сигналов (импульсов) длительностью около 10 мкс, которые подаются на излучатель (возбудитель) 2. Возбудитель представляет собой пьезоэлектрический преобразователь и состоит из металлического корпуса, внутри которого помещен кристалл сегнетовой соли или титаната бария. Он преобразует электрическую и механическую энергию, т.е. создает ультразвуковые механические импульсы, которые распространяются в испытываемом образце.

Приемник 4, благодаря прямому пьезоэлектрическому эффекту, превращает прошедшие механические импульсы в электрические. Они поступают в усилитель 5, где усиливаются перед поступлением на электронно-лучевую трубку (индикатор) 6.

Одновременно с посылкой импульса в излучатель возбудитель колебаний 2 такой же импульс поступает на осциллограф блока 6. Таким образом, на экране возникают два импульса – первый переданный (зондирующий) и второй – принятый (справа). Электронный генератор создает на экране осциллографа электронную шкалу меток времени в виде вертикальных отметок с определенными интервалами. По числу отметок между точками (2) зондирующего импульса и принятого (3) – переднего фронта волны определяют время прохождения ультразвукового импульса через образец (рис. 3.12).

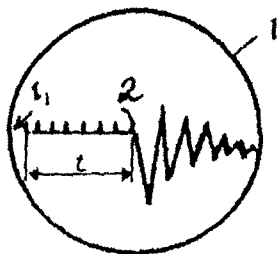


Рис. 3.12. Схематическое изображение отсчета времени ультразвукового импульса при прохождении его через образец:

1 – экран осциллографа; 2 – зондирующий импульс; 3 – принятый импульс

Современные ультразвуковые приборы имеют автоматические устройства, которые передают на экран индикатора цифровую информацию о времени прохождения ультразвукового импульса и другие характеристики.

Промышленность выпускает серийно рекомендуемые к использованию для контроля качества строительных материалов ультразвуковые импульсные приборы следующих марок: УК-12П, УК-14П, УК-15П, УК-16П, УК-16ПУ2, УФ-90-ПЦ, Бетон-8-УРЦ, Бетон-23, УФ-50МЦ, УК-1401, Пульсатор – 1.

Большое влияние на показатели ультразвукового импульса оказывает поверхностный контакт при переходе ультразвуковых волн от излучателя в образец или от него к приемнику. Поэтому на контактной поверхности не должно быть воздушного слоя. Для обеспечения надежного акустического контакта используют вязкие жировые смазки (солидол, технический вазелин), пластилин, меловую пасту, гипс или эластичные прокладки. Соединительный слой должен быть тонким.

При испытании конструкций и образцов, применяемых для построения зависимости $V - R$, должен применяться один вид смазки. Поверхность материала, на которую устанавливают ультразвуковые преобразователи (щупы), не должна иметь наплывов и вмятин, раковин и воздушных пор глубиной более 3 мм и диаметром более 6 мм. С поверхности удаляют декоративные покрытия или облицовочный слой.

Для бетонных изделий толщиной до 5 м применяют ультразвуковые преобразователи с частотой в пределах 40–60 кГц, а для бетонов толщиной более 5 м с частотой 25 кГц. Для тонкостенных изделий (до 100 мм) применяют частоты до 200 кГц. Скорость распространения ультразвукового импульса (ультразвука) в м/с определяют по формуле

$$V = (l/t) \cdot 1000, \quad (3.13)$$

где l – база прозвучивания мм;

t – время распространения ультразвука в мкс.

В практике испытаний используют два метода прозвучивания – сквозной и поверхностный (рис. 3.13). При *сквозном прозвучивании* пьезодатчики устанавливают соосно. При *поверхностном методе прозвучивания* их устанавливают по одной плоскости изделия на постоянной базе ($l = 150-400$ мм). Этот способ используют в тех случаях, когда имеется односторонний подход к конструкции. Испытания проводят при температуре окружающей среды от 0 до 50 °С. Для изделий, проверяемых сразу после тепловой обработки – до 65 °С.

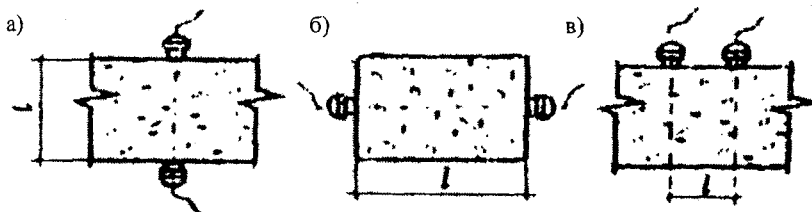


Рис. 3.13. Схема сквозного (а, б) и поверхностного прозвучивания (в)

Измерение скорости ультразвука проводят в направлении, перпендикулярном к направлению уплотнения бетона. Пьезодатчики устанавливают не ближе 50 мм от края конструкции. Направление прозвучивания для железобетонных конструкций должно быть перпендикулярно к направлению арматуры. Концентрация арматуры по линии прозвучивания не должна превышать 5%.

Применение ультразвукового импульсного метода. Из всех неразрушающих методов контроля качества строительных материалов наибольшее применение находит ультразвуковой импульсный метод. Его применяют для определения:

- прочности бетона (ГОСТ 17624–87 "Бетон. Ультразвуковой метод определения прочности");
- прочности силикатного кирпича при сжатии (ГОСТ 24332–80 "Ультразвуковой метод определения прочности при сжатии");
- морозостойкости бетона (ГОСТ 26134–84 "Бетоны. Ультразвуковой метод определения морозостойкости");
- упругих характеристик материалов (динамического модуля упругости и коэффициента Пуассона);
- подвижности бетонной смеси ("Рекомендации по контролю подвижности бетонных смесей акустическим методом");
- однородности бетона;
- исследования и контроля процессов твердения вяжущих, бетонов и строительных растворов во времени (ГОСТ 24467–80 "Изделия бетонные и железобетонные. Ультразвуковой метод контроля твердения бетона");
- изучения влияния агрессивной среды на структуру искусственных каменных материалов;
- контроля глубины трещин и структурных нарушений бетона при отпуске натяжения арматуры;

- дефектоскопии бетона;
- определения границ микроразрушения структуры бетона при действии сжимающих нагрузок.

В указанных нормативных документах и рекомендациях по применению ультразвукового импульсного метода приведены приборы и аппаратура, указаны размеры образцов и подготовка их к испытанию, последовательность проведения испытаний, обработка и оценка полученных результатов.

Рассмотрим коротко некоторые методические особенности применения ультразвукового импульсного метода (УИМ).

Определение прочности. Контроль прочности бетона и других строительных материалов при использовании УИМ основан на наличии корреляционной зависимости между скоростью распространения ультразвука в материале и его прочностью. Процесс определения прочности УИМ в строительной конструкции заключается в определении в ней скорости ультразвука. Затем по построенной заранее тарировочной кривой "скорость–прочность" находят предел прочности бетона (рис. 3.14).

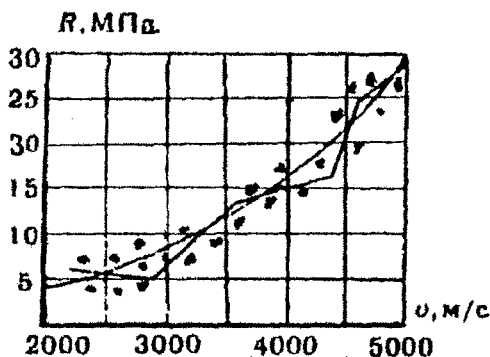


Рис. 3.14. Тарировочная зависимость предела прочности бетона на сжатие от скорости распространения в нем ультразвука

Построение тарировочной кривой производится по результатам параллельно проведенных ультразвуковых и механических испытаний бетонных образцов-кубов, изготовленных из бетонных смесей, которые используются в заводских условиях для изготовления конструкций. Построенная кривая действительна только для определенного

состава и марки бетона. При изменении состава бетона, вида и крупности заполнителей, марки цемента необходимо строить новую тарировочную кривую.

Значение прочности бетона можно определить формуле

$$R_{сж} = 5A(B - t), \quad (3.14)$$

где A и B – коэффициенты;

t – время распространения ультразвукового импульса.

Эта зависимость принята для аппаратной реализации прибором УК-16ПУ2 при определении прочности бетона, выводимой на цифровой индикатор, по измеряемому времени распространения ультразвукового импульса.

Значения коэффициентов A и B устанавливаются в приборе оператором с помощью соответствующих органов управления.

Определение упругих свойств бетона. Упругими характеристиками бетона являются модуль упругости и коэффициент Пуассона. Если эти параметры определяют с помощью ультразвукового импульсного метода, их называют динамическими, потому что получают их при деформировании материала волнами напряжений, которые распространяются со звуковыми скоростями и вызывают очень малые деформации материала.

Как мы уже отмечали (формулы 3.9–3.11), скорость распространения ультразвукового импульса функционально связана с модулем упругости, плотностью материала и коэффициентом Пуассона. Динамический модуль упругости определяют по скорости распространения продольных волн и плотности материала следующей зависимостью:

$$E_g = K\rho V^2,$$

где ρ – средняя плотность материала d , кг/м³;

V – скорость продольных волн, м/с;

$K = 1,02 \cdot 10^{-6}$ – коэффициент, устанавливающий единицу измерения динамического модуля упругости, МПа.

Коэффициент Пуассона определяют по результатам измерения скорости продольных ($V_{\text{прод}}$) и поперечных ($V_{\text{поп}}$) волн по формуле

$$\mu_g = \frac{1 - a^2}{2(1 - a^2)}, \quad (3.15)$$

где

$$a = \frac{V_{\text{поп}}}{V_{\text{прод}}}. \quad (3.16)$$

Зная величины динамических характеристик – модуля упругости E_g и коэффициента Пуассона μ_g , можно вычислить значение модуля сдвига

$$G = \frac{E_g}{2(1 + \mu)}. \quad (3.17)$$

Модуль упругости, который определяют по величине напряжений сжатия при $G = 0,7 R_{\text{пр}}$ и продольным относительным деформациям ε_1 при статическом нагружении, называется статическим

$$E = \frac{G}{\varepsilon_1}. \quad (3.18)$$

Экспериментально установлено, что статический модуль упругости всегда ниже динамического и расхождение может составить 10%. Для приближенной оценки E по E_g А.С. Дурасов и Н.А. Крылов предлагают следующие соотношения:

$$\text{для бетона класса на сжатие В (10–20)} \quad K = \frac{E}{E_g} = 0,87;$$

$$\text{для класса В (20–30)} \quad K = 0,91;$$

$$\text{для класса более В30} \quad K = 0,95.$$

Если $E_g 74000$ МПа, то $K = 1$.

Дефектоскопия строительных материалов и изделий. В строительных изделиях и конструкциях могут быть внутренние дефекты в виде нарушений сплошности материала. Они возникают в результате нарушения технологической дисциплины и технических требований в процессе изготовления, монтажа или в период эксплуатации конструкции. Определение дефектов можно проводить в таких материалах, как бетон и строительный раствор, металл, пластмасса, кирпич и кирпичная кладка.

В бетонных и железобетонных конструкциях наиболее часто встречаются такие дефекты: раковины, инородные включения, трещины от усадки и нагрузки, недостаточное сцепление арматуры с бетоном, плохое замоноличивание швов между отдельными элементами.

Контроль бетона проводят после окончания его твердения. При дефектоскопии бетона используют в основном три метода: 1) метод сквозного (прямого) прозвучивания (прозвучивание "на просвет"); 2) метод продольного профилирования и 3) метод отражения колебаний (эхо-метод).

Первые два метода используют для обнаружения дефектов по изменению значения скорости продольных волн ультразвука при прохождении их через дефектный участок.

Экспериментально установлено, что трещина толщиной 0,03 мм, заполненная воздухом, уменьшает прошедший ультразвуковой сигнал в 7–16 раз. Но дефекты, заполненные водой, определяются значительно хуже и они могут быть выявлены при их раскрытии до 0,5–0,7 мм.

При *сквозном прозвучивании* (рис. 3.15) приемник и излучатель устанавливают соосно на противоположных сторонах конструкции. Предварительно на этих поверхностях наносят прямоугольную сетку со стороной квадрата 100, 200 или 500 мм. Затем последовательно прозвучивают конструкцию парой "излучатель–приемник", установленной в каждом створе узлов. Этот метод позволяет определять зоны недостаточно уплотненного бетона, крупные инородные включения, пустоты и др.

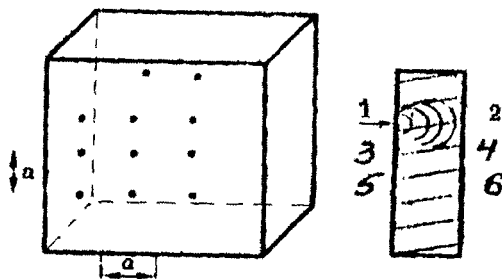


Рис. 3.15. Ультразвуковая дефектоскопия бетона методом сквозного прозвучивания:

1 – излучатель; 2 – приемник; 3 – конструкция

Метод продольного профилирования (метод годографа) при меняют в том случае, когда имеется доступ к конструкции с одной стороны (рис. 3.16). В этом случае излучатель и приемник устанавливают с одной стороны. Он эффективно применяется при дефектоскопии дорожных, аэродромных плит и фундаментных монолитных плит. Излучатель устанавливают неподвижно, а приемник последовательно перемещается с постоянным шагом 80–100 мм по прямой линии от точки установки излучателя.

При каждой установке с прибора снимают отсчет времени распространения ультразвуковых продольных волн. Затем строят график в координатах t (время УЗК) и X (расстояние между излучателем и приемником). На участках конструкций, где бетон не имеет крупных одиночных дефектов, график (годограф скорости) может быть представлен прямой линией. Чтобы "оконтурить" дефект, надо пройти несколько профилей.

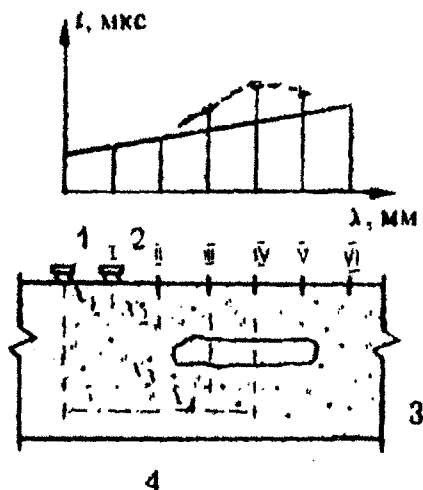


Рис. 3.16. Схема выявления дефекта методом продольного профилирования:
 1 – излучатель УЗК; 2 – приемник, перемещаемый последовательно;
 3 – бетонная конструкция; 4 – дефект

Эхо-метод основан на отражении упругих волн от дефектов испытываемого изделия. При этом методе измеряют два параметра одновременно: амплитуду отраженного сигнала и время прохождения его

от дефекта до поверхности образца. При отсутствии дефекта ультразвуковой импульс (УИ) пройдет через изделие и отразится от дна (противоположной поверхности) и даст основной (донный) сигнал. Если имеется дефект, УИ отразится от границы данного дефекта. Вернувшись на экран, он покажет на экране изображение промежуточного сигнала – между посылаемым и донными сигналами. Этот метод используется при сигналах высокой частоты, которые измеряются в МГц, он применяется для дефектоскопии металлов при определении качества сварки закладных деталей.

Оценка однородности бетона в конструкциях. Бетон по своей природе является неоднородным материалом. Его прочностные показатели одного и того же состава могут существенно различаться. Это зависит от качества и однородности компонентов бетона (крупного и мелкого заполнителей), качества дозирования, степени и вида уплотнения бетонной смеси, режима тепловой обработки и др.

Однородность бетона – одна из основных его качественных характеристик. Она влияет на надежность и несущую способность конструкции и сооружения в целом. Однородность бетона в конструкциях характеризуется по величине среднего квадратичного отклонения прочности бетона и коэффициента вариации (изменчивости) бетона по прочности, V . Показатели однородности S и V для отдельной конструкции определяются по формулам:

$$S_k = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (R_n - R_{in})^2}, \quad (3.19)$$

$$V_k = \frac{S_k}{R_n}, \quad (3.20)$$

где R_n – средняя прочность бетона в одной конструкции;

R_m – прочность бетона в одном i -ом участке одной конструкции;

n – число контролируемых участков в одной конструкции.

Для партии конструкций при выборочном контроле показатели однородности S_m и V_m вычисляются по формулам:

$$S_m = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (R_n - R_{in})^2}, \quad (3.21)$$

$$V_m = \frac{S_m}{R_n}, \quad (3.22)$$

где R_n – средняя прочность бетона в конструкциях одной партии;
 R_{in} – прочность бетона в одном i -м участке во всей партии конструкций;
 n – число контролируемых участков во всех конструкциях одной партии.

Однородность бетона при ультразвуковом импульсном методе контроля определяют следующим образом. Проводят измерения скорости прохождения ультразвука в 20–30 точках, вычисляют среднее значение скорости ультразвукового импульса (УЗИ)

$$\bar{V} = \frac{\sum V_i}{n}, \quad (3.23)$$

где V_i – частные значения УЗИ;
 n – количество точек измерений.

Определяют среднее квадратичное отклонение значений УЗИ по формуле

$$S_v = \sqrt{\frac{\sum (\bar{V} - V_i)^2}{n-1}}. \quad (3.24)$$

Показатель изменчивости (коэффициент вариации) значений УЗИ находят по формуле

$$C_v^y = \frac{S_v}{V}. \quad (3.25)$$

Показатель изменчивости прочности бетона C_v по данным ультразвуковых испытаний определяют по формуле

$$C_v^b = \alpha C_v^y, \quad (3.26)$$

где α находится в пределах от 1,05 до 1,3 и рассчитывается по эмпирической зависимости

$$\alpha = \frac{1,027C_v^y + 1,446 \cdot 10^{-2}\beta}{C_v^y}, \quad (3.27)$$

где β – коэффициент, учитывающий средние результаты при прозвучивании бетона толщиной более 0,2 м, определяемый по графику рис. 3.17;

C_v^y – показатель изменчивости значений УЗИ, определяемый по формуле 3.25.

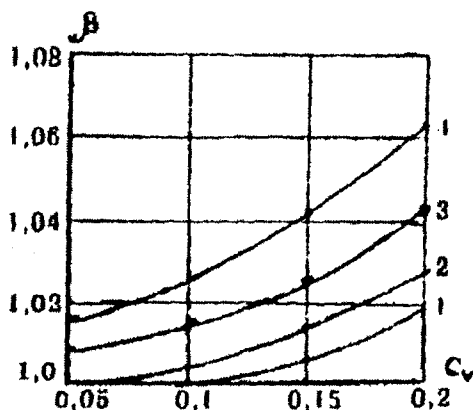


Рис. 3.17. График зависимости коэффициента β от величины C_v для бетона различной толщины:
1, 2, 3, 4 – для толщины соответственно: до 0,4; 0,6; 0,8; 1 м

Оценивают качество бетона по величине показателя бетона C_v^{β} . При значении $C_v = 0,1$ качество бетона считают отличным, при $C_v = 0,1-0,15$ – хорошим, при $C_v^{\beta} = 0,15-0,2$ – удовлетворительным. Оценку однородности бетона по прочности на предприятиях сборного железобетона проводят отдельно для каждого вида конструкций и каждого технологического комплекса.

Однородность прочности бетона для партии или отдельных конструкций признается удовлетворительной, если коэффициент вариации не превышает 20%. Если этот показатель более 20%, следует срочно принять меры по отладке технологии изготовления конструкций,

проверить качество поступающих материалов. Вопрос об использовании конструкций с повышенной неоднородностью необходимо решать с организацией, которая эти конструкции проектировала.

Однородность бетона зависит, прежде всего, от культуры производства, соблюдения технологического режима и качества компонентов бетона. При проектировании сборных железобетонных конструкций нормируемая прочность бетона принимается из расчета, что коэффициент вариации для тяжелого бетона равен 13,5%. Этому значению коэффициента вариации соответствует определенная величина средней прочности бетона.

Класс бетона по прочности (нормируемая прочность) определяется с учетом коэффициента вариации

$$R_n = \bar{R}(1 - 1,64V). \quad (3.28)$$

С уменьшением величины коэффициента вариации значение отпущенной средней прочности может быть уменьшено. Следовательно, при контроле прочности бетона ультразвуковым методом (согласно ГОСТ 21217-87 "Бетоны. Контроль и оценка прочности и однородности с применением неразрушающих методов") и определении фактической однородности бетона требуемая средняя его прочность может быть уменьшена в зависимости от фактического коэффициента вариации.

Так, при коэффициенте вариации по прочности 7 % средняя прочность может быть 87-85 % от требуемой при числе контролируемых участков 4-30. При коэффициенте вариации 20 % средняя прочность должна быть повышена до 132-125 % от требуемой при числе измерений 4-30.

Если отмечена повышенная неоднородность бетона для партии конструкций или всего технологического потока, то это может быть следствием:

- плохой дозировки материалов;
- недостаточного перемешивания бетонной смеси в бетоносмесителе;
- расслоения бетонной смеси при транспортировке;
- неодинакового режима виброуплотнения;
- нарушения режима тепловой обработки.

Таким образом, повышение однородности бетона позволяет снизить величину его требуемой средней прочности на заводе, что является существенным резервом экономии цемента.

Факторы, влияющие на скорость ультразвука. На зависимость между скоростью ультразвука и прочностью бетона влияют определенные факторы, которые необходимо учитывать при определении прочности бетона ультразвуковым импульсным методом:

– вид и качество крупного заполнителя, крупность его и пористость;

– процентное содержание заполнителя в единице объема бетона;

– влажность и возраст бетона;

– количество арматуры в армированных изделиях;

– вид цемента, его активность и расход.

Рассмотрим эти факторы. От вида крупного заполнителя (щебень или гравий) существенно зависит скорость ультразвукового импульса. В бетоне на щебне из плотных горных пород (граниты, габбро, диабазы) при прочих равных условиях скорость ультразвука будет значительно больше, чем в бетоне на природном гравии. В бетоне на искусственных и природных пористых заполнителях при других сопоставимых условиях скорость ультразвука также будет меньше. Это объясняется наличием пористости в заполнителе, которая существенно влияет на прохождение ультразвука. С увеличением содержания плотных природных заполнителей в единице объема бетона скорость ультразвука возрастает.

Влажность и температура бетона также влияют на скорость ультразвука. Стандартные условия измерения относятся к температуре окружающей среды 20–25 °С и относительной влажности 60 %. При температуре в диапазоне 40–60 °С снижение скорости ультразвука происходит за счет увеличения внутренних микротрещин в бетоне. При температуре, соответствующей точке замерзания воды, происходит увеличение скорости ультразвука, потому что скорость ультразвука в воде 1450 м/с, а во льду 3500 м/с.

Арматура влияет на скорость ультразвука, так как скорость распространения импульса в металле более высокая, чем в бетоне. Увеличение скорости ультразвука в железобетоне зависит от количества и диаметра арматуры, ориентации стержней по отношению к направлению испытания. Не рекомендуется проводить испытания в направлении, параллельном расположению рабочей арматуры. При испытании железобетона в поперечном направлении учитывают наличие арматуры, расположенной на пути прохождения импульсов. С увеличением расхода цемента и с ростом водоцементного отношения при прочих сопоставимых условиях скорость ультразвука возрастает.

Возраст бетона существенно влияет на скорость ультразвука, особенно на ранней стадии. Это связано с физико-химическими процессами, происходящими при твердении бетона и гидратации цемента, который является полиминеральным вяжущим. Обычно измерения скорости распространения ультразвука следует начинать спустя 4 ч после изготовления бетона. Первые характерные изменения наблюдаются между 8–12 ч после начала изготовления бетона и соответствуют образованию его начальной структуры.

Контроль прочности бетона ультразвуковым методом в конструкциях на заводах и строительных площадках. Традиционная система контроля прочности бетона по результатам небольшого количества образцов-кубов не отражает фактического качества конструкций и изделий, изготавливаемых на заводе или полигоне.

Эффективным видом контроля качества продукции железобетонных заводов являются стенды неразрушающего контроля ультразвуковым импульсным методом (УИМ). Обычно их устанавливают в конце технологической линии, что позволяет вести массовый контроль. Он позволяет оценивать прочность и однородность бетона, укреплять технологическую дисциплину, повышать культуру производства, обеспечивает надежность и долговечность зданий и сооружений.

Существуют различные варианты стендов неразрушающего контроля (СНК-1, СНК-2). В этих стендах измерительная траверса смонтирована на двух подвижных стойках, что позволяет перемещать ее вдоль контролируемой конструкции. С помощью пневматики обеспечивают прижим ультразвуковых датчиков, которые оборудованы дополнительными волноводами-концентраторами. Это позволяет отказаться от контактной смазки. Способ измерения односторонний. В пульт управления стенда входит ультразвуковой прибор, органы управления движением измерительной траверсы и прижима датчиков к поверхности конструкции, а также система сигнализации. Стенд позволяет определить прочность бетона в 15 зонах каждой конструкции. Основные задачи неразрушающего стендового контроля прочности бетона в железобетонных конструкциях:

- сбор информации о прочности бетона в изделиях;
- обнаружение брака и отбраковка негодных изделий;
- выявление нарушений (отклонений) в технологическом процессе, которые влияют на качество продукции.

Контроль качества основан на методике статистического предупредительного контроля с использованием контрольных карт. Методика статистического предупредительного контроля изложена в ГОСТ 18105.0–80 и ГОСТ 18105.1–80.

Последовательность работы стенда следующая:

- на опорную раму подают железобетонное изделие;
- к изделию прижимают датчики;
- оператор с пульта управления поочередно определяет значение времени или скорости распространения УЗИ;
- по номограмме или графику "скорость–предел прочности на сжатие" определяют прочность бетона.

На стенде неразрушающего контроля кроме прочности, можно определить среднюю плотность бетона радиационным методом, измерить влажность бетона и зафиксировать размеры изделий.

Определение параметров, характеризующих границы области.

Прочность материала оценивается пределом прочности. Для хрупких материалов (бетон, кирпич, строительный раствор, природные каменные материалы и др.) основной прочностной характеристикой является *предел прочности при сжатии*. Однако величина предела прочности материала количественно характеризует его прочность в момент полного разрушения образца. При действии сжимающей нагрузки на образец процесс разрушения структуры его начинается задолго до полного разрушения. При сжатии бетона происходят последовательно процессы уплотнения, разуплотнения и разрушения его структуры.

Процесс разрушения структуры бетона при действии сжимающей нагрузки характеризуется двумя параметрическими точками:

- начальной границей микроразрушений R_{b1} ;
- верхней, условной границей микротрещин R_{b2} .

До напряжений, соответствующих R_{b1} , происходит уплотнение структуры материала и уменьшение объема образца при действии сжимающей нагрузки. Переход от разрыхления структуры к микроразрушениям и микротрещинам происходит в интервале от R_{b1} до R_{b2} . Выше R_{b2} процесс разрушения структуры материала прогрессирует очень интенсивно.

Начальная граница микроразрушения определяется:

а) по началу увеличения значения дифференциального коэффициента поперечной деформации ΔV_v от постоянного значения (рис. 3.18, а). Значение ΔV_v определяется по формуле

$$\Delta V_B = \frac{\Delta \varepsilon_{вн}}{\Delta \varepsilon_{вн}}, \quad (3.29)$$

где $\Delta \varepsilon_{вн}$ и $\Delta \varepsilon_{вн}$ – соответственно приращение продольных и поперечных относительных деформаций на каждом этапе нагружения;

б) по началу ощутимого уменьшения приращения объема образца (рис. 3.18, б)

$$\Delta Q = \Delta \varepsilon_{вн} - 2\Delta \varepsilon_{вн}; \quad (3.30)$$

в) по величине наименьшего времени прохождения ультразвукового импульса через поперечное сечение образца (рис. 3.18, в)

$$\Delta t = \frac{t_H - t_{п}}{t_H} 100\%, \quad (3.31)$$

где t_H и $t_{п}$ – соответственно время прохождения ультразвукового сигнала в начальный момент при нагружении образца и в последующем при возрастании нагрузки.

Верхняя условная граница микротрещин $R_{в2}$ определяется:

а) по величине дифференциального коэффициента поперечных деформаций, когда значение $\Delta V_B = 0,5$ (рис. 3.18, а);

б) по величине изменения объема образца при нагружении, когда $\Delta Q = 0$ (рис. 3.18, б).

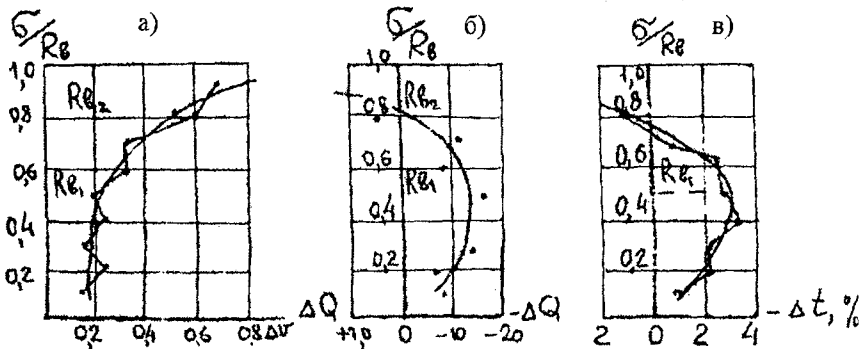


Рис. 3.18. Определение области микроразрушений бетона

Значение границы микроразрушений R_{B1} и R_{B2} состоит в том, что прохождение параметрических точек на кривой нагружения связано с появлением новых качеств деформирования и проявления прочности материала. Так, граница R_{B2} определяет наступление нелинейной ползучести за счет наложения на деформации собственно ползучести деформаций, связанных с нарушением структуры материала. Граница R_{B2} определяет граничную область выносливости бетона под действием многократно повторяющейся нагрузки. Верхняя условная граница микротрещин определяет длительную прочность бетона.

3.3.4. Метод поверхностной волны

Принцип метода поверхностной волны (ПВ) основан на измерении скорости ее распространения (волны Рэлея) на поверхности твердых тел вдоль плоской упругой границы, которой может быть вакуум или достаточно разреженная среда (воздух). Например, на основании (песок или щебень) лежит железобетонная плита, на которой установлены ультразвуковые датчики – подающий, от которого поступают непрерывные синусоидальные колебания, и принимающий.

Ультразвуковые импульсы создают колебательные движения элементарных частиц твердого тела на небольшую глубину от его поверхности. Глубина локализации поверхностной волны для строительных материалов составляет $0,83\lambda$ (λ – амплитуда колебаний). Колеблющиеся частицы описывают эллиптические фигуры, у которых одна из главных осей параллельна, а другая перпендикулярна к поверхности твердого тела. Таким образом происходит как продольное, так и поперечное смещение частиц.

Аппаратура и техника измерений по методу ПВ приведена на рис. 3.19. Прибор для возбуждения и приема поверхностных волн состоит из возбудителя колебаний (1), который соединен с генератором (2) через мощный усилитель (3). Он обеспечивает заданную частоту и амплитуду колебаний. Для контроля частоты генератора колебаний параллельно генератору включен электронно-счетный частотомер (4).

От генератора сигнал подается на горизонтальные отклоняющие пластины "х" осциллоскопа (6). Через фазовращатель (5), который сдвигает фазу на 90° , сигнал поступает на вертикальные отклоняющие пластины "у" осциллоскопа (6). В результате на электронно-лучевой трубке наблюдается кривая в виде окружности.

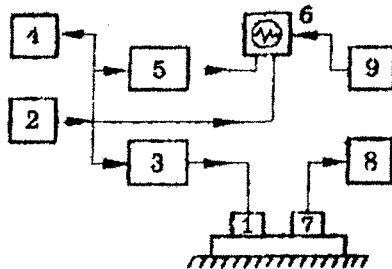


Рис. 3.19. Блок-схема аппаратуры по методу ПВ:

- 1 – возбудитель колебаний; 2 – генератор; 3 – усилитель;
 4 – электронно-счетный частотомер; 5 – фазовращатель; 6 – осциллоскоп;
 7 – звукоприемник; 8 – селективный усилитель; 9 – фазовый отметчик

Одновременно с другой стороны возбужденные возбудителем (1) колебания распространяются по плите, принимаются звукоприемником (7) и преобразуются им в электрический сигнал. Этот сигнал усиливается селективным усилителем (8) и подается в фазовый отметчик (9). Здесь в момент перехода сигнала через нулевое значение вырабатывается короткий прямоугольный импульс, который поступает на вход отклонения по оси “z” и вызывает появление на линии развертки яркосветящейся точки, которая соответствует начальной фазе принятого сигнала.

Последовательные измерения на переменном расстоянии между излучателем и приемником при известной частоте и скорости позволяют вычислить длину волны λ . По величинам скорости и длины строят дисперсионную кривую. Техника проведения измерений по методу ПВ заключается в следующем:

- на испытываемое изделие (плиту) в центральной зоне наносят ось измерений;
- на измеряемой оси размечают точки на расстоянии около 150 см;
- посередине плиты но оси устанавливают излучатель, что позволяет проводить измерения в обе стороны;
- прогревают прибор в течение 30 мин для установления стабильного теплового режима;
- производят измерение изменения фазы принятого сигнала по мере удаления приемника от излучателя;
- строят график: по оси ординат откладывают расстояние между излучателем и приемником, а по оси абсцисс – приращение длины волны (смещение фаз). Полученный наклон прямой и есть величина длины волны λ (рис. 3.20)

$$\lambda = \operatorname{tg} \alpha = \frac{\Delta l}{\Delta t} . \quad (3.32)$$

По известной длине волны вычисляют фазовую скорость

$$C = f \lambda , \quad (3.33)$$

где f – частота;

λ – длина волны.

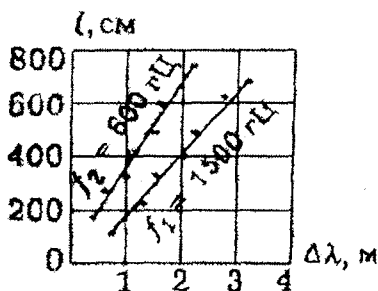


Рис. 3.20. Определение длины волны для различных частот

Метод ПВ применяют для определения:

– упругих свойств бетона динамического модуля упругости

$$E_g = 2,93 \rho V_{\text{пов}}^2 , \quad (3.34)$$

где ρ – средняя плотность материала, г/см^3 ;

$V_{\text{пов}}$ – поверхностная скорость, м/с ;

– динамического модуля сдвига:

$$G = 1,18 \rho V_{\text{пов}}^2 ; \quad (3.35)$$

– прочности бетона;

– толщины однослойных плит;

– однородности бетона в изделиях;

– для исследования процессов твердения и поведения бетона во времени при изменении его структуры.

При использовании метода ПВ для возбуждения и приема поверхностных ультразвуковых волн применяют три основных способа:

- 1) продольного профилирования, в котором используют стандартные пьезопреобразователи продольных волн;
- 2) наклонного прозвучивания, в котором ось излучателя и приемника импульсов наклонена под углом к изделию;
- 3) использования экспоненциальных концентраторов (рис. 3.21).

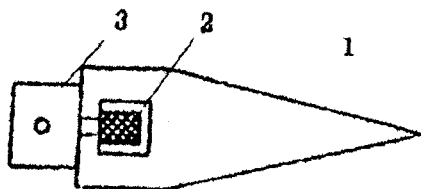


Рис. 3.21. Схема экспоненциального концентратора:
1 – корпус; 2 – пьезоэлемент; 3 – высокочувствительный разъем

Экспоненциальный концентратор представляет собой сборную конструкцию. Она состоит из типового низкочастотного акустического пьезоэлемента с плоской протекторной зоной, в которой через слой контактной смазки прижимается торцевой частью собственно концентратор. В качестве активного элемента акустического пьезодатчика используют пакет пьезоэлектрических дисков, поляризованных по толщине.

Концентратор «фокусирует» акустическое давление, распределенное по рабочей плоскости преобразователя в точечную зону контакта. Вектор колебаний совпадает с осью концентратора, который может быть изготовлен из латуни, стали, титана или дюралюмина.

3.3.5. Метод акустической эмиссии

Физические основы метода акустической эмиссии (АЭ) основаны на измерении деформационных шумов в строительных материалах при силовых или термических воздействиях, например, замораживании. Шум – это процесс появления и распространения акустических сигналов (волн напряжений). Они возникают при местном (локальном) динамическом изменении (перестройке) внутренней структуры материала от внешних воздействий. Когда напряжения в материале превышают предельные значения прочности

элементарных частиц или связей между ними, происходит их разрушение и тогда выделяется аккумулированная потенциальная энергия в виде акустического или теплового излучения.

Таким образом, возникает первичный источник акустической эмиссии, который излучает освобожденную энергию в пространство. Материал (изделие) имеет конечные размеры, неоднороден, появляются дефекты в структуре, затухание или дисперсия волн, то этот импульс трансформируется в упругие импульсные волны. Возникает вторичный источник акустической эмиссии, который дает на поверхность образца периодические и негармонические сигналы различных частот. Следовательно, *основа метода акустической эмиссии состоит в возбуждении, регистрации и последующем анализе сигналов акустической эмиссии*, которые принимаются преобразователем в виде волн напряжений.

Энергия импульсов АЭ составляет от 10^{-18} и 10^{-6} Дж. Спектр частот импульсов АЭ достаточно широкий и простирается до десятков мегагерц.

Возникновение волновых явлений в твердых телах при их деформации и разрушении известно давно. При разрушении таких материалов, как древесина, гранит или олово возникают механические волны в звуковом диапазоне частот, которые воспринимаются на слух без применения аппаратуры.

Преимущества АЭ перед другими неразрушающими методами:

- высокая чувствительность, что позволяет обнаружить и наблюдать самые опасные для конструкции дефекты;
- возможность работы на объекте испытаний с прочно закрепленными датчиками.
- метод АЭ является дистанционным, не требует сканирования поверхности объекта для поиска локальных дефектов. Необходимо лишь правильно разместить датчики на поверхности объекта для осуществления локализации источника АЭ.

Аппаратура, применяемая в методе АЭ. Принципиальная схема испытаний методом АЭ с помощью шумометрической аппаратуры и пример записи АЭ приведен на рис. 3.22, а, б. Аппаратура, используемая в методе АЭ, должна удовлетворять следующим требованиям:

- преобразователь импульсов (пьезоэлектрического типа) должен быть достаточно чувствительным к сигналам АЭ и работать как при повышенной, так и пониженной температурах;

- необходимо обеспечить надежную акустическую связь между поверхностями преобразователя и образца;
- усилитель должен иметь усиление до 20 дБ, что позволяет исключить помехи;
- после усиления сигнал АЭ фильтруется низкочастотными или высокочастотными фильтрами;
- для подробного изучения формы сигналов АЭ применяют самописцы уровня или осциллографы.

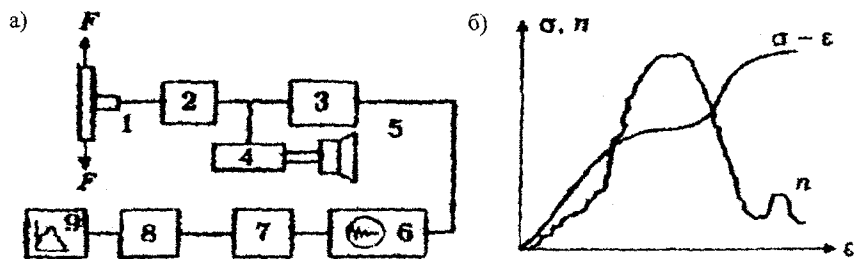


Рис. 3.22. Принципиальная схема установки (а) для метода АЭ и график зависимости между уровнем напряжений в стали и интенсивностью АЭ (б):
 1 – приемник колебаний; 2 – предусилитель с фильтром; 3 – усилитель с фильтром;
 4 – звуковой монитор; 5 – динамик; 6 – осциллограф; 7 – счетчик;
 8 – преобразователь; 9 – графопостроитель

Сигналы АЭ можно регистрировать записью на магнитную ленту, выводом числа сигналов на цифровое табло или динамик, в котором слышны характерные щелчки. Интенсивность этих щелчков нарастает при развитии дефектов и разрушении материала. Сигналы АЭ могут регистрироваться также на экране осциллографа.

Применение метода АЭ, его используют:

1). В лабораторных исследованиях при изучении напряженно-деформированного состояния бетона при воздействии сжимающей нагрузки. Он позволяет определить:

- стадию уплотнения материала в границах от 0 до (0,3–0,5) предела прочности R ;
- стадию появления микротрещин в границах от 0,3 R до 0,75 R ;
- стадию появления микротрещин при уровне напряжения 0,75 R и выше, когда образуются магистральные трещины, которые выйдут на поверхность, и интенсивно развивается разрушение.

Первая стадия характеризуется выраженной единичной эмиссией со слабыми амплитудами сигналов. *Вторая* связана с повышенной частотой импульсов и увеличением амплитуды при возрастании нагрузки. *Третью* стадию характеризует сильная эмиссия с большими амплитудами.

2). В исследованиях по прогнозированию и оценке морозостойкости бетона на основании анализа сигналов акустической эмиссии замороженных образцов.

3). В натуральных испытаниях конструкций, позволяющих оценить напряженное состояние конструкций под нагрузкой в эксплуатационном состоянии.

4). Для определения предела текучести металлов (рис. 3.22, б). В этих случаях для испытаний (деформирования) металла применяют бесшумные установки.

5). Для обнаружения усталостных трещин при циклических нагрузениях.

6). При изучении коррозионной стойкости металлов.

7). Для определения с большой точностью координат дефекта.

3.4. Механические неразрушающие методы испытаний

Общие сведения и классификация методов. В строительной практике широко распространены механические методы неразрушающего контроля. Они основаны на определении прочности материала в поверхностных слоях строительных конструкций по поверхностной твердости. Эти методы могут применяться для определения прочности бетона, дерева, пластмасс и металлов.

Различают следующие методы механических испытаний:

1) пластической деформации (метод отпечатка), состоит в определении диаметра отпечатка шарика на поверхности материала;

2) упругого отскока, основанный на измерении величины отскока стержня от поверхности материала после удара с заданной силой по образцу;

3) ударного импульса, заключающийся в нанесении удара по испытываемой конструкции и фиксации косвенной характеристики;

4) отрыва основан на отрыве от бетонной поверхности приклеенных стальных дисков;

5) отрыва со скалыванием, состоит в выдергивании из бетона закрепленного анкерного устройства;

б) скалывания ребер, заключающийся в скалывании бетона по ребру конструкции с определением усилия и глубины скалывания.

Методика проведения испытаний и подготовка к ним изложены в ГОСТ 22690–88 "Бетоны. Определение прочности механическими методами неразрушающего контроля".

Теоретические основы методов пластической деформации и метода отскока. Если на материал передавать усилие через шарик (рис. 3.23, а), оно будет восприниматься контактной площадкой. Величина ее зависит от усилия (F), радиуса шарика (R) и поверхностной твердости материала. В зоне контактной площадки возникают напряжения и деформации, величина которых неодинакова на различной глубине поверхности площадки контакта

$$\sigma_{\max} = 0,333 \sqrt{\frac{FE}{R^2}}, \quad (3.36)$$

где F – усилие;

E – модуль упругости материала;

R – радиус шарика, мм.

Радиус контура давления определяется по формуле

$$a = \sqrt{\frac{3FR(E_1 + E_2)}{16}}, \quad (3.37)$$

где R – радиус шарика;

E_1 и E_2 – модуль упругости материала и шарика.

Полная работа, затраченная при статическом воздействии на шарик, будет

$$A = A_1 + A_2 + A_3, \quad (3.38)$$

где A_1 – работа, затраченная на пластическую деформацию;

A_2 – то же, на упругую деформацию;

A_3 – работа, затраченная на преодоление сил трения.

На величину отпечатка при механическом воздействии оказывают влияние такие факторы, как время выдержки под нагрузкой, сила трения между бетоном и прибором, диаметр шарика и величина усилия.

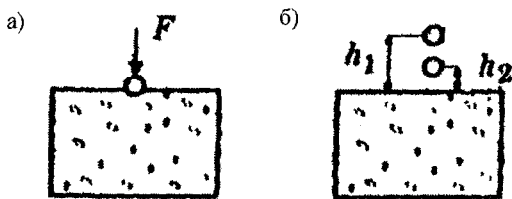


Рис. 3.23. Схема воздействия на материал при определении прочности методом пластической деформации (а) и методом упругого отскока (б)

Рассмотрим упругий отскок. Если с высоты h_1 (рис. 3,23, б) на поверхность образца падает шарик, то после падения и удара он возвращается на высоту h_2 . Отношение $h_2 / h_1 < 1$ характеризует коэффициент восстановления, который будет:

$$K = \sqrt{\frac{h_2}{h_1}}. \quad (3.39)$$

На величину коэффициента восстановления влияет масса шарика и высота падения. Для получения достоверных результатов необходимо, чтобы величина коэффициента K находилась в пределах 0,4–0,7. Работа, затраченная при динамическом воздействии, определяется:

$$A = A_1 + A_2 + A_3 + A_4 + A_5 + A_6, \quad (3.40)$$

где A_1 , A_2 и A_3 – то же, что в формуле (3.38);

A_4 – работа, затраченная на увеличение свободной поверхности бетона;

A_5 – работа на преодоление сопротивления воздуха;

A_6 – работа, поглощаемая в результате вибрации образца.

3.4.1. Метод пластической деформации

В основу работы приборов положен принцип получения отпечатка (лунки) от шарика или бойка на поверхности материала под действием определенной силы и измерении диаметра или глубины полученной лунки. По конструкционному исполнению приборы разделяют на две группы:

динамические нагрузка на шарик передается сосредоточенно ударом молотка или ударом рабочей пружины;

статические – нагрузка на шарик передается равномерно с возрастающим усилием.

Наиболее простым в испытаниях прибором динамического действия является молоток системы **И.А. Фиаздэля**. Масса его ударной части 250 г, которая заканчивается стальным шариком диаметром 17,48 мм. Методика испытаний:

– выбирают наиболее гладкую и чистую поверхность бетонного изделия;

– намечают точки удара и наносят 6–10 локтевых ударов;

– измеряют диаметр лунок и по тарировочной кривой определяют прочность бетона, которая будет приближенной, так как трудно обеспечить удары с одинаковой силой.

В отличие от указанного прибора в молотке **К.П. Кашкарова** имеется эталонный стержень диаметром 12 мм из стали марки СтЗсп2 с одним заостренным концом (рис. 3.24). Длина стержня 150 мм. После ударов о поверхность бетона измеряют диаметр отпечатка на бетоне d_b и стержне d_c . Косвенной характеристикой для определения прочности бетона является отношение диаметров отпечатка на бетоне и эталонном стержне. Погрешность в определении прочности этим молотком составляет 10–15%, так как его устройство позволяет исключить влияние силы удара на результаты измерений.

Следующим видом широко распространенных приборов динамического действия являются *пружинные молотки*. Состоят они из цилиндрического корпуса, внутри которого находится подвижный стержень, заканчивающийся полукруглой оправой. В корпусе имеется пружина, с помощью которой производится удар бойком о поверхность бетона. Измеряется диаметр лунки и по тарировочной кривой определяется прочность. Приборы позволяют определять прочность бетона в пределах 5–60 МПа.

К приборам статического действия относятся прибор **Г.К. Хайдукова** и соавторов, а также прибор **М.А. Новгородского**. В приборе **Г.К. Хайдукова** штамп вдавливается в бетон гидравлическим цилиндром. В зависимости от проектной марки бетона выбирается радиус штампа и усилие вдавливания. По диаметру отпечатка штампа по градуировочной кривой определяют прочность бетона на сжатие.

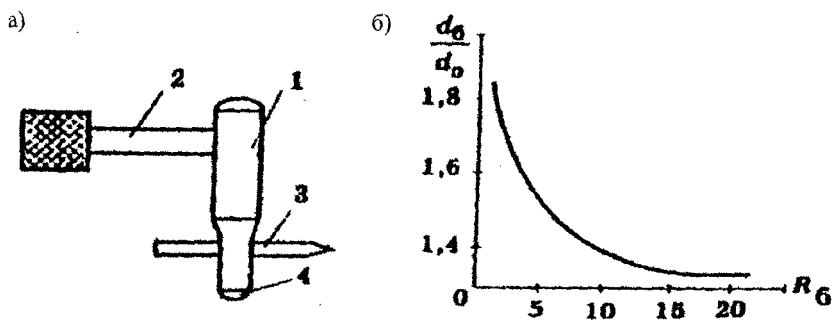


Рис. 3.24. Схема молотка К.П. Кашкарова (а) и примерный тарировочный график определения прочности эталонным молотком (б): 1 – корпус; 2 – металлическая рукоятка с насаженной резиновой ручкой; 3 – эталонный стержень; 4 – шарик

В приборе системы М.А. Новгородского (рис. 3.25) усилие в 100 Н передается на бетон через стержень с наконечником путем нажатия на стакан, который сжимает пружину. Углубление наконечника фиксируется индикатором с точностью до 0,01 мм. Величина углубления устанавливается как среднее арифметическое нескольких определений. Прочность бетона определяется по тарировочной зависимости "углубление–пределпрочности на сжатие". Преимущество такого прибора состоит в большой точности отсчета углубления наконечника в бетон. Не требуется дополнительных измерительных приборов (микроскопов, штангенциркулей и др.).

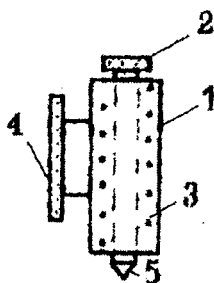


Рис. 3.25. Схема прибора системы М.А. Новгородского: 1 – трубчатый корпус; 2 – нажимной стакан; 3 – пружина; 4 – индикатор часового типа; 5 – наконечник с углом заточки 60°

3.4.2. Метод упругого отскока

Определение прочности бетона методом упругого отскока (УО) основано на эмпирической зависимости между упругостью бетона и его прочностью. При измерении отскока используют ту часть энергии удара, которая временно накапливается как упругая деформация на бетонной поверхности. От поверхностной твердости зависит и величина обратной реакции при ударе. С увеличением твердости бетонной поверхности будет и больше величина отскока, потому что возрастает та часть энергии удара, которая определяет отскок.

Для определения прочности методом отскока применяют молоток (склерометр) **Шмидта**. Прибор состоит из металлического круглого корпуса, внутри которого имеется сердечник-боек и пружина. Наконечнику бойка пружины сообщается при каждом измерении одинаковая энергия. Прибор располагают так, чтобы усилие прикладывалось перпендикулярно к испытываемой поверхности. Нажимают на корпус прибора до тех пор, пока боек не скроется в нем и не освободит его от защелки.

Под действием пружины боек наносит удар по ударнику и отскакивает от действия ударных сил в обратном направлении по определенной линии, на которой нанесена шкала. Шкала разделена на 100 одинаковых делений. Отсчет ведется в целых делениях. Тарировку прибора производят при его горизонтальном расположении. При измерении на наклонных поверхностях необходимо делать поправку, которая зависит от угла наклона оси прибора относительно горизонтали.

Для тарировки прибора изготавливают образцы-кубы параллельно с бетонированием конструкции. Изменяя незначительно водоцементное отношение, достигают диапазона изменения прочности в пределах 8–10 МПа. Перед испытанием образцы-кубы закрепляют в прессе, проводят 10 испытаний стеклотронометром, а затем определяют прочность на сжатие, разрушая их нагрузкой на прессе. По результатам испытаний строят калибровочную кривую "прочность на сжатие – величина отскока".

Кроме молотка **Шмидта**, для определения прочности методом отскока широко используют аналогичный прибор КМ, разработанный Киевметростроем.

Третьим типом прибора для определения прочности бетона методом УО является маятниковый прибор системы **В.В. Царицына, Ю.Е. Корниловича, Я.Э. Осодчука** (рис. 3.26).

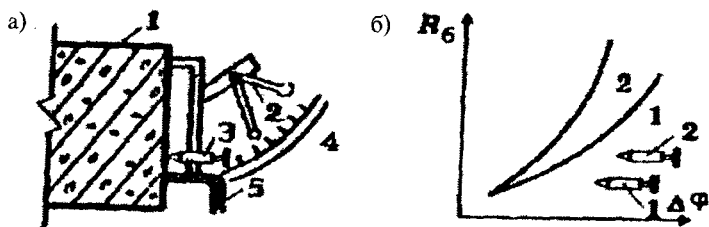


Рис. 3.26. Схема маятникового прибора (а):
 1 – бетон; 2 – маятник; 3 – боек; 4 – шкала; 5 – ручка прибора и график
 для определения прочности бетона в зависимости от глубины проникания бойка (б):
 1 – экспериментальная зависимость для бойка 1, 2 – то же для бойка 2

Принцип определения прочности бетона основан на измерении угла отскока шарнирно закрепленного маятника, падающего с определенной высоты и ударяющегося о боек с определенной силой. Маятник отскакивает от бойка на некоторый угол, который и фиксируется на шкале. По тарировочной зависимости "прочность бетона – угол отскока" оценивают прочность бетона на сжатие.

3.4.3. Метод ударного импульса

В методе ударного импульса (УИ) при определении прочности бетона косвенной характеристикой является энергия удара. Применяют приборы типа ВСМ с энергией удара 0,1 Дж, типа Ц-22 Киеворгстроя (энергия удара 0,8–8 Дж) и приборы типа А-1 с энергией удара 2–4 Дж. Приборы при испытании располагают так, чтобы усилие прикладывалось перпендикулярно испытываемой поверхности.

Расстояние до арматуры от места испытания должно быть не менее 50 мм. По величине среднего значения косвенной характеристики на участке конструкции оценивают прочность бетона по тарировочной зависимости. Метод УИ позволяет определять прочность бетона на сжатие в пределах 10–70 МПа.

3.4.4. Метод отрыва

При испытании методом отрыва (МО) на очищенную бетонную поверхность с помощью синтетического клея крепят стальной диск диаметром 50–60 мм. В месте его приклейки снимают поверхностный

слой на глубину 0,5–1 мм. Поверхность очищают от пыли. Диск приклеивают к бетону и после отвердевания клея прибор для отрыва соединяют с диском. Плавно увеличивают нагрузку и в момент отрыва фиксируют показание силоизмерителя прибора.

Измеряют площадь проекции поверхности отрыва на плоскости диска и вычисляют значение условного напряжения в бетоне при отрыве, по которому и оценивают прочность бетона. Если при отрыве бетона была обнажена арматура или площадь проекции поверхности отрыва составляла менее 80% площади диска, результаты испытаний не учитывают. В методе отрыва используют приборы марок ГПНВ-5, ГПНС-4, ГПНС-5, ПИБ.

3.4.5. Метод отрыва со скалыванием

Прочность бетона методом отрыва со скалыванием (ОС) определяют путем местного разрушения бетона при вырывании из него специального анкерного устройства (анкера). Анкеры закладывают в бетон при бетонировании конструкции или сверлят в нем шпур (отверстия). Размеры отверстий выбирают в зависимости от типа прибора для испытания и типа анкера.

Прибор соединяют с анкером и увеличивают нагрузку до момента выкалывания бетона в зоне анкера. По величине усилия в момент отрыва со скалыванием судят о прочности бетона на сжатие, если для соответствующего состава бетона на образцах-кубах определены прочность на сжатие и усилие отрыва со скалыванием.

Метод ОС позволяет оценивать прочность на сжатие в пределах от 5 до 100 МПа. Участки для испытаний должны располагаться в зоне наименьших напряжений при эксплуатационных нагрузках. Следует отметить, что метод ОС не позволяет определять прочность в тонкостенных и предварительно напряженных конструкциях.

3.4.6. Метод скалывания ребер

При использовании метода скалывания ребер (СР) для определения прочности бетона определяют усилие скалывания ребра конструкции. Для проведения испытаний выбирают участки без трещин, отколов, наплывов или раковин высотой (глубиной) более 5 мм. Закрепляют

на конструкции прибор типа ГПНС-4 со скалывающим устройством. Прикладывают нагрузку и фиксируют показание силоизмерителя прибора. Измеряют фактическую глубину скалывания. Если при скалывании бетона была обнажена арматура и фактическая глубина скалывания отличается от заданной более чем на 2 мм, результаты испытания не учитываются. Метод СР позволяет оценивать прочность бетона на сжатие в пределах 5–70 МПа.

3.4.7. Комплексный метод

Сущность комплексного метода состоит в определении прочности на сжатие по двум характеристикам: прочности на совместный отрыв со скалыванием и статической поверхностной твердости. На рис. 3.27 приведена схема гидравлического пресс-насоса. Прочность бетона определяют по величине усилия, необходимого для вырывания анкерного устройства (разжимного конуса или стержня), а также по диаметру отпечатка на поверхности бетона при вдавлении в нее стальных шариков усилием 10 кН.

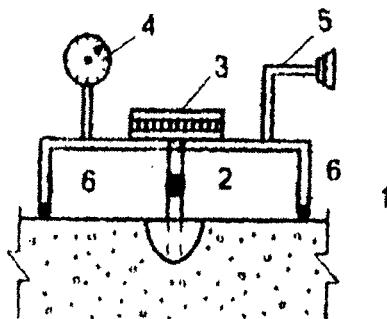


Рис. 3.27. Принципиальная схема определения прочности бетона гидравлическим пресс-насосом:

- 1 – бетон; 2 – анкер; 3 – гидравлический домкрат; 4 – манометр;
- 5 – ручка гидродомкрата; 6 – опорные шарики

Последовательность проведения испытаний следующая: прикладывают нагрузку, равную 10 кН; прикладывают усилие до вырывания анкера; определяют прочность бетона по зависимостям: "прочность – усилие отрыва" и "прочность–диаметр отпечатка".

3.4.8. Ускоренные методы определения прочности бетона

Для ориентировочной оценки качества бетона в бетонных и железобетонных конструкциях применяют ускоренные методы – метод простукивания и метод треста "Магнитострой". Метод заключается в простукивании обычным молотком или же царапании металлическим зубилом по поверхности бетонного изделия. Метод простой, но довольно грубый и дает приближенную оценку прочности бетонов низких марок. Если при ударе молотком звук глуховатый, остается вмятина глубиной 5 мм, бетон крошится или при царапании зубилом оно погружается на глубину 1–1,5 мм, прочность бетона соответствует маркам 50–100. Для бетона марки 200 звук звонкий, металлический, а при царапании зубилом остаются малозаметные штрихи.

Метод треста "Магнитострой" заключается в забивании в бетон с помощью пистолета СМП-1 стального дюбеля диаметром 5,5 мм, длиной 60 мм. После выстрела из пистолета замеряется выступающая часть дюбеля и определяется глубина его проникания. По ней и оценивают прочность бетона. Этот метод нельзя применять для тонкостенных конструкций.

3.4.9. Факторы, влияющие на определение поверхностной твердости

На определение прочности по поверхностной твердости бетона в значительной степени влияет вид и крупность заполнителей бетона, технология изготовления и материал опалубки, возраст и влажность бетона, состояние его поверхности после длительных воздействий окружающей среды (мороза, газов, солей, щелочей). Так, при испытании увлажненного бетона значение его предела прочности на сжатие в изделиях и конструкциях определяют по формуле

$$R = K_W R_{Т.К}, \quad (3.41)$$

где K_W – поправочный коэффициент, учитывающий повышенную влажность бетона;

$R_{Т.К}$ – значение предела прочности при сжатии по тарировочной кривой.

Значение K_w принимают для бетона естественной влажности, равным 1,1; увлажненного 1,2; полностью насыщенного 1,4.

Влияние возраста бетона на его прочность учитывается по формуле

$$R = K_t R_{TK}^{28}, \quad (3.42)$$

где K_t – поправочный коэффициент, учитывающий возраст бетона. Значение его для бетона термовлажностной обработки в возрасте 3–360 сут изменяется от 1,05 до 0,75. Для бетона естественного твердения соответственно от 1,3 до 0,90;

R_{TK}^{28} – предел прочности бетона в возрасте 28 сут по тарировочной кривой.

3.5. Радиационные методы

Физические основы радиационных методов, их классификация. Радиационные методы неразрушающего контроля основаны на регистрации и анализе проникающих излучений через контролируемый материал. Используют законы атомной физики, а точнее законы взаимодействия ядерных излучений. Источниками радиоактивного излучения являются радиоактивные элементы, рентгеновские аппараты и электрофизические ускорители (бетатроны).

Различают три вида радиоактивных излучений: *альфа*-, *бета*- и *гамма*-излучения. Лучи, отклоняющиеся в магнитном поле в сторону отрицательного полюса, называют альфа-лучами, а отклоняющиеся в сторону положительного полюса – бета-лучами. На гамма-лучи магнитное поле не действует. Радиоактивный источник характеризуют числом ядер, распадающихся в единицу времени, что и определяет активность радиоактивного источника. За единицу активности принимается беккерель (Бк). Один Бк соответствует 1 распаду в 1 с. Ранее применялась единица активности кюри (Ки), которая соответствует $3,7 \cdot 10^{10}$ распадов в 1 с. Следовательно, $1 \text{ Бк} = 2,61 \cdot 10^{11} \text{ Ки}$.

Радиационное излучение при взаимодействии с окружающей средой вызывает определенные физические эффекты, одним из которых является ионизация. Взаимодействие со средой оценивают дозой излучения. Доза это суммарное число образовавшихся пар ионов в единице сухого воздуха. Единицей дозы излучения для рентгеновского и гамма-излучения является 1 грэй (Гй). Ранее за единицу дозы излучения принимали "рентген" (Р). Рентген – это

такая доза гамма-излучения, при которой в 1 см^3 воздуха при температуре 0°C и давлении 760 мм рт.ст. образуется 2,08 млрд. пар положительно и отрицательно заряженных ионов.

На практике в радиационных неразрушающих методах контроля используют "закрытые источники" излучения, под которыми подразумевают радиоизотопы, закрытые непроницаемой оболочкой (экраном), и не связанные с испытываемым материалом. Излучение, проходящее через строительный материал, является *проникающей радиацией*. Оно взаимодействует с атомами материала и частично поглощается или рассеивается. Чем плотнее просвечиваемый материал, тем сильнее взаимодействие между излучением и атомами материала.

Оценивают качество материала по параметрам прошедших через него излучений. Физические принципы регистрации излучений основаны на ионизирующем воздействии излучений на газовые среды (газоразрядные трубки, ионизирующие камеры) или твердые среды (полупроводниковые детекторы). Принцип работы детекторов основан на том, что после взаимодействия происходит рассеяние электронов с определенной кинетической энергией, достаточной, чтобы ионизировать среду. Возникают ионы с положительным или отрицательным зарядом, которые создают электрический ток, направленный к полюсу противоположного заряда. Величина тока может быть измерена. Она пропорциональна числу пар ионов, возникающих в 1 см^3 газа в 1 с. На аналогичном принципе детектирования основаны и полупроводниковые детекторы (регистраторы).

Следующий тип детекторов основан на сцинтилляционном эффекте — флюоресценции некоторых кристаллов при воздействии излучения. Сущность сцинтилляционного эффекта состоит в следующем. Так как рентгеновское или гамма-излучение состоит из квантов или фотонов, то при попадании фотона в атом вещества происходит резкое торможение, которое сопровождается вспышкой — выделением светового кванта. Если высвобожденная энергия проявляется в виде кратковременного свечения ($t < 10^{-6}$ с), явление называется *флюоресценцией*. На нем и основано детектирование со сцинтилляцией.

Обнаружение радиации возможно также и химическим путем (химическое детектирование) или с помощью фотопленки. При прохождении излучения через фоточувствительный слой рентгеновской пленки в нем возникает скрытое изображение, которое после проявления и фиксации пленки становится видимым.

Радиационные методы (метод радиоизотопной дефектоскопии) и радиографическая дефектоскопия).

3.5

Основан он на регистрации рентгеновских лучей, проходящих через материал, в результате взаимодействия. Они могут вызвать смещение ионов.

Рентгеновские лучи вызывают смещение ионов магнитных излучений, энергия которых в 10 раз больше, чем энергия рентгеновских лучей $10^{18}-10^{20}$ Гц, длина волны в несколько раз превышает толщину тонкого металла, пластмассы и др. Они распространяются по прямому направлению рентгеновских лучей.



Рис. 3.2

1 — вольфрамовая нить; 2 — спираль; 3 — стеклянный баллон; 4 — анод; 6 — катод.

Принцип работы радиографического метода заключается в том, что источник излучения (спираль) раскаляется под действием высокого напряжения.

Радиационные методы контроля делят на *рентгеновские* (рентгенодефектоскопия) и *радиометрические* (гамма-, бета- и нейтронная дефектоскопия).

3.5.1. Рентгеновский метод

Основан он на регистрации и анализе прошедших через материал рентгеновских лучей, которые взаимодействуют с веществом материала, в результате чего изменяются их энергия и направление движения. Они могут рассеиваться или поглощаться веществом.

Рентгеновские лучи представляют собой разновидность электромагнитных излучений, обладают высокой энергией квантов, в сотни раз большей, чем энергия квантов видимого света. Частота их излучения $10^{18}-10^{20}$ Гц, длина волны $3 \cdot 10^{-10}$ см. Они свободно проникают через значительную толщину оптически непрозрачных материалов (бетон, металл, пластмассы и др.), воздействуют на фотопластинку, распространяются по прямым линиям со скоростью 300 000 км/с. Источником рентгеновских лучей является рентгеновская трубка (рис. 3.28).

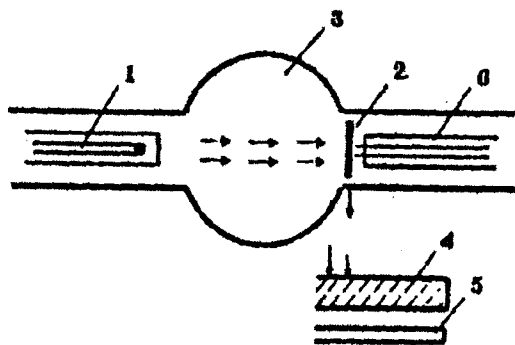


Рис. 3.28. Схема рентгеновской трубки:

- 1 – вольфрамовая нить (катод);
- 2 – вольфрамовая пластинка (анод);
- 3 – стеклянный баллон;
- 4 – испытываемый материал;
- 5 – фотопластинка;
- 6 – полый медный стержень

Принцип работы рентгеновской трубки. Спираль катода подключают к источнику питания. При прохождении электрического тока спираль раскаляется и выбрасывает свободные электроны. Под действием высокого напряжения, которое подается на электроды,

электроны устремляются к положительно заряженному аноду. Быстро летящие электроны сталкиваются с материалом анода и в результате торможения их кинетическая энергия превращается в рентгеновское излучение. Для регистрации прошедших через материал рентгеновских лучей существуют три метода.

Рентгенографический метод. Выявление дефекта осуществляется с помощью пленки (см. рис. 3.28). С этой целью с одной стороны располагают источник рентгеновских лучей, а с другой – кассету с фотопленкой. Воздействия на пленку будут различные в зависимости от плотности материала. В местах пор и трещин проникающая способность выше, следовательно, на пленке будут участки с различной затемненностью, по которым и судят о характере и размерах дефекта. Недостаток метода – низкая производительность.

Ксерографический – метод "сухой фотографии". Он основан на облучении специальной пластинки, на которой нанесен слой фотополупроводников (окись цинка, селен, сера и др.). После облучения на поверхности образуется скрытое электростатическое изображение, которое появляется при воздействии проявляющего наэлектризованного порошка, которым посыпают поверхность пластинки и на ее поверхности вырисовывается изображение. Преимущества метода в том, что сокращаются сроки проявления (1 мин), многократно используют одну и ту же пластинку.

Рентгеноскопический (флюороскопический) метод. Выявление дефектов в материале осуществляется визуально, по изображению на экране, так как рентгеновские лучи, проходя через материал, вызывают свечение люминесцирующего экрана. В зависимости от степени яркости на экране судят о наличии дефектов в материале. Достоинства в том, что можно обеспечить непрерывный контроль качества изделий.

3.5.2. Гамма-дефектоскопия

Метод гамма-дефектоскопии основан на регистрации и анализе интенсивности прошедших через материал гамма-излучений. В качестве искусственных источников гамма-излучения используют изотопы (нуклиды кобальт-60, цезий-137, иридий-192, европий-155, тулий-170). Источник радиации помещается в свинцовый контейнер с толщиной стенки не менее 5 см.

Гамма-излучение представляет собой квантовое излучение и по своей природе близко к рентгеновским лучам. Они обладают большой проникающей способностью, не отклоняются в электрическом и магнитном полях. Скорость распространения электронов, испускаемых ядром атома, составляет 300 000 км/с. В воздухе гамма лучи в зависимости от их энергии распространяются на сотни метров и проникают через различные материалы на большую глубину. Уменьшение интенсивности прошедших через материал гамма-лучей зависит от плотности, прочности и влажности материала.

При использовании гамма-дефектоскопии применяют метод сквозного просвечивания (рис. 3.29, а) и метод рассеянного излучения (рис. 3.29, б).

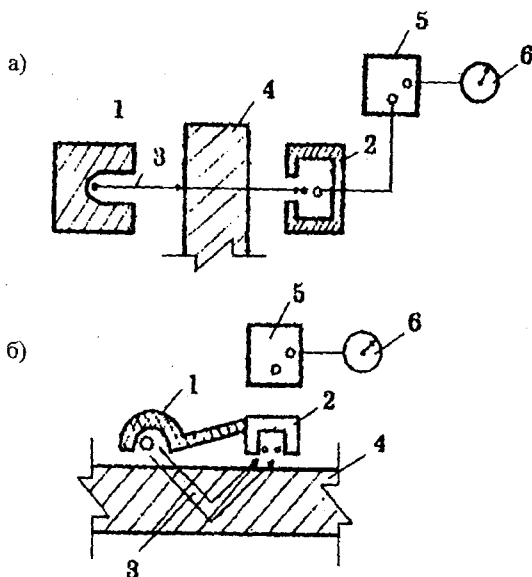


Рис. 3.29. Схема сквозного просвечивания (а) и рассеянного излучения (б):
 1 – излучатель; 2 – приемник излучения; 3 – лучи; 4 – исследуемый материал;
 5 – радиометр; 6 – индикатор

Метод сквозного просвечивания применяют, если толщина изделия меньше 80 см и доступны две противоположные стороны. Изотоп в излучателе (рис. 3.29, а) дает гамма-лучи, которые проходят через материал, попадают в счетчик (2) (приемник), где возбуждают электроимпульсы, затем фиксируются радиометром (5) и индикатором (6).

Метод рассеянного излучения (рис. 3.29, б) применяют, когда испытываемое изделие доступно только с одной стороны. Шкала индикатора может быть протарирована в единицах плотности материала.

Метод гамма-дефектоскопии применяют для определения плотности бетонных и железобетонных изделий, определения их толщины, для проверки качества сварных клепанно-соединенных металлических конструкций, определения наличия, положения и диаметра арматуры в железобетоне. Метод можно использовать также для определения наличия, формы и размеров дефекта в плане по величине затемненного участка на фотопленке. Толщина дефекта выявляется путем сравнения интенсивности затемнения изображения дефекта и эталонной пластинки (дефектометра).

3.5.3. Нейтронный метод

Нейтронный метод определения влажности материалов и изделий основан на способности ядер водорода захватывать медленные (тепловые) нейтроны, которые являются одной из основных частиц, входящих в состав атомных ядер. Нейтронное излучение получают путем ядерных реакций – бомбардировкой ядрами гелия (альфа-частицами) таких радиоактивных элементов, как радий, полоний, плутоний или америций. Альфа-лучи – это поток быстро движущихся (с начальной скоростью около 20 000 км/с) ядер атомов гелия.

Проникающая способность альфа-частиц небольшая. В воздухе они проходят не больше 10 см. Одежда и кожный покров человека полностью поглощают эти частицы. Внешнее облучение альфа-частицами для человека не опасно.

Быстрые нейтроны в исследуемом материале взаимодействуют с ядрами атомов материала. Происходит упругое рассеяние ядерного нейтрона и образуются медленные нейтроны вследствие потери энергии нейтроном при столкновении с атомами водорода, кислорода или углерода. В бетоне замедление нейтронов происходит в основном из-за присутствия чистой или несвязанной воды, которая является основным соединением водорода.

Для формирования пучков быстрых нейтронов с заданными параметрами используют замедлители – воду, парафин, кадмий. Регистрируя количество медленных нейтронов, получаемых в результате облучения материала быстрыми нейтронами, можно с достаточной точностью определить содержание водорода, а следовательно, и количество воды.

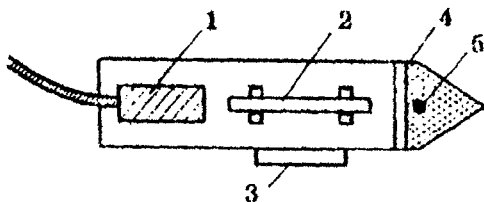


Рис. 3.30. Глубинный зонд для определения влажности:

- 1 – предварительный усилитель; 2 – детектор; 3 – опора; 4 – экран из кадмия;
5 – радиоактивный источник

Приборы для определения влажности нейтронным способом состоят из источника быстрых нейтронов, детектора тепловых нейтронов и пересчетного устройства. Они могут быть глубинными (рис. 3.30) длиной 300–400 мм и диаметром 20–40 мм или поверхностными с размерами подошвы 180 × 300 мм.

Нейтронный метод применяют для определения влажности бетона, бетонной смеси, а также заполнителей при корректировке количества воды в бетонной смеси, добавляемой в бетономешалку. Влажность заполнителей определяют в течение 15–30 с с точностью 0,5%. Определяют влажность по заранее построенной тарировочной зависимости «скорость счета – влажность». Недостатком метода является то, что невозможно различить свободную и связанную воду. Этот способ применяют также и для определения содержания битума в асфальтобетоне.

3.5.4. Бета-дефектоскопия

В методе бета-дефектоскопии используется бета-излучение, которое возникает при радиоактивном распаде. Оно представляет собой электроны, испускаемые ядром атома со скоростью света. При соударении с веществом материала бета-частицы взаимодействуют с электронами и ядрами атомов вещества, в результате чего возникает тормозное рентгеновское излучение. Источником радиоактивного распада является иридий-192. Приборы, которые используются в бета-дефектоскопии, называются бетатронами. Они позволяют просвечивать изделие толщиной от 100 до 500 мм в зависимости от плотности материала и типа (марки) прибора (Б-15, Б-25, Б-30).

В зависимости от условий испытаний бетатроны бывают переносные (используют в лабораториях и промышленных цехах) и

передвижные (для полевых условий). Применяют данный метод для определения качества сварных соединений, выполняемых плавлением. Это такие дефекты, как непровары, трещины, шлаковые включения, газовые поры, подрезы, проплавы, проточи, раковины и др. При определении качества клепаных металлических соединений контролируются зазоры и изменение формы заклепок.

3.5.5. Рациональные области использования радиационных методов

Радиационные методы применяют также для неразрушающего контроля:

- средней плотности бетона, пластмасс и других материалов, насыпной плотности сыпучих материалов и степени уплотнения свежеложенного бетона (ГОСТ 17623–87);
- однородности по плотности крупноразмерных бетонных и железобетонных строительных конструкций;
- дефектов в ограждающих конструкциях;
- биологической защиты атомных электростанций (оценки вероятности брака биологической защиты по плотности бетона);
- определения содержания влаги в песке, бетонной смеси, свежесформованных керамических изделиях;
- контроля расположения арматуры, ее диаметра и толщины защитного слоя в железобетонных конструкциях;
- контроля качества сварных и клепаных соединений в металлических конструкциях;
- оценки толщины слоя корродированного бетона под действием агрессивной среды (кислот, щелочей, солей);
- контроля заполнения каналов методом инъекции в железобетонных конструкциях;
- оценка прочности бетона по его плотности;
- оценка теплопроводности ограждающих конструкций из легких бетонов по величине их средней плотности.

3.5.6. Техника безопасности при радиационных методах контроля

Работа с рентгеновскими гамма-, бета-аппаратами и нейтронными приборами без надлежащей защиты представляет опасность для здоровья человека. Безопасность работы с приборами радиационного

излучения обеспечивается строгим соблюдением правил устройства и эксплуатации рентгенкабинетов и аппаратов для дефектоскопии. Предельно допустимая или условно безвредная доза облучения составляет 0,1 рентгена в неделю для работающих с источниками излучений. При пользовании радиационными методами контроля применяют следующие способы защиты от радиационного излучения:

– экранирование – ослабление ионизирующих излучений путем использования экранов, выполненных из тяжелых материалов (свинец в виде листов, свинцовое стекло, свинцовая резина, железо, вольфрам, тяжелый бетон с добавками барита).

– защита временем – время пребывания в опасной зоне сокращается до минимума.

– защита расстоянием – рабочее место оператора переносится на безопасное расстояние.

3.6. Магнитные методы

3.6.1. Метод поглощения электромагнитных волн (ПЭМВ)

Метод ПЭМВ основан на измерении затухания электромагнитных волн при прохождении через материал, содержащий воду. При этом определяются диэлектрические потери в зависимости от влажности материала.

Чтобы понять механизм явления диэлектрических потерь, рассмотрим несколько элементарных понятий в отношении адсорбции диполей **Дебая**. Молекула представляет собой диполь тогда, когда центр тяжести положительного заряда молекулы (+) не совпадает с центром тяжести одинакового отрицательного заряда (-) и происходит раздвижка разноименных зарядов на расстояние l (рис. 3.31).

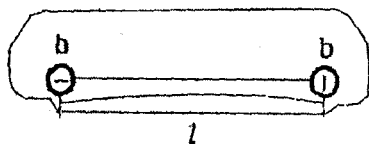


Рис. 3.31. Полярная молекула

Диэлектрик, составленный из такой молекулы, называется **полярным**, а сочетание двух зарядов называется **диполем**. При отсутствии электрического поля молекулы диполя располагаются хаотически благодаря тепловым колебаниям молекул (рис. 3.32, а).

При воздействии электрического поля диполи ориентируются своими положительными зарядами по направлению поля и поглощают часть энергии внешнего поля (рис. 3.3, б). Поглощение

электромагнитных волн зависит от температуры окружающей среды и частоты волн. Принято, что измерение влажности электромагнитным методом проводится при $t = -20\text{ }^{\circ}\text{C}$ и частоте в пределах $10^3\text{--}10^4$ МГц.

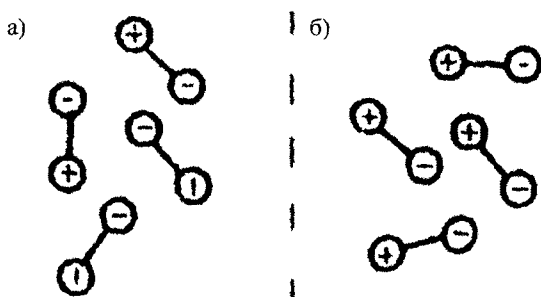


Рис. 3.32. Поляризация диполей:
а) в отсутствии электрического поля; б) в присутствии поля

Аппаратура для определения влажности методом поглощения электромагнитных волн состоит из излучателя электромагнитных волн и радиолокационного приемника, между которыми помещается испытываемый образец. Влажность в процентах определяется из тарировочного графика по величине затухания электромагнитных волн в материале в децибелах (Дб). Метод применяют для определения влажности бетона в конструкциях и для определения расхода цемента.

В последнем случае используют *комбинированный метод*. Для этого находят полное содержание атомов водорода в бетоне с помощью замедления быстрых нейтронов, затем поглощения электромагнитных волн определяют содержание несвязанной воды. После чего можно рассчитать количество цемента на единицу объема материала.

3.6.2. Метод электромагнитной индукции

Принцип метода. Бетон обладает слабыми магнитными свойствами, а арматура значительными. Если магнитное поле в бетоне равномерное, то при наличии арматуры в бетоне силовые линии магнитного поля концентрируются вдоль стержня.

Закон намагничивания выражается в общем виде формулой

$$\frac{\bar{B}}{\mu_0} = \bar{H} + \bar{M}_t, \quad (3.43)$$

где \bar{B} – магнитная индукция;

μ_0 – магнитная проницаемость;

\bar{H} – внешнее магнитное поле;

\bar{M}_t – дополнительное магнитное поле.

В этом методе используются приборы ИЗС-10 и «Поиск». Они позволяют также определить расположение и диаметр арматурных стержней, находящихся в бетоне, и толщину защитного слоя в железобетонных конструкциях.

Для контроля напряжения в арматуре при изготовлении предварительно напряженных конструкций применяют приборы марок ИПН, ИМН. Контроль основан на том, что при деформациях (при растяжении арматуры) под действием внешних сил меняются магнитные свойства арматуры, изменяется магнитная проницаемость металла. Напряжения определяют по формуле

$$\sigma = \lambda \frac{(\mu - \mu_0)}{\mu \mu_0^2}, \quad (3.44)$$

где σ – напряжение в арматуре;

$(\mu \mu_0^2)$ – изменения магнитной проницаемости материала;

λ – коэффициент пропорциональности, связывающий магнитострикционные свойства материала и интенсивность магнитного поля.

Определение напряжений приборами ИПН, ИМН проводят по заранее полученной тарировочной зависимости «напряжение – магнитная проницаемость».

3.6.3. Магнитографический метод

Основан на регистрации рассеяния магнитных полей дефектов намагниченного материала. Используют прибор магнитоскоп. При определении дефекта сварного шва применяют ферромагнитную пленку, которую накладывают на предварительно намагниченную

поверхность контролируемого объекта. Намагничивание поверхности производят накладным соленоидом. Затем пленку помещают в магнитоскоп и на экране визуально наблюдают дефект в шве. Метод достаточно простой и позволяет оперативно выявить дефекты в сварных швах металлических изделий и конструкций.

3.6.4. Феррозондовый метод

Основан на изменении магнитных силовых линий при наличии дефекта на поверхности. Применяют феррозонд, который представляет собой магнитный усилитель с разомкнутым магнитопроводом. При воздействии внешнего поля в нем возникает ЭДС. Внешнее магнитное поле создается электромагнитом. Если дефекта нет, то магнитные силовые линии не выходят на поверхность образца и не взаимодействуют с феррозондом. При наличии дефекта силовые линии огибают дефект и выходят на поверхность контролируемого изделия. В итоге при совмещении дефекта с разомкнутым магнитопроводом в феррозонде возникает ЭДС, которая и регистрируется прибором.

Метод позволяет обнаруживать как поверхностные, так и подповерхностные трещины (на глубине до 10 мм). Его можно также использовать для определения толщины изделий с точностью до нескольких процентов и проверять размеры изделий на потоке. С этой целью проверяемые изделия движутся мимо постоянного магнита и феррозонда. При заданной толщине изделия ток равен нулю, а при отклонениях он принимает различные значения. Прибор проградуирован в процентах отклонения от заданной толщины изделий.

3.6.5. Магнитопорошковый метод

Основан на воздействии магнитного поля на металлический порошок или эмульсию в зоне дефекта. *Методика испытаний.* Поверхность контролируемого изделия (в зоне сварного шва) намагничивают, затем покрывают порошком феррита или суспензией. Частицы магнитного порошка или эмульсии будут скапливаться в зоне возмущений магнитного поля, где имеется дефект, повторяя его форму. Метод применяют для выявления дефектов металлических изделий и конструкций.

3.6.6. Магнитоотрывной метод

Основан на измерении усилия отрыва магнита от материала в зависимости от толщины покрытия. Применяют этот метод для контроля толщины немагнитных покрытий на намагничиваемых материалах.

3.7. Метод люминесцентной дефектоскопии

Принцип метода люминесцентной дефектоскопии. Люминесценция (холодное свечение) основана на том, что многие вещества при облучении их видимыми или ультрафиолетовыми лучами сами становятся источниками света. Источником возбуждающего излучения могут быть гамма-лучи, рентгеновские или ультрафиолетовые лучи.

Источником ультрафиолетовых лучей являются ртутные и ртутно-кварцевые лампы низкого и высокого давления. Лампы низкого давления изготавливают из увиолевого стекла. Они излучают лучи длиной волны 2577 Å. Лампы высокого давления – это ртутно-кварцевые, которые изготавливают из кварцевых трубок, заполнены аргоном и ртутью. Они излучают ультрафиолетовые лучи 3663 Å. Для выделения ультрафиолетовых лучей используют специальные светофильтры, которые изготавливают из увиолевого стекла.

Для определения дефектов и трещин в материалах применяют люминесцирующие жидкости. Они должны проникать вглубь материала, иметь высокую интенсивность свечения и быть химически инертны по отношению к материалам.

Люминесцентные жидкости разделяют на две группы: *первая* – жидкости, в которых один из компонентов сам является люминофором. Она состоит из 25 % светлого трансформаторного масла (люминофора), 3 % керосина и 2 % эмульгатора ОП-7.

Вторая группа – в жидкость вводится флуоресцирующий краситель – 50 % керосина, 25 % бензина, 24,18 – минерального трансформаторного масла и 0,02 % красителя (дефектоль зелено-золотистый). Под действием ультрафиолетовых лучей жидкость светится ярким желто-зеленым цветом с голубым оттенком.

Аппаратура и методика испытаний. Схема установки с автоматической регистрацией дефектов приведена на рис. 3.33. Установка состоит из ртутно-кварцевой лампы, линзы, вращающегося

зеркала, фотоэлектрического умножителя и осциллографа. Свечение от дефекта фокусируется линзой на поверхность вращающегося зеркала, установленного на валу электрического двигателя. В результате вращения и некоторого покачивания зеркала свет от дефекта последовательно поступает в фотоумножитель, затем через усилитель на электронную трубку осциллографа, где и наблюдается дефект в виде четко выраженного пика.

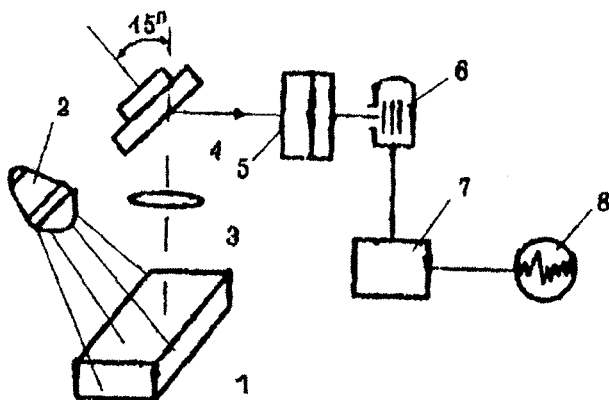


Рис. 3.33. Принципиальная схема аппаратуры для люминесцентной дефектоскопии: 1 – образец с дефектом; 2 – источник ультрафиолетовых лучей; 3 – линза; 4 – зеркало; 5 – светофильтры; 6 – фотоумножитель; 7 – усилитель; 8 – осциллограф

Подготовка поверхности испытываемого материала заключается в следующем. Поверхность образца тщательно очищается от масел, грязи, окалины, коррозии (если это металл). На очищенную поверхность наносят флуоресцирующую жидкость путем распыления ее или погружения образца в ванну с этой жидкостью. Выдерживают образец на воздухе 10–15 мин, в течение этого времени раствор проникает во все дефекты и микротрещины. Затем промывают под струей воды поверхность, с поверхности жидкость смывается, а в трещинах она задерживается силами капиллярного сцепления.

Просушив поверхность струей горячего воздуха, поверхность посыпают слоем тонкоизмельченного порошка (окись магния, силикагель), который имеет сильные адсорбирующие свойства. Выдерживают 5–30 мин. За это время порошок извлекает жидкость из дефектных мест, пропитывается жидкостью и сцепляется с поверхностью. После чего образец рассматривают в ультрафиолетовом свете.

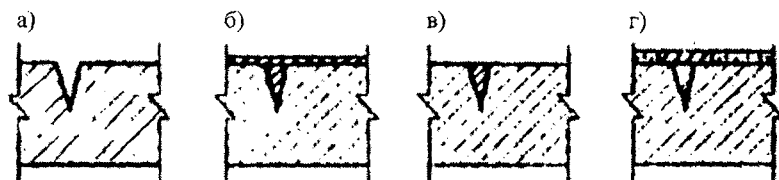


Рис. 3.34. а) подготовленная поверхность; б) с флуоресцирующей жидкостью; в) после промывки водой; г) с порошком силикагеля

Определение дефектов в бетоне. Люминесцентный метод применяется для нахождения поверхностных дефектов. С этой целью на очищенную поверхность наносят тщательно-измельченный мел тонким сплошным равномерным слоем с помощью пульверизатора. После высыхания наносят флуоресцирующую жидкость, которая проникает в поверхностный слой и накапливается в местах трещин, пор, раковин. Затем облучают ультрафиолетовыми лучами и осматривают. Участки с трещинами будут выделяться более ярким свечением в виде ломаных линий. Обнаруженные микротрещины наносятся на кальку или фотографируются. Характерно, что ширина светящихся микротрещин будет несколько большей, чем в действительности, что нужно иметь в виду.

Определение трещин в керамических материалах. Контроль плотности керамических изделий выполняется в основном аналогичным способом как для бетона, так и металлических изделий. Особое внимание уделяется промывке поверхностей испытываемого изделия после нанесения люминесцентной жидкости, потому что керамика обладает повышенной пористостью и при плохой промывке могут быть участки с повышенным накоплением люминесцентной жидкости, а следовательно, появляться ложные следы от дефектов.

Для определения глубины трещины иногда используются цветные люминесцентные жидкости. Экспериментально установлено, что трещины, имеющиеся в изделиях до обжига, остаются в нем, а иногда и увеличиваются после него. Поэтому целесообразно для ответственных керамических изделий, таких как изоляторы высокого напряжения, керамические трубы большого диаметра и др., контроль проводить до обжига. Такие изделия сразу отбраковываются, что более экономично, чем отбраковка после обжига (сокращается расход тепла, уменьшаются трудозатраты), а иногда обнаруженный дефект можно устранить до обжига.

Контроль качества сварных соединений. Контролируемый шов тщательно очищают от окалины, брызг металла и посторонних примесей. Наносят красящую жидкость (используют цветной метод контроля – метод красок). Выдерживают 10–20 мин, промывают кальцинированной содой и высушивают. Далее шов покрывают равномерным слоем суспензии каолина в воде и снова высушивают.

Появление красных полос на белом фоне каолина указывает на наличие трещин. Отдельные красные пятна и точки свидетельствуют о пористости шва. Этот метод широко используют для контроля межкристаллической коррозии металлов, а также для определения качества защитных эмалевых и других покрытий на металлах.

3.8. Термодефектоскопия

Физические основы термодефектоскопии. Термодефектоскопия (тепловая дефектоскопия) основана на использовании теплоты, проходящей через изделие, как носителя информации о наличии дефектов в материале. В этом методе используют инфракрасное (ИК) излучение, которое занимает на шкале электромагнитного излучения область между видимыми миллиметровыми диапазонами – от 0,75 до 1000 мкм. Строительные конструкции, имеющие дефекты или различные по теплофизическим характеристикам включения, на своих поверхностях создают различные тепловые потоки и температурные поля. Кинематическая температура поверхности изделия соответствует радиационной температуре, которая обуславливает эмиссию электромагнитного ИК-излучения.

Электромагнитное ИК-излучение дает также информацию о влажности, молекулярной и кристаллической структуре материала, о шероховатости поверхности изделия. Любой предмет излучает электромагнитную энергию, которая обусловлена колебаниями электрически заряженных частиц, из которых состоит тело. Для твердых тел и жидкостей спектр излучения представляет непрерывную полосу частот. Поверхность абсолютно черного тела поглощает излучение во всем диапазоне частот. Она имеет при температуре поверхности излучающую способность, которая определяется как мощность излучения с единицы площади поверхности тела в полусферу.

Согласно закону **Л. Больцмана**, излучающая способность будет:

$$W = \varepsilon \sigma T, \quad (3.45)$$

где ε – коэффициент черноты;
 $\sigma = 5,673 \cdot 10^2 \text{ Вт}/(\text{см}^2 \cdot \text{град}^4)$;
 T – температура, $^{\circ}\text{C}$.

При комнатной температуре абсолютно черное тело излучает $460 \text{ Вт}/\text{м}^2$. При повышении температуры на 1° излучательная способность увеличивается на $6,2 \text{ Вт}/\text{м}^2$.

Реальные поверхности материалов не поглощают излучение полностью. Они излучают меньше, чем абсолютно черное тело. Коэффициент излучения в ИК-области спектра для обычных тел более $0,7$.

Метод термодфектоскопии применяют для определения температурного нуля в ограждающих конструкциях и его количественной оценки. Он позволяет иметь высокую точность измерения (до $0,05^{\circ}\text{C}$), дистанционность измерения (поверхность земли из космоса), исключает механический и тепловой контакт, позволяет осуществлять обзор очень малых (до 1 см) и очень больших (8000 м) объектов; одним прибором можно измерять температуру в диапазоне от 0 до 500°C .

Аппаратура и методика проведения термодфектоскопии. Современные приборы, применяемые в термодфектоскопии, называются ИК-тепловизоры (рис. 3.35). В ИК-тепловизор входят следующие основные компоненты:

- источник полезного излучения, который несет интересующую информацию о состоянии конструкции;
- тепловой фон, ограничивающий возможность точного получения информации;
- атмосфера, ослабляющая ИК-сигнал;
- оптическая система, собирающая излучение в приемнике;
- приемник излучения, служащий для преобразования ИК-излучения в соответствующий кратный электрический сигнал;
- схема электронного преобразования, которая усиливает сигнал, обеспечивает его индикацию и регистрацию.

Приборы ИК-тепловизоры бывают черно-белые и цветные. Они дают изображение температурного поля и по степени почернения или диапазону цвета можно получить количественную оценку.

Оптические ИК-системы позволяют собрать ИК-излучение, которое исходит от поверхности объекта исследования, преобразовать его, направить на приемник. Линзы, пропускающие ИК-лучи, изготавливают

из плавленного кварца, сапфира, кремния, германия. Для изготовления зеркал применяют покрытия из золота на стеклянной и металлической основе.

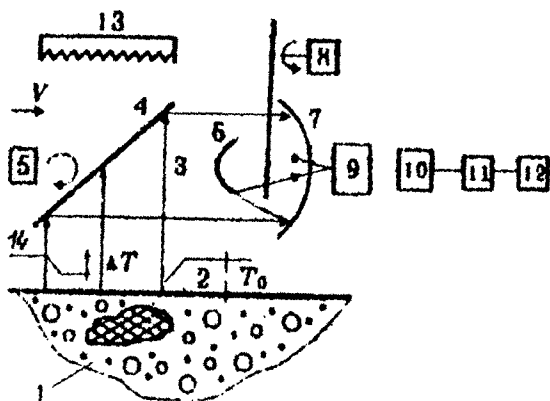


Рис. 3.35. Принципиальная схема тепловизора:

- 1 – испытываемое изделие; 2 – дефект; 3 – поток теплового излучения; 4 – сканирующее зеркало; 5 – двигатель сканирующего зеркала; 6, 7 – зеркала; 8 – модулятор с двигателем; 9 – приемник излучения; 10 – детектор; 11 – усилитель; 12 – регистрирующее устройство; 13 – имитатор абсолютно черного тела; 14 – температурный контраст, вызванный дефектом

Приемники ИК-излучения бывают тепловые и фотоэлектрические.

Тепловые приемники (термоэлементы, болометры, оптико-акустические преобразователи) имеют чувствительный элемент малой теплоемкости. Он покрыт черным поглощающим материалом и при нагреве изменяет свои электрические свойства. В *фотоэлектрических приемниках* используют явление эмиссии электронов из фоточувствительного слоя при воздействии фотонов ИК-излучения.

Тепловая дефектоскопия строительных конструкций обусловлена различием коэффициентов теплопроводности изделия и дефекта. При проведении термодфектоскопии применяют три схемы:

– *первая*, когда изделие нагревают во всем объеме до $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ (при термовлажностной обработке), затем медленно охлаждают при температуре наружного воздуха. Измерения производят в момент проявления наибольшего температурного контраста.

– *вторая*, когда над поверхностью изделия с заданной постоянной скоростью движется нагреватель (рефлектор), а на определенном расстоянии, определяемом экспозицией температурного поля, движется детектор ИК-излучения, который измеряет температуру поверхности.

– *третья схема* аналогична второй, но детектор и нагреватель движутся по разные стороны изделия (рис. 3.36).

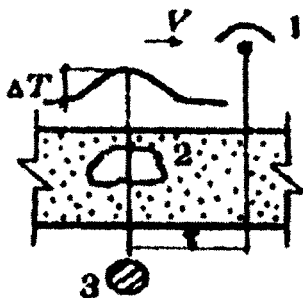


Рис. 3.36. Схема теплового контроля дефектов:
1 – источник тепла; 2 – дефект; 3 – входной зрачок тепловизора

Области применения термодетектографии. Метод тепловой дефектографии применяют для определения:

- распределения температурного поля на внутренней и наружной поверхностях, ограждающих конструкций отапливаемых зданий;
- дефектов, их размеров и глубины залегания в строительных конструкциях;
- неоднородности структуры слоистых пластиков и бетона;
- дефектов в стыках элементов сборно-монолитного покрытия;
- качества тепловой и биологической защиты атомных реакторов, электростанций;
- качества теплоизоляции на ТЭС и АЭС;
- с целью выявления дефектов теплоизоляции в ограждающих конструкциях и конструктивных недостатков в зданиях различного назначения; лучше проводить такие обследования зимой, когда контрасты температур максимальные;
- теплофизических свойств экспериментальных строительных конструкций как в натурных, так и в лабораторных условиях.

3.9. Комплексные методы

Обоснование комплексных методов испытаний. Применение в отдельности каждого из существующих методов неразрушающего контроля для определения физико-механических характеристик строительного материала не позволяет достоверно определить и оценить надежность конструкции изделия. С этой целью используют комбинации различных методов.

Особый интерес с точки зрения комплексного использования представляют такие физико-механические характеристики, как прочность на сжатие, изгиб, плотность, однородность, влажность, пористость, упругие свойства материала.

Достоверность неразрушающих методов испытаний при определении указанных свойств материала зависит от точности измерения косвенной физической характеристики, определяемой неразрушающими методами, и от надежности экспериментального установления зависимости "искомая величина – измеряемая косвенная физическая характеристика".

Рассмотренные нами различные физические неразрушающие методы испытаний позволяют определять следующие *косвенные характеристики*:

- диаметр отпечатка шарика;
- высоту отскока ударника;
- силу отрыва или вырывания прочно закрепленного диска или анкера;
- скорость распространения ультразвукового импульса (УЗИ);
- затухание механических колебаний;
- резонансную частоту механических колебаний;
- торможение быстрых нейтронов;
- электропроводность и диэлектрические постоянные.

При выборе *комбинации неразрушающих методов* необходимо руководствоваться следующим:

- измеряемые величины должны характеризовать различные свойства материала и зависимость его от этих свойств (упругости и пластичности, влажности, плотности и однородности);
- контролировать различными методами одни и те же показатели только тогда, когда их нужно определить с высокой точностью;
- применять для измерений такие приборы, которые могут определить сразу несколько параметров.

На практике применяют следующие комбинации неразрушающих методов испытаний:

- скорость УЗИ и высота отскока ударника;
- скорость УЗИ и метод ослабления гамма-излучения;
- скорость УЗИ и резонансный метод;
- метод ослабления гамма-излучения и магнитные измерения;
- метод рассеянного гамма-излучения и нейтронный метод измерений.

Выбор комплексного метода испытаний зависит от целей и задач намеченных испытаний. Необходимо стремиться получить максимальное количество сведений о различных свойствах при наименьших затратах времени. Нельзя комбинировать неразрушающий метод высокой точности с методом невысокой точности.

Опыт применения комплексных методов. Для определения прочности бетона в конструкциях широко используют комплексный метод в комбинации «скорость распространения УЗИ – показатель отскока». Он основан на проведении на одном и том же бетоне одновременно измерения скорости распространения УЗИ и показателя отскока для определения прочности на сжатие. До полученной двойной информации строят график, в котором на оси абсцисс откладывают скорости УЗИ, на оси ординат – показания отскока по склерометру Шмидта. По этим данным каждая пара значений, полученных в неразрушающих методах, соответствует одной точке. Рядом с точками записывают значение прочности, полученное разрушающим методом на образцах-кубах. На графике наносят диаграмму из кривых с одинаковой прочностью, которые имеют наклон к координатным осям около 45° и практически параллельны между собой.

На корреляцию между скоростью УЗИ и показателем отскока, с одной стороны, и прочностью на сжатие, с другой, оказывают влияние такие факторы, как вид и расход цемента, зерновой состав и происхождение заполнителя, влажность и возраст бетона. Этот комплексный метод применяют для контроля прочности в монолитных и сборных железобетонных изделиях.

Для контроля качества бетона в силосах высотой 85 м и диаметром 16 м использовали ультразвуковой, магнитный методы и измерения высоты отскока. Магнитный метод позволил определить расположение арматуры. Затраты на проведение испытаний составили 7 %

первоначально оцениваемой стоимости усиления силоса. Стоимость испытаний была бы намного ниже, если бы неразрушающие испытания были проведены в ходе строительства.

10. Передвижная лаборатория для испытаний изделий и конструкций

При приемке готовых бетонных и железобетонных конструкций, а также проверке их качественных показателей в эксплуатационных условиях возникает необходимость проведения натуральных испытаний. Такие испытания выполняются передвижными лабораториями, которые смонтированы на базе автомобилей.

В комплект лаборатории входит аппаратура для ультразвуковых импульсных, вибрационных, радиометрических и магнитных испытаний. Кроме того, передвижная лаборатория комплектуется приборами механического действия (тензометры, индикаторы, прогибомеры), геодезическим инструментом, фотоаппаратом или кинокамерой и другими вспомогательными приборами. Экипаж лаборатории состоит из 4 человек: старшего оператора, оператора, техника по эксплуатации и ремонту оборудования, водителя-механика. Время для развертывания лаборатории 5–10 мин.

Вопросы для самопроверки

Глава 1

1. В чем заключаются различия между динамическими и статистическими законами?
2. Как подразделяются ошибки измерения?
3. Зависит ли величина систематической ошибки от числа измерений?
4. Возможно ли регламентирование и учет случайных ошибок?
5. Каким образом производится анализ случайных ошибок?

Глава 2

1. На чем основан гравиметрический (весовой) метод анализа?
2. В чем состоит особенность титриметрического метода?
3. Сущность метода отгонки.
4. Особенности метода осаждения.
5. Требования к осаждаемой форме.
6. Требования к гравиметрической форме.
7. Преимущества и недостатки титриметрического анализа.
8. В каких случаях применение титриметрического анализа невозможно?
9. Чем отличаются методы прямого и обратного титрования?
10. Какова главная отличительная особенность комплексометрического титрования?
11. Каковы теоретические основы потенциометрического метода анализа?
12. Каким образом определяют электродные потенциалы?
13. В каких случаях используют индикаторные электроды?
14. Что собой представляет стеклянный электрод и в каком приборе он применяется?
15. Основные приемы потенциометрического титрования.
16. На каких принципах основан метод потенциометрического титрования?
17. Каким образом осуществляется кондуктометрическое титрование?

18. Какова причина снижения электрической проводимости раствора при уменьшении концентрации H^+ -ионов?
19. Какие ионы обуславливают минимальную электрическую проводимость в точке эквивалентности?
20. За счет чего при увеличении концентрации OH^- -ионов электрическая проводимость вновь возрастает?
21. На каких принципах основаны качественный и количественный спектральные анализы?
22. В каких определениях в области исследования минеральных вяжущих эффективно используется метод пламенной фотометрии?
23. В каких определениях концентрации используется закон Бугера–Ламберта–Бера?
24. В чем сущность метода сравнения оптических плотностей исследуемого и эталонного растворов?
25. Для каких определений в области вяжущих используется ионообменная хроматография?
26. Как на практике осуществляется рентгенофазовый качественный и количественный методы анализа?
27. Какие принципы положены в основу микрокалориметрического метода анализа?
28. На каких принципах основаны термогравиметрические и дифференциальные термические методы анализа?
29. Каким образом определяются склонность полимерных строительных материалов к воспламенению и предельные условия горения?
30. Что собой представляет кислородный индекс и как его определяют?
31. На каком принципе основаны методы ртутной порометрии? При каких размерах пор используются параметры низкого и высокого давлений?
32. Что собой представляет метод «молекулярных щупов» при исследовании пористости материалов?
33. Какие известны методы определения вязкости композиций строительных материалов в процессе формирования структуры и какие типы вискозиметров для этого используют?
34. Какие разработаны типы устройств для определения структурно-механических свойств цементных глиняных и других систем?

Глава 3

1. Какие виды контроля качества применяют в производственных условиях?
2. Что представляет собой разрушающий и неразрушающий метод испытаний?
3. В чем сущность резонансного метода испытаний?
4. Какие приборы применяют при резонансном методе испытаний?
5. Какие свойства материалов можно определить резонансным методом?
6. Чем отличается вибрационный метод от резонансного и где его применяют?
7. На чем основан ультразвуковой импульсный метод испытаний?
8. В чем сущность методики проведения ультразвуковых испытаний?
9. Где применяют ультразвуковой импульсный метод испытаний?
10. Какие упругие свойства бетона можно определить ультразвуковым импульсным методом?
11. В чем сущность оценки однородности бетона в конструкциях ультразвуковым импульсным методом?
12. Какие факторы влияют на скорость ультразвука?
13. Какие параметры характеризуют область микроразрушения бетона?
14. По каким показателям определяют начальную и верхнюю границы области микроразрушения бетона при действии сжимающей нагрузки?
15. В чем сущность метода поверхностной волны?
16. Какие свойства материалов можно определить методом поверхностной волны?
17. В чем сущность метода акустической эмиссии?
18. Какие показатели бетона можно определить акустическим методом?
19. Какие неразрушающие методы механических испытаний применяют при контроле качества бетона?
20. Какой принцип положен в основу работы приборов пластической деформации?

21. Какая косвенная характеристика используется в методе ударного импульса при определении прочности бетона?
22. В чем состоит сущность комплексного неразрушающего метода испытаний?
23. Какие факторы влияют на определение поверхностной твердости?
24. Что составляет физическую основу радиационных методов контроля качества строительных материалов?
25. Какие методы применяют для регистрации прошедших через материал рентгеновских лучей?
26. Где применяют гамма-дефектоскопию?
27. Где применяют нейтронный метод?
28. Где применяют бета-дефектоскопию?
29. В чем заключается техника безопасности при радиационных методах контроля?
30. На чем основан метод поглощения электромагнитных волн?
31. На чем основан метод электромагнитной индукции и область его применения?
32. В чем сущность магнитографического метода неразрушающего контроля?
33. На чем основан феррозондовый метод?
34. На чем основан магнитопорошковый метод?
35. На чем основан принцип люминесцентной дефектоскопии?
36. Где применяют люминесцентную дефектоскопию?
37. В чем состоит физическая основа термодетектоскопии?
38. Как называются приборы, используемые в термодетектоскопии?
39. В чем преимущества комплексных методов неразрушающего контроля?
40. Какие косвенные характеристики используют в комплексных методах?
41. Какие комбинации косвенных характеристик применяют в комплексных методах неразрушающего контроля?

Литература

1. Джонс, Р. Неразрушающие методы испытаний бетонов / Р. Джонс, И.Ф. Фэкзоару. – М.: Стройиздат, 1974.
2. Дolidзе, Д.Е. Испытание конструкций и сооружений / Д.Е. Дolidзе. – М.: Высш. шк., 1975.
3. Неразрушающие методы испытаний бетона / под ред. О.В. Лушина. – М.: Стройиздат, 1985.
4. Тетиор, А.Н. Обследование и испытание сооружений / А.Н. Тетиор, В.Н. Померанец. – Киев: Вища. школа, 1988.
5. Лещинский, М.Ю. Испытание бетона: справочное пособие / М.Ю. Лещинский. – М.: Стройиздат, 1980.
6. Контроль качества железобетонных изделий / под ред. Д.А. Коршунова. – Киев: Будівельник, 1976.
7. Судаков, В.Н. Контроль качества и надежность железобетонных конструкций / В.Н. Судаков. – Л.: Стройиздат, 1980.
8. Осмачкин, Б.П. Радиоизотопные методы контроля в строительстве / Б.П. Осмачкин. – М.: Атомиздат, 1977.
9. Бетоны. Ультразвуковой метод определения прочности: ГОСТ 17624–87.
10. Кирпич и камни силикатные. Ультразвуковой метод определения прочности при сжатии: ГОСТ 24332–80.
11. Бетоны. Ультразвуковой метод определения морозостойкости: ГОСТ 26134–84.
12. Бетоны. Контроль прочности бетона в конструкциях: ГОСТ 18105–86.
13. Испытания и контроль качества продукции. Основные термины и определения: ГОСТ 16504–81.
14. Галузо, Г.С. Лабораторные работы (практикум) с элементами НИРС по курсу «Методы исследований и контроля строительных материалов» для студентов специальности Т 19 02 – «Производство строительных изделий и конструкций» дневной и заочной форм обучения / Г.С. Галузо, Г.С. Горбачевич, В.И. Коваженкова. – Минск: БГПА, 1992.

Содержание

Введение	3
Глава 1. ОСНОВНЫЕ СВЕДЕНИЯ ОБ ОШИБКАХ ИЗМЕРЕНИЯ	6
Глава 2. ИССЛЕДОВАНИЕ СОСТАВА, СВОЙСТВ СТРОИТЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ И ИЗДЕЛИЙ....	10
2.1. Общие методы исследования состава и свойств материалов	10
2.1.1. Методы количественного анализа	10
2.1.2. Гравиметрический (весовой) анализ	12
2.1.3. Титриметрический (объемный) анализ	14
2.2. Физико-химические методы анализа.....	21
2.2.1. Электрохимические методы.....	22
2.2.2. Оптические методы.....	41
2.2.3. Адсорбционный спектральный анализ.....	49
2.2.4. Хроматографические методы	57
2.3. Физические методы	61
2.3.1. Рентгенографические методы	61
2.4. Термические методы.....	76
2.5. Методы оценки пожарной опасности строительных материалов.....	89
2.6. Микроскопический и электронно-микроскопический анализы	102
2.7. Методы определения реологических свойств.....	118
2.8. Определение макроструктуры строительных материалов.....	134
Глава 3. ФИЗИЧЕСКИЕ И МЕХАНИЧЕСКИЕ НЕРАЗРУШАЮЩИЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ, КОНТРОЛЯ КАЧЕСТВА СТРОИТЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ И ИЗДЕЛИЙ....	152
3.1. Виды контроля качества.....	152
3.2. Классификация методов испытаний	153
3.3. Методы испытаний, основанные на использовании механических колебаний	154
3.3.1. Резонансный метод	155
3.3.2. Вибрационный метод.....	161

3.3.3. Ультразвуковой импульсный метод	163
3.3.4. Метод поверхностной волны	183
3.3.5. Метод акустической эмиссии	186
3.4. Механические неразрушающие методы испытаний	189
3.4.1. Метод пластической деформации	191
3.4.2. Метод упругого отскока	194
3.4.3. Метод ударного импульса	195
3.4.4. Метод отрыва	195
3.4.5. Метод отрыва со скалыванием	196
3.4.6. Метод скалывания ребер	196
3.4.7. Комплексный метод	197
3.4.8. Ускоренные методы определения прочности бетона ...	198
3.4.9. Факторы, влияющие на определение поверхностной твердости	198
3.5. Радиационные методы	199
3.5.1. Рентгеновский метод	201
3.5.2. Гамма-дефектоскопия	202
3.5.3. Нейтронный метод	204
3.5.4. Бета-дефектоскопия	205
3.5.5. Рациональные области использования радиационных методов	206
3.5.6. Техника безопасности при радиационных методах контроля	206
3.6. Магнитные методы	207
3.6.1. Метод поглощения электромагнитных волн	207
3.6.2. Метод электромагнитной индукции	208
3.6.3. Магнитографический метод	209
3.6.4. Феррозондовый метод	210
3.6.5. Магнитопорошковый метод	210
3.6.6. Магнитоотрывной метод	211
3.7. Метод люминисцентной дефектоскопии	211
3.8. Термодетектоскопия	214
3.9. Комплексные методы	218
3.10. Передвижная лаборатория для испытания изделий и конструкций	220
Вопросы для самопроверки	221
Литература	225

Учебное издание

ГАЛУЗО Геннадий Сергеевич
БОГДАН Владимир Алексеевич
ГАЛУЗО Олег Геннадьевич
КОВАЖЕНКОВА Валентина Ивановна

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ
СТРОИТЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Учебно-методическое пособие
для студентов специальности
«Производство строительных изделий и конструкций»

Редактор Э.И. Липницкий
Технический редактор О.В. Дубовик
Компьютерная верстка О.В. Дубовик

Подписано в печать 25.03.2008.

Формат 60×84^{1/16}. Бумага офсетная.

Отпечатано на ризографе. Гарнитура Таймс.

Усл. печ. л. 13,25. Уч.-изд. л. 10,33. Тираж 200. Заказ 50.

Издатель и полиграфическое исполнение:
Белорусский национальный технический университет.

ЛИ № 02330/0131627 от 01.04.2004.

220013, Минск, проспект Независимости, 65.