



**Міністерство освіти і науки, молоді та спорту
України**

**ХАРКІВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
БУДІВНИЦТВА ТА АРХІТЕКТУРИ**

Напрямок підготовки 6.060101

КОНСПЕКТ ЛЕКЦІЙ

**з дисципліни: «ФІЗИКО-ХІМІЧНІ МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ
БУДІВЕЛЬНИХ МАТЕРІАЛІВ»**

Харків 2012

ВСТУП

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

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

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

Навчальний посібник призначений для студентів напряму 6.060101 «Будівництво» денної і заочної форм навчання. Представлений матеріал є основою для виконання лабораторних робіт, спрямований на вміння вибирати та поєднувати різні методи фізико-хімічних і фізичних досліджень у проведенні науково-дослідної роботи студентами в процесі фахової підготовки спеціаліста будівельника-технолога та на застосування їх для проведення досліджень і контролю якості будівельних матеріалів на практиці.

МЕТА І ЗАВДАННЯ ДИСЦИПЛІНИ «ФІЗИКО-ХІМІЧНІ МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ БУДІВЕЛЬНИХ МАТЕРІАЛІВ»

Виробництво будівельних матеріалів і виробів - одна з найбільш матеріалі- і енергоємних галузей промисловості. В якості сировини застосовуються різноманітні природні і штучні мінеральні і органічні речовини. Здобич, підготовка сировини, виготовлення з нього матеріалів і виробів включають складні процеси в управлінні якими використовуються знання про фізичні і фізико-хімічні закономірності реакцій і перетворень. Базуються ці знання на таких діалектичних категоріях, як якість і кількість, теорія і практика, суть і явище.

Мета та задачі викладення дисципліни: поглиблене ознайомлення студентів-технологів із тенденціями наукоємної технології будівельних матеріалів із заданими властивостями на основі дослідження складу, структури та процесів отримання і служби виробів та конструкцій, із основами дослідження та контролю будівельних матеріалів та виробів в умовах науково-технічного прогресу. Цикл лекцій орієнтує студентів на те, що дослідження - основний засіб пізнання властивостей, а контроль - невід'ємна частина технологічного процесу отримання будівельних матеріалів.

Під час вивчення курсу передбачається ознайомче навчання студентів із принципами пізнання властивостей будівельних матеріалів, постанови та проведення експериментів на сучасному дослідному обладнанні.

1. ОСНОВНІ ПОНЯТТЯ ТА ВИЗНАЧЕННЯ

Будівельні матеріали — це різні за складом, структурою, формою та властивостями речовини, застосовувані безпосередньо для будівництва споруд або для виготовлення з них збірних елементів на спеціалізованих підприємствах. Вони можуть бути природними, тобто утвореними в земній корі або на її поверхні, а також штучними, одержаними внаслідок промислової переробки природної сировини. За хімічним складом будівельні матеріали поділяють на неорганічні або мінеральні та органічні або полімерні. Склад, будова, структура і властивості будівельних матеріалів визначаються відповідними методами досліджень.

Серед композиційних будівельних матеріалів останнього покоління найбільшу увагу фахівців привертають бетони, отримані з використанням мікронаповнювачів, полімерно-цементні композити, бетонні полімерні композити та фібробетони.

Будівельні матеріали і вироби, вживані при будівництві, реконструкції і ремонті різних будівель і споруд, діляться на природних штучних які у свою чергу підрозділяються на дві основні категорії: до першої категорії відносять: цеглина, бетон, цемент, лісоматеріали і ін. Їх застосовують при зведенні різних елементів будівель (стенів, перекриттів, покриттів, полов). До другої категорії — спеціального призначення: гідроізоляційні, теплоізоляційні, акустичні і ін. Залежно від призначення, умов будівництва і експлуатації будівель і споруд підбираються відповідні будівельні матеріали, які володіють певними якостями і захисними властивостями від дії на них різного зовнішнього середовища.

Враховуючи ці особливості, будь-який будівельний матеріал повинен володіти певними будівельно-технічними властивостями. Наприклад, матеріал для зовнішніх стенів будівель повинен володіти найменшою теплопровідністю при достатній міцності, щоб захищати приміщення від зовнішнього холоду; матеріал спорудження гідромеліоративного призначення — водонепроникністю і стійкістю до попереминого зволоження і висихання; матеріал для покриття доріг (асфальт, бетон) повинен мати достатню міцність і малу стираниість, щоб витримати навантаження від транспорту. Класифікуючи матеріали і вироби, необхідно пам'ятати, що вони повинні володіти хорошими властивостями і якостями. Вивчити будівельні матеріали – це значить мати уявлення про їх властивості і способи керування цими властивостями.

Метод (від грец. μέθοδος — «шлях через») - – систематизована сукупність кроків, які потрібно здійснити для виконання певної задачі, досягнення мети. Сьогодні під методом розуміють особливий прийом або систему прийомів, що застосовуються в будь якій науково-практичній діяльності. Жоден прийом не є повноцінним і завжди реалізується в сукупності дій, але саме за особливостями окремого прийому відрізняють та систематизують методи.

Фізико-хімічні методи дослідження дозволяють фіксувати найменші зміни мінерального або агрегатного стану окремих фаз і структури матеріалу в процесі виробництва для своєчасного коректування технологічного процесу, або проведення відповідних заходів щодо запобігання руйнування матеріалу при експлуатації. У даному конспекті лекцій розглядається застосування

фізико-хімічних методів дослідження для вивчення органічних та неорганічних мінеральних будівельних матеріалів.

2. ФІЗИКО-ХІМІЧНІ МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

Дослідження властивостей матеріалів на сучасному науковому рівні спираються не на дані одного якого-небудь методу дослідження, навіть самого здійсненого, а на дані комплексу незалежних методів. Тільки такий комплексний підхід до дослідженню об'єкту виключає однобічність дослідження і гарантує достатню надійність отримуваних результатів, які, крім того, вимагають сучасної математичної обробки.

У дослідженні будівельних матеріалів на ряду з хімічним методом аналізу широке розповсюдження отримали апаратурні фізико - хімічні методи дослідження. Існує безліч методів дослідження, такі як: оптичний, рентгенівський, електрофізичні і електрохімічні, термічні, ультразвукові, реології, які у свою чергу підрозділяються на безліч видів методів аналізу.

До термічних методів аналізу відносяться :

- диференціальний термічний аналіз (ДТА; дериватограф);
- термокінетический аналіз(ТКА; диференціальна калориметрія);
- термохімічний аналіз(ТХА; калориметрія розчинення);
- термодинамічний аналіз(ТДА; скануюча диференціальна калориметрія).

До рентгенівських методів аналізу відносяться;

- рентгеноспектральний аналіз;
- Рентгенофазовий аналіз;
- рентгеноструктурний аналіз.

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

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

3. КОНЦЕПТУАЛЬНО-ПІЗНАВАЛЬНІ ФІЗИКО-ХІМІЧНІ СИСТЕМИ

Розвиток М.С. Курнаковим вчення про склад, уявлення про хімічну взаємодію з позицій дискретності атомної будови і змін енергії хімічних зв'язків в складних речовинах, були реалізовані у вигляді першої концептуально-пізнавальної системи «Склад - властивість» /7/. Методологія Н.С.Курнакова використовується сьогодні в 4-х, 5-ти і навіть в 6-ти компонентних діаграмах стану при розробці композиційних в'язучих, бетонів і сухих будівельних сумішей спеціального призначення /8/.

Другою концептуальною системою фізико-хімічного аналізу в структурному напрямі стала система «склад-структура-властивість» /7/. Еволюціонує поняття про структуру як про ієрархічно складний об'єкт пізнання, включаючи колоїдний або нанорівень /9/.

Третя система «склад-структура-властивість-процес» розвивається в кінетичному напрямі, поширюючись на реакційну здатність, активований стан, селективність дії компонентів (реагентів) і тому подібне. Цей логічний ланцюг дозволяє розглядати структуру як один із основних факторів, що визначає якісні показники готового продукту (рис. 1).

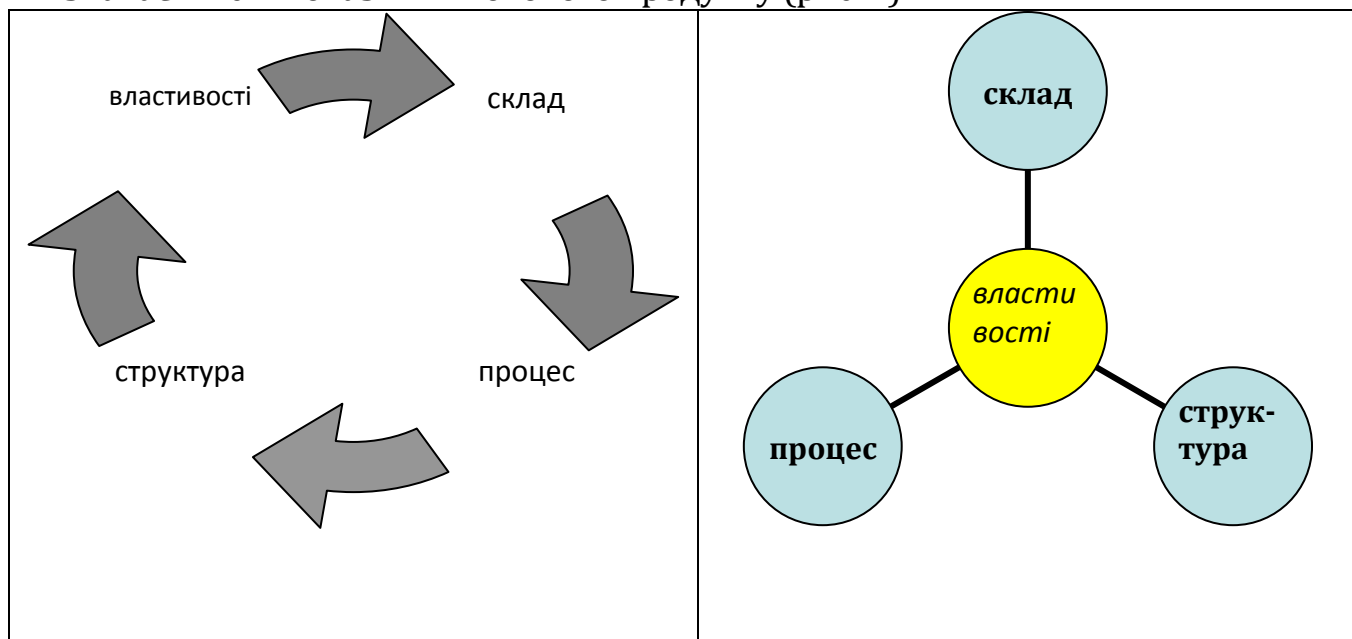


Рис.1 Фактори, які визначають властивості будівельних матеріалів

Прогнозування експлуатаційних характеристик композиційних матеріалів можна здійснювати з урахуванням властивостей вихідних компонентів, особливостей побудови (характеру структури) та технології отримання їх.

Мета технології – набуття заданих властивостей з мінімальними витратами.

Під **властивостями** матеріалу можна розуміти комплекс показників, що характеризують його здатність виконувати функціональне призначення в спорудах. Властивості матеріалів виявляються через взаємовплив та взаємозв'язок з оточуючим середовищем та іншими функціональними об'єктами.

Властивості виражаються числовими (кількісними) показниками,

шляхом їхнього контролю (іспиту, дослідження) за встановленою методикою.

Властивості матеріалів визначаються: складом (речовинним), агрегатним станом (тверде, рідке, газоподібне, плазмове, особливо щільне), структурою (будовою), технологією виробництва.

Розрізняють фізичні, хімічні і фізико-хімічні властивості тіл, речовин, матеріалів. Фізичним тілам, системам притаманні **фізичні властивості**, а хімічним речовинам, системам - хімічні. Здатність речовини приймати участь в тих або інших хімічних реакціях характеризує її **хімічні властивості**. Кожній речовині притаманний набір специфічних властивостей - об'єктивних характеристик, які визначають індивідуальність конкретної речовини і тим самим дозволяють відрізнити її від інших речовин. До числа характерних **фізичних і фізико-хімічних властивостей** відносять: розчинність, густину, температури плавлення і кипіння, теплоту утворення, теплоємність, теплопровідність, коефіцієнт теплового розширення, в'язкість, твердість, параметри кристалічної структури та ін.

Склад будівельних матеріалів може визначатися на рівні хімічних елементів, оксидів, мінералів з урахуванням твердої, рідкої і газоподібної фази, співвідношенням по масі або об'єму інгредієнтів. Наприклад, **склад** це якісна або кількісна характеристика в'язучих і бетонів, типових композиційних матеріалів, який у свою чергу розділяється на речовий, фазовий і дисперсний (гранулометричний). Один з варіантів класифікації за рівневою ознакою приведений на рис. 1.

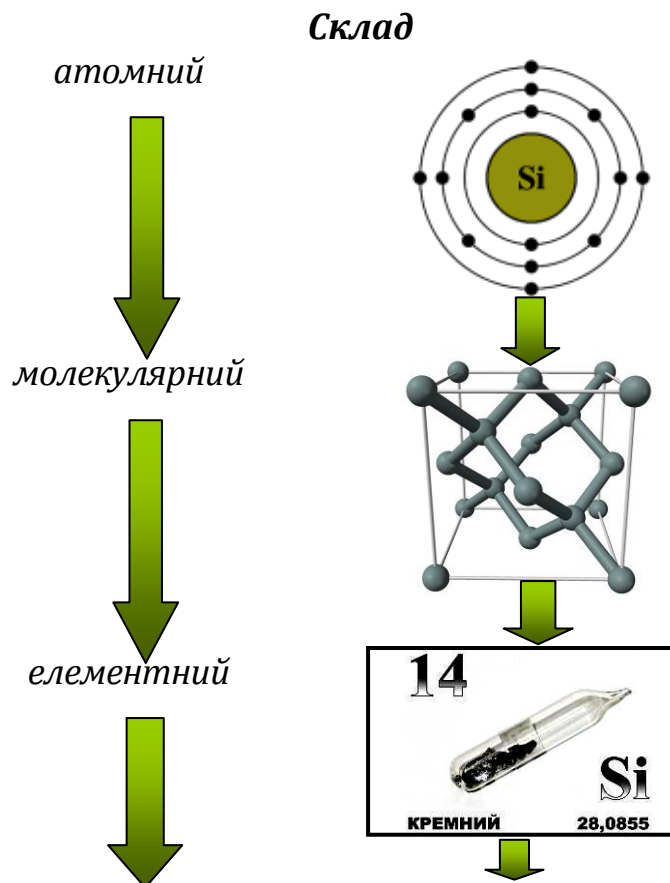




Рис. 1. Класифікація складів

Склад будівельних матеріалів може визначатися на рівні хімічних елементів, оксидів, мінералів з врахуванням твердої, рідкої і газоподібної фази, співвідношенням по масі або об'єму інгредієнтів. Наприклад, сировинним матеріалом, що найбільш вживається, є глина - гірська порода осадового походження, представлена декількома мінералами. До їх числа відноситься каолінит $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Цемент складається з чотирьох основних мінералів: трьохкальцієвого силікату – $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ (C_3S), двохкальцієвого силікату – $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ (C_2S), трьохкальцієвого алюмінату – $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ (C_3A), чотирьохкальцієвого алюмоферриту – $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ (C_4AF) і ряду добавок і домішок (рис. 2). Розрізняють якісний і кількісний показники параметрів.

Склад

атомний	Ca, O, Si, Al, Fe
молекулярний	CaO, SiO ₂ , Al ₂ O ₃ , Fe ₂ O ₃
елементний	Ca, O, Si, Al, Fe
окисний	CaO, SiO ₂ , Al ₂ O ₃ , Fe ₂ O ₃
мінеральний	трьохкальцієвого силікату – $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ (C_3S), двохкальцієвого силікату – $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ (C_2S), трьохкальцієвого алюмінату – $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ (C_3A), чотирьохкальцієвого алюмоферриту – $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ (C_4AF)
композиційний	портландцемент

Рис. 2. Класифікація складу портландцементу.

Варіювання складом та структурою дозволяє отримувати будівельні композиційні матеріали спеціального призначення, в тому числі конструкційні,

теплоізоляційні, гідроізоляційні, акустичні (звукопоглинальні та звукоізоляційні), опоряджувальні.

Структура або будова матеріалу характеризує взаємне розташування і взаємозв'язок складових частин і елементів, починаючи від ядер, атомів, молекул, закінчуючи асоціатами і конгломератами. Кількісно структура матеріалу визначається її рівнем: надмолекулярним, молекулярним, мікро- і макроскопічним.

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

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

При аналізі структур будівельних матеріалів з урахуванням масштабного фактора їх умовно поділяють на мікро-, мезо- та макроструктури.

Мікроструктура характеризується такими складовими як новоутворення різних хімічного та мінералогічного складів, дефекти (пори), залишки вихідної в'язучої речовини та вода (або рідка фаза), що частково заповнює пори.

Найважливішими технологічними факторами, що впливають на формування мікроструктури, є хіміко-мінералогічний склад цементу та тонкість його подрібнення, водоцементне відношення (В/Ц), умови тверднення.

Мезо- та макроструктури заведено розглядати як конгломератні структури. Наприклад, для бетону, як типового прикладу композиційного матеріалу, в разі визначення мезоструктури матрицею є цементний камінь, а в разі визначення макроструктури - цементно-піщаний розчин.

Наведений поділ структур композиційних матеріалів за розмірним показником виправдовується тим, що механізми формування та властивості мікро- і макроструктур принципово відрізняються між собою. Крім того, вищезазначені рівні можна розглядати самотійно, і в цьому випадку вивчення складної багатокомпонентної системи полягає у дослідженні окремих двокомпонентних структур.

Надійність будівельних композиційних матеріалів обумовлюється як правильним вибором вихідних компонентів, так і раціональною технологією виготовлення, що забезпечує не тільки зберігання властивостей компонентів, а й виникнення нових властивостей (обумовлених дією синергетичного ефекту). Різноманітність матеріалів, з яких виготовлені матриці та наповнювачі, та схем армування відкриває можливості спрямовано регулювати структурою матеріалу, надавати йому потрібних експлуатаційних та спеціальних властивостей.

Четверту складову системи - **процесом** називають послідовність зміни якого-небудь виробу, речовини, явища або властивості по певних закономірностях для досягнення поставлених результатів. Процеси виробництва будівельних матеріалів і виробів можна розділити на технологічних (подрібнення, дроблення, формування, ущільнення, термічна

обробка і ін.) і елементних (теплові, масообмінні, хімічні, механічні, гідромеханічні і ін.). Класифікація процесів наведена у схемі, рис. 3.

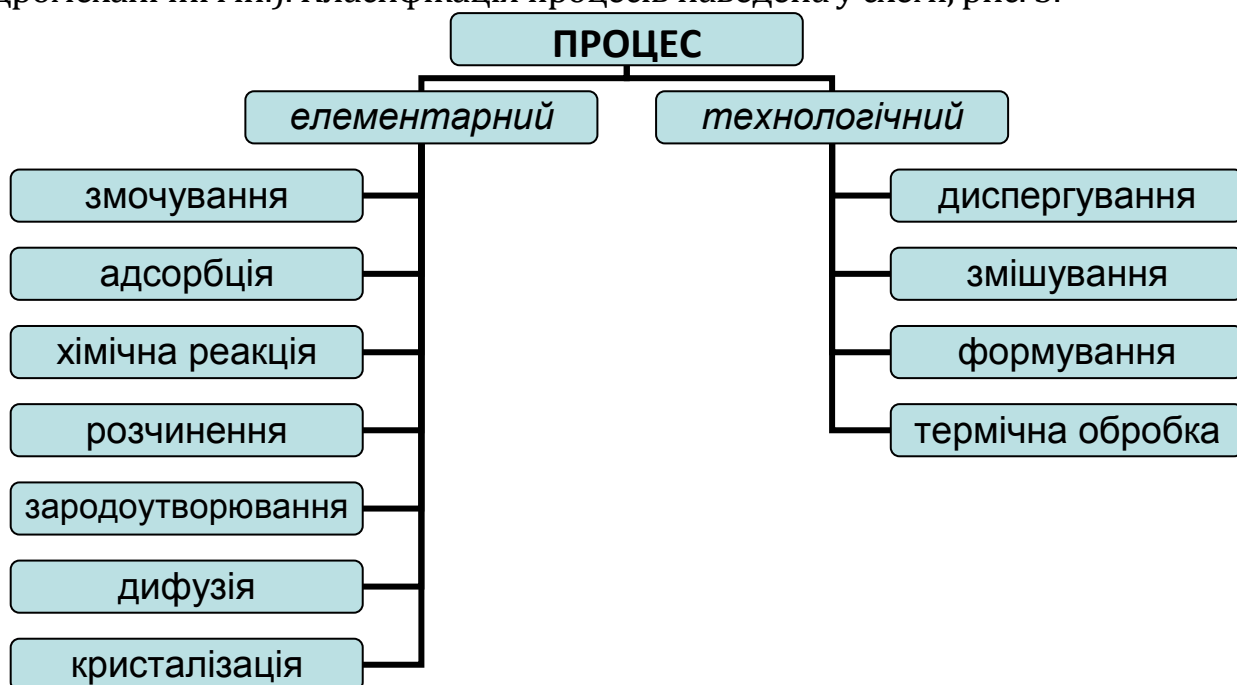


Рис. 3. Класифікація процесів

Процеси взаємодії складаються з **елементарних** актів – змочування, адсорбції, гідратації, зародоутворення, хімічних реакцій, кристалізації. Всі ці елементарні акти пов'язані з перетворенням одних видів енергії в ін. і супроводжуються поглинанням або виділенням тепла. Вони відносяться до *самочинних процесів*, які обумовлені запасом вільної внутрішньої енергії, виникає та розвивається без зовнішнього впливу. Інформація про значення теплових ефектів, швидкості і інтенсивності їх протікання важлива для вивчення властивостей, процесів. При вивченні будівельних матеріалів фіксуються характерні ендо- та екзотермічні перетворення (табл.1). Дослідження теплових ефектів і процесів – основа фундаментальних законів збереження енергії і термодинаміки.

Таблиця 1. - Теплові ефекти елементарних процесів

Процес, реакція	Тип процесу	
	Екзотермічний	Ендотермічний
Адсорбція	+	
Змочування	+	
Хімічна реакція	+	
Розчинення		-
Кристалізація	+	
Карбонізація	+	
Дегідратація		-
Випаровування		-

Змочування – явище взаємодії рідкій і твердій поверхні, що полягає в розтіканні рідини по поверхні або утворення краплі з тупим кутом змочування, а також просочення твердих тіл. **Змочування** – спостерігається на межах 3 фаз: твердою, рідкою, газоподібною або двох незмішуваних рідин виявляється у вигляді меніска, розтіканні рідини, просочення пористих тіл, порошків. Обумовлено міжмолекулярною взаємодією, розчиненням, хемосорбцією, дифузією. Пов'язано із значенням поверхневого натягнення.

Адсорбція – процес поглинання речовини (адсорбата) з об'єму фаз на поверхню розділу адсорбентом. Розрізняють *фізичну адсорбцію* – в результаті прояву дисперсних сил і сил електростатичного характеру, і *хімічну адсорбцію* – реакції адсорбенту і адсорбата.

Хімічна реакція - це перетворення речовин, при якому молекули одних речовин руйнуються і на їхньому місці утворюються молекули інших речовин з іншим атомним складом. Усі хімічні реакції зображують хімічними рівняннями.

Розчинення – процес утворення розчину. Це процес взаємодії речовин з переходом їх у йонну або колоїдну форми та утворенням гомогенних систем, нових сполук.

Зародоутворювання – процес утворення зародків нової фази при фазових переходах. Швидкість подальшого зростання таких зародків визначається дифузією.

Дифузія – розповсюдження, розтікання, мимовільне взаємне проникнення, зіткнення речовин унаслідок теплового руху частинок в безперервному зменшенні концентрації речовини при рівномірному розподілі.

Кристалізація – процес утворення і зростання кристалів з розплаву, розчину газової фази, а також з речовини в аморфному або кристалічному стані, що грає важливу роль в мінералоутворенні.

Діспергування– тонке подрібнення твердих тіл і рідин в різних середовищах з утворенням дисперсної системи.

Змішування - процес обробки суміші з компонентів.

Формування – процес надання виробу певної форми.

Термічна обробка - технологічний процес, сутність якого полягає у зміні структури бетону при нагріванні, витримці та охолодженні, згідно зі спеціальним режимом, і тим самим, у зміні властивостей останнього.

Укрупнене розглядаються основні технологічні і елементарні процеси, що лежать в основі забезпечення заданих властивостей бетону. Термін «Елементарні процеси» відповідає найбільш глибокому рівню знань бетоноведення. Всі технологічні методи і прийоми регулювання і управління тверднення і структуроутворення цементів і бетонів значною мірою засновані на інформації про протікання елементарних процесів. Проте, відомі складнощі їх виділення в настільки гетерогенних системах, як цементний камінь і бетон, не приводять до результативних рішень.

4. ДІАГРАМИ СТАНУ - ПОЧАТОК ФІЗИКО-ХІМІЧНОГО АНАЛІЗУ

Побудова діаграм "склад - властивості" є основним методом фізико - хімічного аналізу взаємодії речовин з метою вибору раціональних технологічних параметрів отримання матеріалів. *Системою* називають частину матеріального простору, заповнену речовиною або компонентом. Простір, з якого виділена система, - це *зовнішня середа*.

Системи, усередині яких відсутня поверхня розділу, є *гомогенними* на відміну від *гетерогенних*, таких, що мають одну або декілька поверхонь розділу.

Основою отримання і використання будівельних матеріалів є гетерогенні системи, дослідження яких робиться із залученням хімічної термодинаміки, правила фаз і фізико-хімічного аналізу.

Індивідуальні речовини, з яких складаються системи, називають **компонентами**. Число компонентів в системі може бути рівне або менше числа складових частин. Наприклад, в системі, утвореній з води і солі, число компонентів дорівнює числу складових частин.

Система, утворена вуглекислим кальцієм, - CaCO_3 , оксидом кальцію - CaO і вуглекислим газом - CO_2 , складається з трьох основних частин, але тільки дві вважаються компонентами. Якщо система складена з CaO і CO_2 , де CaCO_3 є результатом їх взаємодії. Можлива система з CaCO_3 і CaO , тоді CO_2 утворюється в результаті дисоціації CaCO_3 . Таким чином, очевидно, що число компонентів в системі може бути рівне або менше числа основних частин.

У разі, коли в системі хімічні реакції не можуть відбуватися, те число компонентів дорівнює числу складових частин. Якщо ж хімічні реакції можуть відбуватися, то число компонентів дорівнює числу складових частин, зменшеному на число незалежних хімічних реакцій.

По числу компонентів системи розділяють на однокомпонентні, двокомпонентні(подвійні або бінарні), трикомпонентні(потрійні) і так далі

Сукупність гомогенних частин системи, що володіють однакові мі властивостями, називають **фазою**.

Слід ознайомитися з термодинамічними параметрами, якими характеризується стан систем : температурою, тиском, концентрацією і об'ємом компонентів.

Стан системи, що не змінюється в часі незалежно від протікання зовнішнього по відношенню до системи процесу, називають *термодинамічною рівновагою*. Температура і тиск однакові в усіх точках рівноважної системи, а число і склад фаз не проявляють видимих змін.

Правило фаз. Основний закон гетерогенних урівноважень виражає залежність між числом незалежних параметрів системи, що визначають її стан, числом мір свобода (варіантністю) і числом фаз.

Під **ступенем свободи** слід розуміти незалежні параметри стану термодинамічно рівноважної системи, які можуть набувати довільних значень в деякому певному інтервалі без зміни кількості фаз.

Число ступенів свободи для будь-якої системи, що знаходиться в рівновазі, визначається правилом фаз, згідно з яким сума числа ступенів свободи F і числа фаз P дорівнює числу компонентів, збільшеному на два :

$$F + P = K + 2$$

Для силікатних систем, що не містять газоподібної фази

$$F + P = K + 1$$

Рівноважні системи можна представити у вигляді діаграм графічних зображень зв'язків між параметрами стану системи. Як правило, діаграма стану виражає залежність між температурою T і тиском P для однокомпонентних систем; температурою, тиском і складом для двох-, трьох- і багатокомпонентних систем.

Приклад фізичної системи - рівноважна система, яку утворює лід, рідка вода і пара (рис. 4). Така система складається із одного компонента - води, яка може існувати в трьох фазах; твердій (область ВОС), рідкій (АОС) і газоподібній (АОВ). При цьому число фаз, які можуть існувати в рівновазі залежить від температури і тиску.

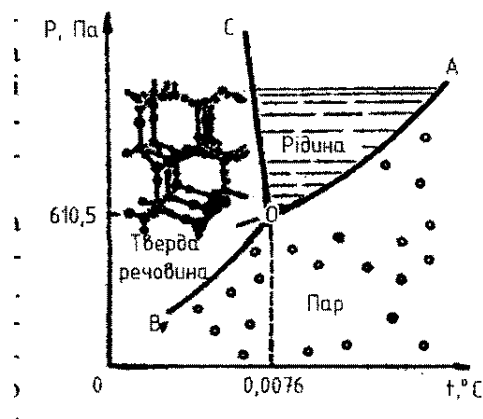


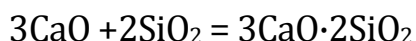
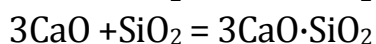
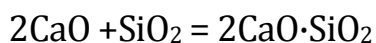
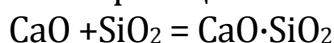
Рис 4. Діаграма стану води: OB – крива сублімації, OC – крива плавлення, OA — крива тиску пари

Приклад хімічної системи - система, що складається з карбонату кальцію, яка при відповідній температурі дисоціює на оксид кальцію і двооксид вуглецю:



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

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



Загальне число складових системи 6 (CaO , SiO_2 , $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$, $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$,

$3\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2$, $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$), число реакцій 4. Число компонентів $K = 6 - 4 = 2$ (CaO і SiO_2).

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

М.С. Курнаковим розроблені основні положення фізико-хімічного аналізу, встановлені закономірності будови діаграм «склад-властивість», розвинений геометричний метод вивчення різних систем на базі знаходження співвідношень між хімічним складом і вимірюваними експериментально властивостями систем. Фундаментом методу служать принципи:

- безперервності - криві діаграм не мають розривів;
- відповідності - кожній фазі системи на діаграмі відповідає певний геометричний образ комплексу властивостей.

Принцип відповідності в даному випадку має на увазі взаємозв'язок геометричних образів і фазових перетворень системи, що особливо важливо при значному числі компонентів.

У 1913 р. Микола Семенович уперше ввів поняття «Фізико-хімічний аналіз». У 1925 р. видано «Введення у фізико-хімічний аналіз» /2/, що стало найважливішим етапом розвитку теорії і практики неорганічної хімії, в т.ч. мінеральних солей, силікатних та ін. матеріалів на основі фізичних методів дослідження. У 1907 р. розроблений перший термоелектричний прилад для термічного аналізу - «пірометр Курнакова» /3/. Сьогодні термічний аналіз - неодмінна частина матеріалознавчих розробок.

Величезний вплив М.С. Курнакова на бетоноведення зробили діаграми стану одно- і багатокомпонентних систем: SiO_2 , CaO-SiO_2 , $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ та ін.

Діаграма, що зв'язує температуру, тиск і склад, називається діаграмою стану. Точка, яка знаходиться всередині діаграми стану, називається фігуративною точкою. У загальному випадку діаграма стану буде тривимірною.

4.1. Діаграма стану однокомпонентних систем.

Наявність у ряду речовин декількох поліморфних модифікацій помітно ускладнює рівноважні діаграми. *Поліморфізм* - це здатність речовини змінювати будову. Наявність у ряду речовин декількох поліморфних модифікацій помітно ускладнює кристалічної структури (кристалізуватися в різних модифікаціях) при зміні зовнішніх термодинамічних умов. У різних поліморфних модифікаціях існують вуглець, кремній, фосфор, залізо і інші елементи. Фізичні властивості різних модифікацій однієї і тієї ж речовини можуть значно відрізнятися. Поліморфних модифікацій у кожної конкретної речовини може бути дві, три і більше. Наприклад, у SiO_2 - 10 модифікацій. Різні модифікації прийнято означати грецькими буквами α , β , γ і так далі, причому перші букви, як правило, відносяться до модифікацій, стійких при найбільш високих температурах.

Кремнезем у вільному виді і у вигляді різноманітних з'єднань завжди міститься в керамічних масах. Як відомо, при нагріванні кремнезем зазнає ряд поліморфних перетворень, що відіграють важливу роль у формуванні

структури керамічних виробів, яка обумовлює їх міцністі і інші характеристики. Нижче приведена діаграма перетворень кремнезему по Феннеру (рис. 5):

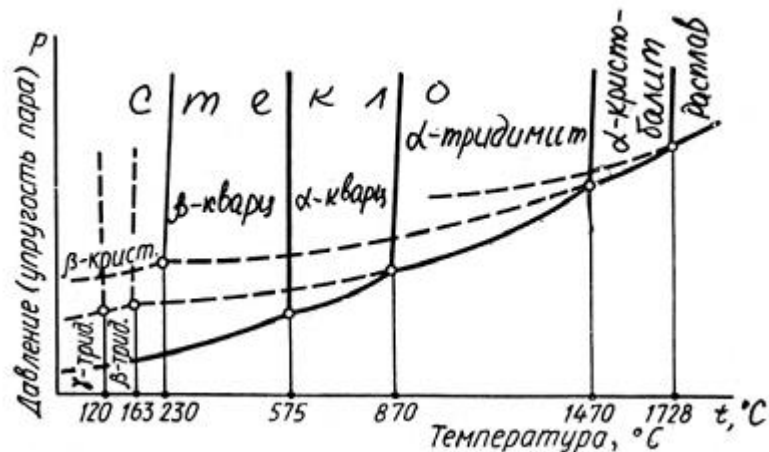


Рис. 5 Діаграма стану однокомпонентної системи SiO₂

Швидкість фазових перетворень для різних модифікацій діоксиду кремнію різна. Перетворення між головними модифікаціям кремнезему, пов'язані з глибокою перебудовою кристалічної решітки, протікають повільно (впродовж доби і тижнів). Для прискорення таких переходів вводять добавки мінералізаторів - плавні, сприяючих перекристалізації початкової форми кремнезему в нову.

Особливий інтерес у технології силікатів представляє вивчення взаємодії мінералізаторів і діоксиду кремнію, оскільки реакції взаємодії кремнезему з оксидом кальцію і іншими оксидами протікають дуже повільно і для їх прискорення потрібно значніше підвищення температури.

Особливості перетворення кремнезему

Кремнезем у вільному вигляді і у вигляді всіляких з'єднань завжди міститься в керамічних масах. Як відомо, при нагріванні кремнезем зазнає ряд поліморфних перетворень, що грають важливу роль у формуванні структури керамічних виробів, яка обумовлює їх міцність і інші характеристики. У зв'язку з цим необхідно розглянути характер перетворень, що відбуваються при нагріванні чистого кремнезему. Нижче приведена діаграма перетворень кремнезему по Феннеру(рис. 6):

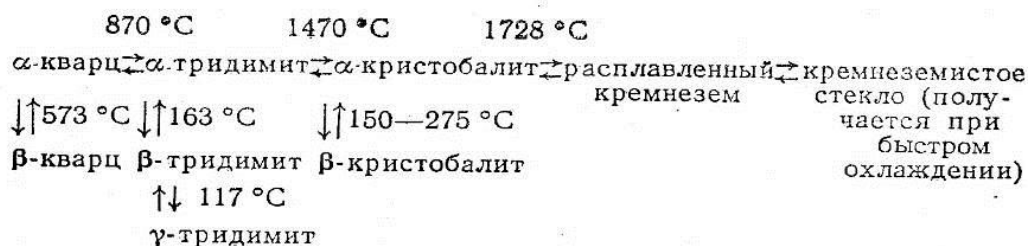


Рис. 6 Діаграма перетворень кремнезему по Феннеру

β- кварц широко поширений в природі і природі і детально вивчений. Властивості інших модифікацій кварцу, а також міжгрупові перетворення кварц ↔ тридиміт ↔ кристобаліт, кварц ↔ кристобаліт і низькотемпературні перетворення усередині структурних груп (кварцу, тридиміту і кристобаліту) описані в інших

роботах. Рядом досліджень встановлено, що практично перетворення кремнезему не відбуваються за схемою Феннера. Першим рівнем перетворення кварцу завжди є не тридиміт, а кристобаліт. Що утворився в стабільній області тридиміту кристобаліт відрізняється від β - кристобаліту відсутністю оптичної анізотропії. Він був названий Беянкиним «метакристобалітом». Залежно від температури утворення метакристобаліт може бути у внешнебесструктурной формі при температурі 1000-1250°C і лускате формі при температурі 1250-1450°C. Швидкість утворення кристобаліту як проміжний фази значно більше, чим швидкість подальшого перетворення метастабільного кристобаліту в тридиміт. Мікроскопічні дослідження показали, що перетворення кварцу на кристобаліт йде з поверхні зерен, а в крупних зерен (2 – 3 мм) також по тріщинах, що утворюються при термічній обробці, причому фронт утворення нової фази кристобаліту точно копіює форму кварцевого зерна.

У літературі є різні дані про температуру перетворення α – кварцу в кристобаліт. Вказується, що інтенсивне перетворення кварцу на кристобаліт починається при температурі 1000°C і тривалих витримках, воно посилюється при 1250-1450°C. У роботі приведені відомості про те, що температура перетворення кварцу в кристобаліт лежить між 1050-1100°C. α – кварц перетворюється на кристобаліт в інтервалі температур 1050-1100°C. Рівноважна температура перетворення кварцу в кристобаліт 1025 $\pm$ 25 °C. Температура перетворення залежить також від вихідного кремнезему, вона дуже низька (до 900°C) в кремнекислоті і вища (до 1200°C) в гірського кришталя. У глинах завжди в тій або іншій кількості міститься кварц, а в деяких різновидах глин – аморфний кремнезем. Крім того, при випаленні глин в результаті мулітізації глинистих мінералів утворюється аморфний кремнезем.

4.2. Діаграма стану подвійної системи.

Діаграми стану подвійних систем будують в просторі, зв'язуючи три змінні: температуру, тиск і концентрацію одного з компонентів. Якщо одну зі змінних прийняти постійною, то діаграма стану може бути побудована на площині. В цьому випадку для її зображення одним з незалежних параметрів є температура(вісь ординат), а другим(вісь абсцис) - зміст одного з компонентів в змішаних середовищах(рідина, твердий розчин).

Концентрація виражається в масових, рідше - молекулярних або атомних відсотках. Один кінець осі абсцис відповідає 100 % одного компонента: інший - 100 % другого компонента, тоді проміжні точки осі виражають будь-які співвідношення компонентою.

Система $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ відіграє важливу роль для визначення фазового складу цементу, доломітових і інших вогнетривів. Діаграма включає багато мінералів; ранкніт ($3\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2$), ларніт(β - $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$), псевдоволластоніт(α - $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$), волластоніт(β - $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$) та ін. Загальний вигляд діаграми представлений на рис. 7.

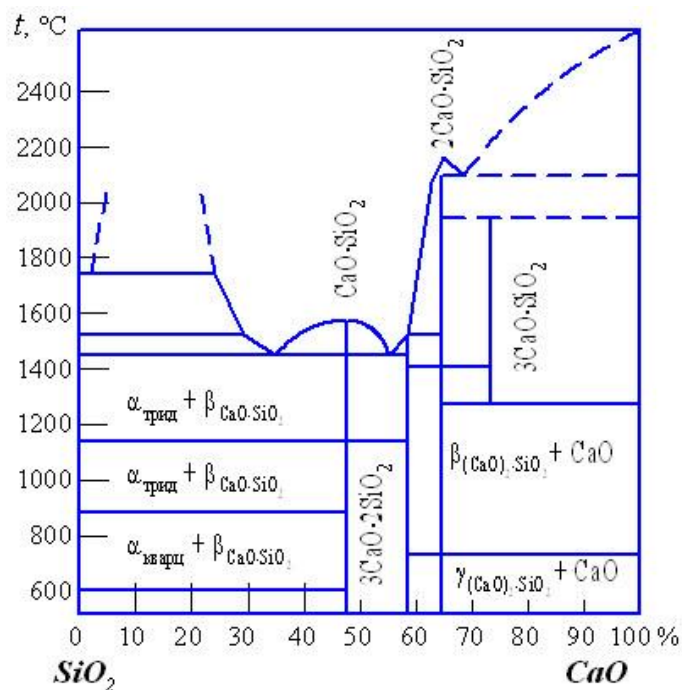


Рис. 7. Діаграма стану двокомпонентної системи $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$

Значення системи $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ визначається тим, що з'єднання, що існують в ній, є важливою складовою частиною багато технічних продуктів - цементів, доломітових і інших вогнетривів, деяких видів кераміки, шлаків чорної металургії і так далі. Зокрема, $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ у вигляді мінералу аліта є головним мінералом портландцементу (алітом є твердий розчин в $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ невеликої кількості домішкових оксидів, перш за все Al_2O_3 і MgO), до складу портландцементу входить також β -форма $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ у вигляді мінералу беліта і так далі.

При вивченні двокомпонентних систем далеко не завжди вимагається досліджувати усю повну діаграму стану. Як правило, досліджуються тільки процеси кристалізації і плавлення або процеси конденсації і випару при постійному тиску.

4.3. Діаграма стану потрійної системи.

Система $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ була уперше детально досліджена Г. Ранкиным і Ф. Райтом. До аналізу діаграми Г.Ранкина /1/ звертаються при розробці звичайних і спеціальних цементів, бетонів з мінеральними добавками та ін. Діаграма підтверджує справедливості принципів безперервності і відповідності у відношенні до великого класу в'язучих речовин, кераміки та ін. будівельних матеріалів. На рис. 8 представлений трикутник складів цієї системи, на якому виділені області, що відповідають вживанню в техніці складам різних технічних продуктів.

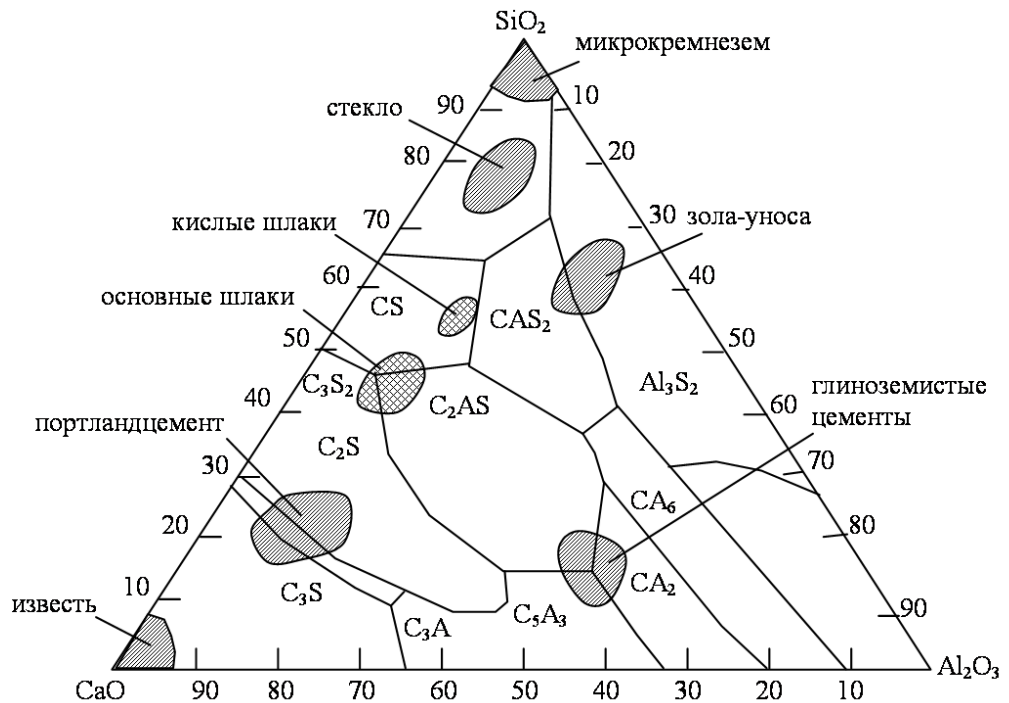


Рис. 8. Диаграмма стану системи $\text{CaO} - \text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ (Г.Ранкин).

Система $\text{CaO} - \text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ грає важливу роль в технології здобуття портландцементу, глиноземистого цементу, дінасових, шамотних і високоглиноземистих вогнетривів, скла, тонкої кераміки, у вивченні процесів утворення і властивостей кислих і основних доменних шлаків і ін. На рис. 8 представлений трикутник складів цієї системи, на якому виділені області, відповідні вживаням в техніці складам різних технічних продуктів.

Литература

1. Соловьев Ю.И. Николай Семенович Курнаков. – М.: Наука, 1986. – 272с.
2. Курнаков Н.С. Введение в физико-химический анализ. – Л. – М.: Изд. АН СССР, 1940. – 561 с.
3. Берг Л.Г., Цуринов Г.Г. Пирометр Н.С. Курнакова. Л. – М.: Изд. АН СССР, 1942. – 64 с.
4. Мchedlov-Петросян О.П. Химия неорганических строительных материалов. М.: Стройиздат, 1988. – 304 с.
5. Горшков В.С., Тимашев В.В., Савельев В.Г. Методы физико-химического анализа вяжущих веществ. – М.: Высш. шк., 1981. – 335с.
6. Бабушкин В.И., Матвеев Г.М., Мchedlov-Петросян О.П. Термодинамика силикатов. М.: Госстройиздат, 1962. – 265 с.
7. Кузнецов В.И. Общая химия. – М.: Высш. шк., 1989. – 288 с.
8. Бережной А.С. Многокомпонентные щелочные оксидные системы. – К.: Наук. думка, 1983. – 192 с.
9. Добротин Р.Б. Состав–структура–процесс. – Л.: Наука, 1984. – 78с.
10. Дельмон Б. Кинетика гетерогенных реакций. – М.: Мир, 1972. – 554 с.
11. Эткин В.А. Термокинетика.: Тольятти, 1999. – 216 с.
12. Бенсон С. Термохимическая кинетика. – М.: Мир, 1971. – 308 с.
13. Эйтель В. Термохимия силикатов. – М.: Промстройиздат, 1957. – 149 с.
14. Ушеров-Маршак А.В. Калориметрия цемента и бетона. – Х.: Факт, 2002. – 184с.

5. ТЕРМІЧНІ МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ МАТЕРІАЛІВ

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

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

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

Більшість фізичних і хімічних процесів можуть протікати як в прямому, так і у зворотному напрямі (*оборотні*), інші протікають тільки в *одному напрямі*.

До перших відносяться процеси: плавлення-кристалізація, кипіння-конденсація, поліморфні перетворення, утворення і розпад складних з'єднань. До других відносяться реакції взаємодії, що приводять до утворення кристалічних речовин, монотропні перетворення; реакції переходу з малостійких, метастабільних становищ в стійкіші, стабільніші, розпад твердих розчинів, перехід з аморфного стану в кристалічний.

В залежності від властивості матеріалу, яку досліджують використовують той чи інший термографічний метод дослідження (табл.1):

Таблиця 1.

Вид аналізу	Властивість матеріалу
Термічний аналіз (ТА)	ентальпія (тепловміст)
Термогравіметричний аналіз (ТГ)	маса
Диференціальний термічний аналіз (ДТА)	перша похідна від різниці температур
Диференціальний термогравіметричний аналіз (ДТГ)	перша похідна від зміни маси
Диференціально-скануюча калориметрія (ДСК)	теплота

Ці найбільш поширені методи термографії можуть бути використані одночасно або кожний окремо, а також в поєднанні з іншими фізико-хімічними методами досліджень.

Досліджуваний зразок піддається поступовому нагріванню або охолодженню з безперервною реєстрацією температури. У разі виникнення в речовині того або іншого перетворення, відразу змінюється швидкість його нагрівання або охолодження за рахунок поглинання (екзоефект) або виділення (ендофект) тепла. Зміни швидкості нагріву (охолодження), що реєструються тим або іншим способом, дозволяють:

- а) визначати залежність температур фазових перетворень від складу;
- б) знаходити в механічних сумішах наявність тих або інших речовин по характерним для них температурам фазових перетворень.

Ці методи засновані на різних принципах. *Перший* заснований на залежності температур фазових перетворень від складу сплаву або композиційного матеріалу, *другий* - на залежності температур більшості фазових перетворень від кількості і якості компонентів, що входять в механічну суміш.

Теплові ефекти необоротних процесів виявляються тільки на кривих нагрівання. Це відноситься до речовин або систем, що знаходяться в метастабільному стані.

5.1. Диференціальний термічний аналіз (ДТА)

Для більш чіткого (виразного) і точного фіксування температурних перетворень використовують диференціально-термічний метод аналізу (ДТА). Цей метод запропонував та розробив академік Н.С. Курнаков. Аналіз використовується для вивчення фазових перетворень мінералів. На рис. 9 представлена схема установки – дериватографа, де основними вузлами є утримувачі зразків 1, термопари 2, нагрівальні печі 3, терморегулятори 4, реєструючі прилади 5.

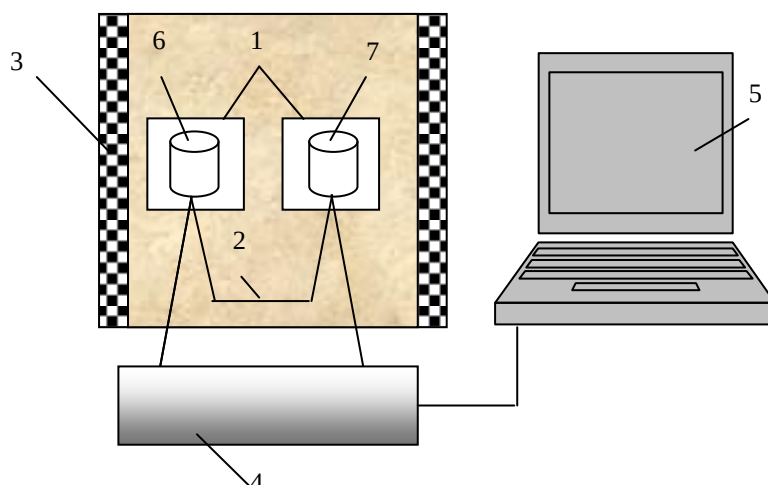


Рис.9 Схема установки для ДТА:

1 – утримувачі зразків; 2 - термопара; 3- нагрівальна піч; 4 - терморегулятор; 5 –прилад, який реєструє показання установки для ДТА; 6 - еталон; 7 - досліджуваний зразок.

Утримувачі зразків - блоки і тиглі - виготовляють, з матеріалів, визначуваних виглядом досліджуваних речовин. Для виготовлення блоків і тиглів використовують глинозем, кварц, цирконій, берилій, графіть, нікель, платину, срібло, мідь, бронзу, неіржавіючу сталь. При дослідженні в'язучих речовин застосовують блоки з неіржавіючої сталі, керамічні і кварцові, а тиглі зроблені з платини, кварцу і кераміки.

Печі, вживані в ДТА, виготовляють по одній схемі: металевий кожух з ізоляцією, усередині якого знаходиться нагрівальний елемент. Залежно від необхідної температури для термоаналізу нагрівальні елементи можуть бути виготовлені з ніхрому - до 1330°C, платини - до 1400°C, глобару - до 1500°C,

родію - до 1800°C, вольфраму - до 2800°C.

Якщо термічний аналіз проводять при негативних температурах, то як агент, що охолоджує, використовують рідкий азот, що пропускається по змійовику, укладеному в блоці.

Як *терморегулятори* використовуються автоматичні ползункові реостати, автотрансформатори і потенціал-регулятори. Застосовується програмне регулювання нагріву печей за допомогою керованої термопари, поміщеної в нагрівальний простір.

Для реєстрації результатів термоаналізу в даний час розроблений принцип цифрової реєстрації і машинної обробки експериментальних даних, для чого результати аналізу вводяться в комп'ютер.

У методі ДТА істотну роль грають термопари, від якості яких залежить точність вимірювань. Курнаковим, а також Робертс-Остеном була запропонована диференціальна термопара. Диференціальний запис дозволяє отримувати на термограмах виразні відхилення кривої при різниці температур між досліджуваною речовиною і пічним простором або іншою речовиною, обчислюваною десятими або навіть сотими долями градуса.

Термопара – це контактний термометр, принцип дії якого засновано на вимірюванні термоелектрорушійна сила (ТЕРС) і відповідний їй термострум.

Термопара виготовляється з двох різнорідних дротів, два кінці яких спаяні один з одним (гарячий спай), а два інші кінці (холодний спай) - з мідними провідниками, що приєднуються до відповідного вимірювального приладу (рис. 10, а). При нагріванні гарячого спаю термопари в ній виникає ТЕРС, чим більше її величина, тим чутливіша термопара.

Результуюча ТЕРС в замкнутому ланцюзі є сумою всіх ЕРС і залежить як від температури спаїв різних провідників, так і від природи останніх. Якщо підтримувати холодні спаї термопари при незмінній і однаковій температурі (частіше всього при 0 °C), то в ланцюзі, що складається з термопари, мідних провідників і вимірювального приладу (ВП), показання приладу будуть обумовлені тільки температурою гарячого спаю термопари.

Диференціальна термопара складається з двох однакових простих термопар, однорідні кінці яких сполучені між собою (рис. 10, б). Таким чином, диференціальна термопара має два гарячі спаї, один з яких поміщається в еталон, а інший - в досліджуваний зразок. При нагріванні гарячих спаїв такої термопари, термоелектричні сили, що виникають в них, будуть спрямовані один назустріч одному і за відсутності в зразку фазових перетворень (температура еталону і зразка однакові) взаємно компенсуватимуться. Тобто при нагріванні зразок і еталон не випробовують ніяких перетворень і до того ж володітимуть однакою теплоємністю і теплопровідністю, то диференціальний запис на термограмі вийде у вигляді прямої лінії, паралельної осі часу (нульова лінія). Якщо в зразку протікають перетворення, пов'язані з поглинанням або виділенням тепла, то вимірювальний прилад (ВП) показуватиме різницю температур гарячих спаїв термопари; при цьому холодні спаї повинні міститися при постійній температурі (T₀).

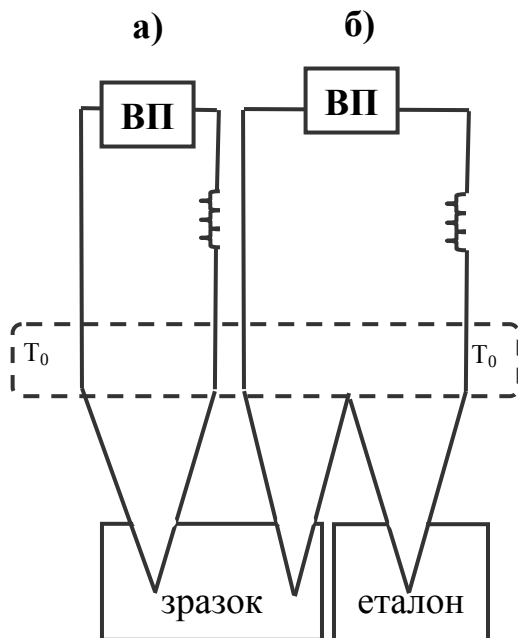


Рис. 10 Схема простої (а) і диференціальної (б) термопар

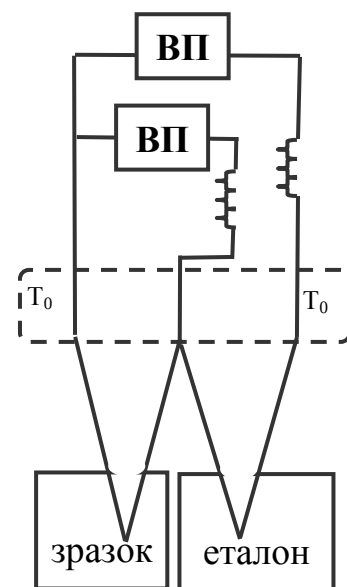


Рис. 11 Схема комбінованої термопар

Комбінована термопара відрізняється від диференціальної тим, що в ній одна з термопар використовується також для виміру температури зразка. (рис. 11). Така термопара одночасно вимірює і температуру зразка, і різницю температур зразка і еталону.

Сутність дії дериватографа полягає в тому, що у піч нагріву поміщають тигель з еталонною речовиною, яка в досліджуваному інтервалі температур не має ніяких ефектів та зразок, який досліджується. Процеси, що протікають в речовині і супроводжуються поглинанням або виділенням тепла, визначаються і фіксуються завдяки різкій зміні швидкості нагріву. Якщо при нагріві або охолодженні речовин не відбувається ніяких перетворень, які супроводжувалися б тепловими ефектами, то на термограмі виходить плавна лінія 3 (рис. 12). Коли ж у досліджуваному зразку відбуваються будь-які перетворення, в цей час (період) його температура може бути вищою або нижчою, ніж еталонної речовини в залежності від екзо- чи ендотермічного ефекту, що у ньому проходить. У термограмах прийнято, що при ендотермічних ефектах крива ДТА відхиляється від нульової лінії донизу, а при екзотермічних ефектах – догори (рис. 12). Величина відхилення кривої ДТА від нульової лінії є якісним та кількісним показником фізичного чи хімічного перетворення.

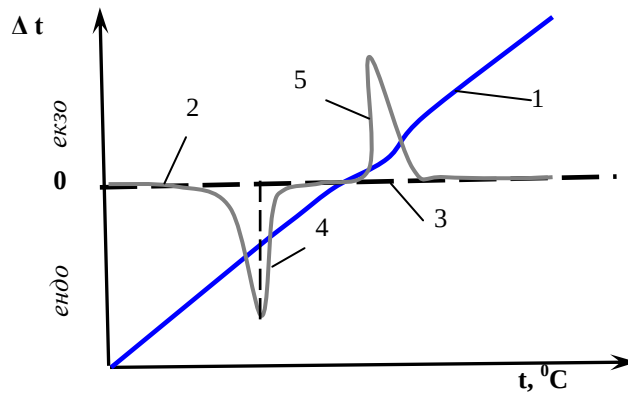


Рис. 12 Термограма:

1 - крива нагрівання; 2 - диференціальна крива; 3 - нульова лінія;
4 - ендотермічний ефект; 5 - екзотермічний ефект

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

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

Положення термічного ефекту на термограмі визначається температурними межами протікання відповідних реакцій початку a , максимуму b і кінця c . Форма піків залежить в основному від двох факторів: швидкості нагрівання печі і відповідно зразка (при повільному нагріванні піки отримуються широкими та округлими, а при швидкому навпаки - вузькими та гострими) і кількості досліджуваного зразка (якщо його мало, то піки мають більш загострену форму). Як правило, температуру ефекту встановлюють по екстремальній точці b - мінімум або максимум піка та початку процесу в точці a (рис. 13).

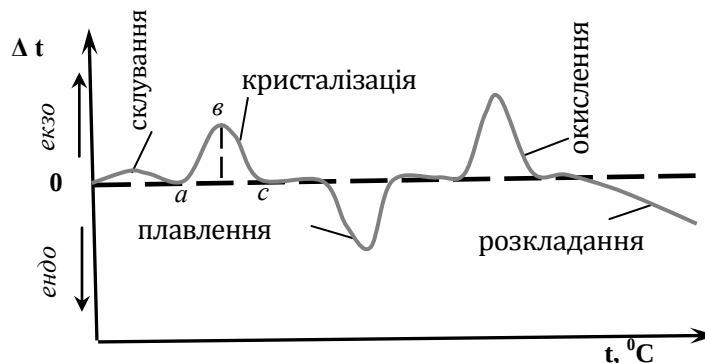


Рис. 13 Схематична крива ДТА полімеру

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

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

Сучасні прилади для термографічного аналізу дають можливість одночасно автоматично записувати всі чотири криві ТА, ДТА, ТГ і ДТГ в області температур від -190°C до $+3000^{\circ}\text{C}$ з швидкістю нагріву від 0,1 до $300^{\circ}\text{C}/\text{хв.}$, а їх вигляд приведено на рис. 14.

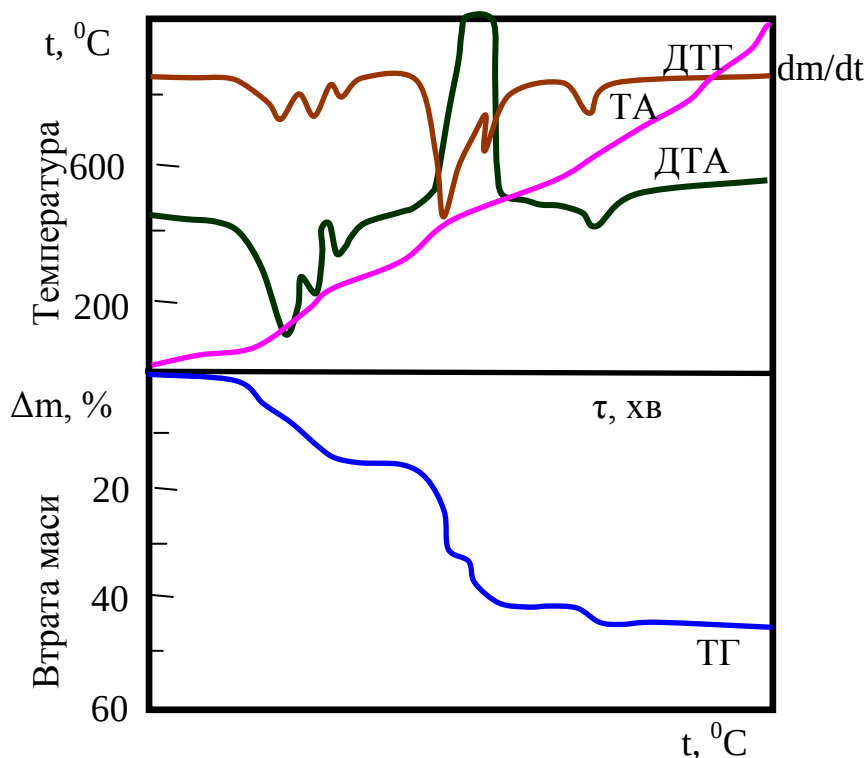


Рис. 14. Вигляд термограми з записом ТА, ДТА, ТГ і ДТГ

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

5.2. Приклади використання диференційно-термічного аналізу

І. Мінерали глин та глини.

Глинисті породи складаються з мінералів та домішок, які утворюють глину. Зміни, які проходять при випалі каолініту - $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, а також при взаємодії мінералів з продуктами розпаду, показані на рис. 15.

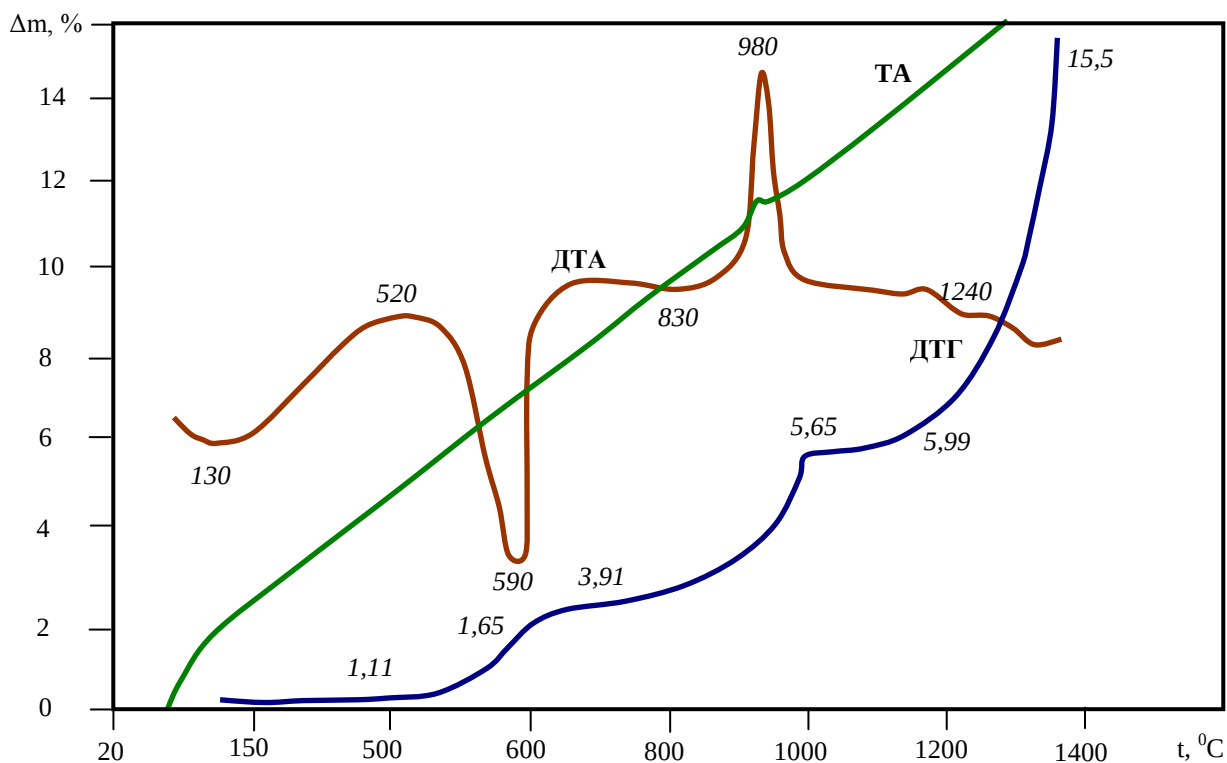


Рис. 15. Комплексна термограма каолину

Розшифрування термограми: перший ендоефект з'являється при температурі 130 °С. Це обумовлене випарюванням адсорбційно пов'язаної води. Другий ефект (560 - 590 °С) відповідає втраті хімічно пов'язаної води. У результаті дегідратації каолиниту утворюється метакаолинит $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$, який розпадається у інтервалі 550 - 830 °С на первинні окиси Al_2O_3 и SiO_2 , а у інтервалі 920 - 980 °С утворюється новий мінерал - муллит $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ зміст якого зростає з підвищенням температури. Цей мінерал надає вихідним матеріалам, що випалюються необхідні якості.

II. Гіпс.

За допомогою термічного аналізу можна з достовірною точністю визначити природу и число фаз у суміші мінералів, сировинних будівельних матеріалів. Наприклад, для природного гіпсу $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (рис. 16) фіксуються наступні ефекти: 90 - 100 °С - обезводнювання двуводного гіпсу до полуводного $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$; 173 - 180 °С - обезводнення полуводного гіпсу до ангідриту - 310 - 320 °С.

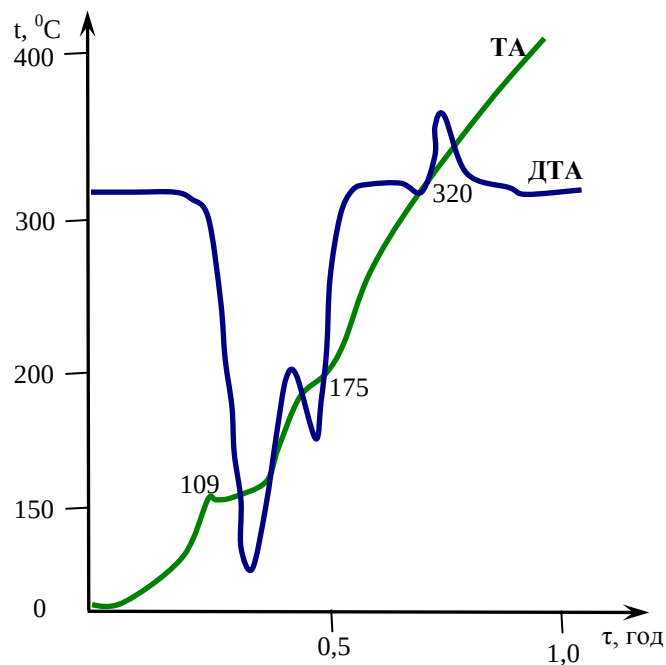


Рис. 16. Комплексная термограмма гипса.

III. Монтмориллонітові мінерали.

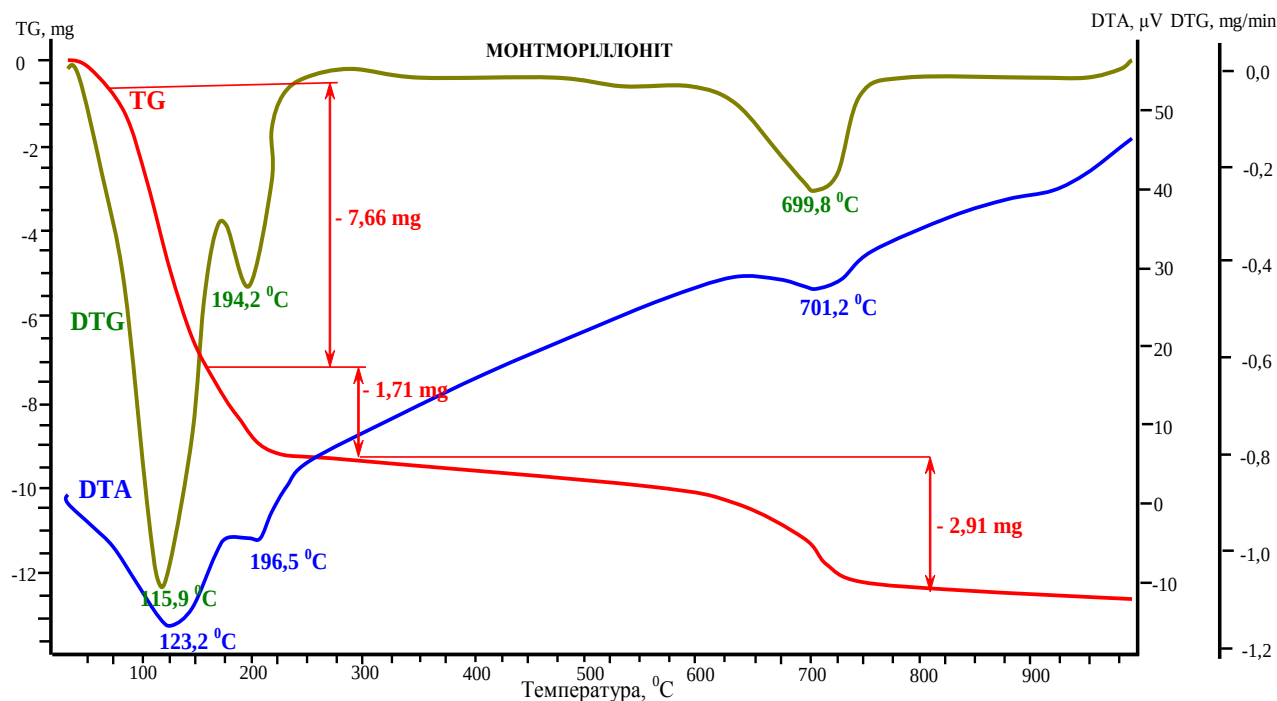


Рис. 17. Комплексная термограмма монтмориллонита.

Хімічний склад. Непостійний; значною мірою залежить від змінного вмісту води. Приблизний склад: окисел магнію (MgO) 4-9%, окисел алюмінію (Al_2O_3) 11-22%, окисел заліза (Fe_2O_3) 5% і більше, вода (H_2O) 12-24%; крім того, в мінералі присутній окисел калія (K_2O), окисел натрію (Na_2O) і окисел кальцію (CaO) (до 3,5%). Хімічна формула $m\{\text{Mg}_3[\text{Si}_4\text{O}_{10}] \cdot [\text{OH}]_2\} \cdot p\{(\text{Al}, \text{Fe})_2[\text{Si}_4\text{O}_{10}] \cdot [\text{OH}]_2\} \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Серед мінералів тих, що

належать до групи монтморіллоніта, відомо багато різновидів. Деякі дослідники застосовують для позначення всієї групи мінералів, що мають структуру монтморіллоніта і що відповідають по складу його загальній формулі, термін «монтморіллоноїд». Цей термін згодом використовували також інші дослідники. Найбільш важливі представники цієї групи - монтморіллоніт, бейделіт і нонтроніт.

Дані диференціально-термічного аналізу відображають характер взаємодії, молекул води з глинистим мінералом (рис. 17). На кривих ДТА спостерігаються три ендоефекта: перший чіткий і глибокий перегин кривої з'являється за рахунок видалення адсорбційної води, другий дуже розтягнутий неінтенсивний ендоефект викликаний поступовою втратою ОН-груп мінералу, при температурі 701 °С починається руйнування кристалічної решітки мінералу.

Література

1. Курнаков Н.С. Введение в физико-химический анализ. – Л. – М.: Изд. АН СССР, 1940. – 561 с.
2. Мчедлов-Петросян О.П. Химия неорганических строительных материалов. М.: Стройиздат, 1988. – 304 с.
3. Горшков В.С., Тимашев В.В., Савельев В.Г. Методы физико-химического анализа вяжущих веществ. – М.: Высш. шк., 1981. – 335с.
4. Бабушкин В.И., Матвеев Г.М., Мчедлов-Петросян О.П. Термодинамика силикатов. М.: Госстройиздат, 1962. – 265 с.
5. Кузнецов В.И. Общая химия. – М.: Высш. шк., 1989. – 288 с.
6. Бенсон С. Термохимическая кинетика. – М.: Мир, 1971. – 308 с.
7. Эйтель В. Термохимия силикатов. – М.: Промстройиздат, 1957. – 149 с.
8. Ушеров-Маршак А.В. Калориметрия цемента и бетона. – Х.: Факт, 2002. – 184с.

6. КАЛОРИМЕТРИЧНІ МЕТОДИ

Калориметрія - експериментальний метод одержання термохімічних і термокінетичних даних, який включає сукупність способів вимірювання теплових ефектів, що супроводжуються взаємодією у хімічних системах. Калориметричні методи (рис. 18) основані на вимірюванні теплового ефекту характерного при твердінні в'язучих, розчинів і бетонів. Методи використовують для вивчення механізму і особливостей твердіння матеріалів на основі в'язучих речовин, їх структури з метою підвищення ефективності їх використання, впливу температурного фактору, хімічних добавок, прогнозування екзотермії і регулювання тріщиноутворення масивного бетону.

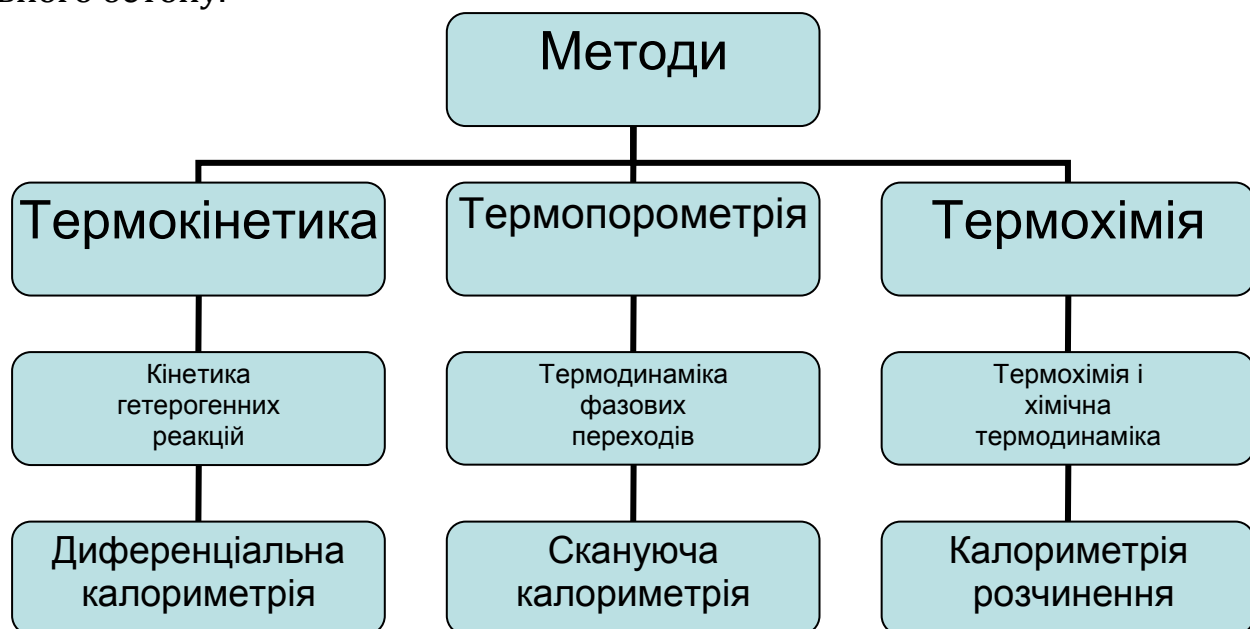


Рис. 18. Комплекс калориметричних методів

Термокінетика – розділ фізичної хімії, який вивчає швидкість і повноту хімічних реакцій, фізико- і колоїдно-хімічних процесів шляхом аналізу параметрів теплових ефектів. Термокінетичний аналіз (ТКА) і його апарат, що базується на методі диференціальної ізотермічної калориметрії, – засоби пізнання перетворень в складних системах, типовими представниками яких є тверднучі в'язучі речовини.

Термопорометрія цементного каменя - розділ фізичної хімії, який вивчає можливість кількісної оцінки параметрів порової структури капілярно-пористих матеріалів, наприклад цементного каменя, на основі термодинамічного аналізу процесу кристалізації порової рідини при заморожуванні. В основі цього методу залежність температури її кристалізації від розмірів пір на основі рівняння Гіббса-Дюгема для рівноважного фазового переходу. Основний прибор - диференціальна скануюча калориметрія.

Термохімія — розділ хімічної термодинаміки, в задачу котрого входить визначення та вивчення теплових ефектів реакцій, а також встановлення їх

взаємозалежностей з різними фізико-хімічними параметрами. Ще однією із задач термохімії є вимір теплоємностей речовин та встановлення їх теплот фазових переходів.

Види калориметри

Експериментальне тепло гідратації може визначатись або прямим вимірюванням кількості теплоти, яка виділяється при твердінні цементу, або непрямым вимірюванням теплоти гідратації за різницею розчинення вихідного цементу і затверділого цементного каменю у потрібний період часу.

При експериментальному визначенні екзотермії цементу використовуються калориметри наступних типів:

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

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

Діапазон температур в сучасних калориметрів складає 0,1÷3500 К, значення кількості тепла — від 10⁻⁵ до декількох тисяч Дж, точність досягає 10-2%. Тривалість досліджуваних процесів — від часток секунди до десятків діб.

6.1. Термокінетичний аналіз

Термокінетичний аналіз дозволяє за параметрами швидкості і загального тепловиділення оцінити інтенсивність і повноту реакцій гідратації при різних температурах у присутності хімічних добавок. Базується термокінетичний аналіз на калориметрії - сукупності методів і засобів виміру кількостей теплоти і теплових ефектів, супроводжуваних процеси взаємодії у будь-яких системах в т.ч. і в дисперсних в'язких речовинах і бетонах, які тверднуть.

Добре відомо, що гідратація супроводжується тепловими ефектами різних знаків (ендо- і екзо-) і інтенсивності внаслідок протікання елементарних процесів - адсорбції, розчинення, кристалізації новоутворень та ін. Їх реєстрація можлива в ізотермічних або адіабатичних умовах, тобто при обміні теплотою, що виділяється в результаті процесів, що проходять, або реакцій, або без нього.

Наявний в калориметричному центрі комп'ютерний калориметричний комплекс дозволяє вирішувати ряд завдань, що стосуються впливу основних кліматичних і технологічних чинників на процеси тверднення. На рис.19 в схематичному виді зображені основні типи вирішуваних завдань.

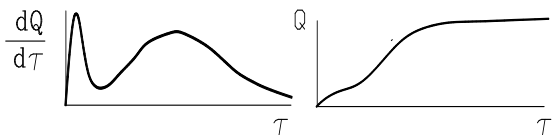
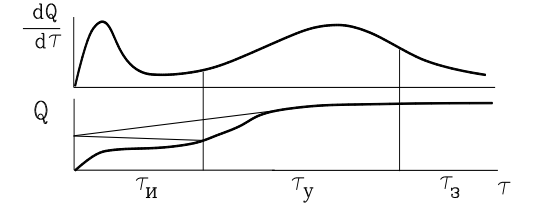
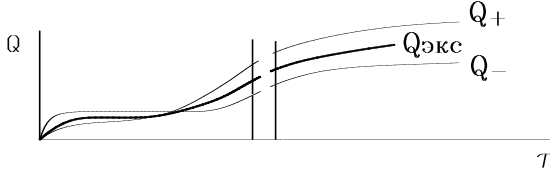
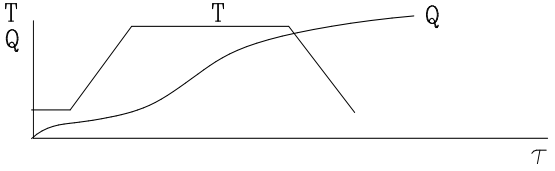
№	Завдання ТКА	Залежності
1	Отримання даних про тепловиділення	
2	Виділення стадій гідратації	
3	Прогноз тепловиділення	
4	Визначення параметрів неізотермічного тепловиділення	

Рис. 19 - Завдання термокінетичного аналізу

Основна термокінетична залежність швидкості тепловиділення від часу $dQ/d\tau = f(\tau)$ виходить при реєстрації сигналу калориметра. Після первинної обробки цієї залежності, усунення погрешностей за заданою програмою будується інтегральна залежність $Q = f(\tau)$, яка свідчить про повноту реакцій гідратації. Це *перше завдання* термокінетичного аналізу.

Друге завдання присвячене виділенню тривалості основних періодів тверднення - індукційного, прискореного і уповільненого для оцінки впливу виду цементів, типів хімічних добавок у бетон на тепловиділення залежності від температури тверднення.

Виділення характерних стадій і періодів реакцій - індукційного, прискореного і уповільненого - по екстремальних точках на концептуальній основі зв'язується з поняттями повільного і швидкого протікання процесів. На термокінетических кривих виділяються три такі точки зміни - від швидкого процесу до повільного і навпаки.

Таким чином на типовій залежності $Q = f(\tau)$ разом з характерними точками τ_{m1} , τ_{m2} , τ_m , які відповідають значенням двох максимумів і мінімуму швидкості тепловиділення, виділяються ще три точки - τ_1 , τ_2 , τ_3 , коли відбувається перехід від швидкого протікання процесу до повільного і навпаки. При цьому кількісно виділяється індукційний період, почало якого τ_1 відповідає зміні швидкого процесу повільним, а кінець τ_2 знову до прискорення. Таким чином, точка τ_2 означає кінець індукційного періоду і початок прискореного, а точка - τ_3 кінець прискореного і початок уповільнення.

Прогноз параметрів тепловиділення - *третє завдання*. У деяких випадках величина тепловиділення Q розраховується за правилом адитивності (підсумовування).

$$Q = a C_3S + b C_2S + c C_3A + d C_4AF$$

де C_3S , C_2S , C_3A і C_4AF відсотковий вміст мінералів; a , b , c і d - коефіцієнти долі їх участі.

Аналіз кінетики гідратації цементів з мінеральними, хімічними добавками свідчить про те, що правило не завжди адекватно оцінює тепловиділення. Необхідно для визначення величини Q притягати методи формального математичного моделювання. Залежності $Q = f(\tau)$, як правило, представлені монотонно зростаючими кривими, що прагнуть до термодинамічно обумовленої межі. Процедура прогнозу пов'язана з оцінкою погрішності результатів. Це здійснено при використанні обмежень. Важлива умова - існування на кривій $Q = f(\tau)$ точки, правіше за яку реагуюча система не зазнає змін і термокінетична залежність потрапляє в інтервалі прогнозу в "коридор" з двох функцій.

Кінетичний аналіз і моделювання процесів тверднення проводяться в ізотермічних і неізотермічних умовах. Необхідність визначення параметрів неізотермічного тепловиділення (*четверте завдання*) пов'язана з тим, що на практиці процеси тверднення протікають в нестационарних (неізотермічних) температурних умовах. При твердненні бетонів у виробках, температура міняється по деякому тепловому режиму, що сильно впливає на гідратацію цементу. Для нестационарних температурних умов залежність $dQ/d\tau = f(\tau)$ видозмінюється. Модель тепловиділення при гідратації цементу в нестационарних температурних умовах використовує дані ізотермічної калориметрії для оцінки впливу тепловиділення в технології виробів.

Використовуються дані про тепловиділення в ізотермічних умовах в необхідному інтервалі температур з кроком від 5 до 20°C. Температурний режим вибирається залежно від поставленого завдання.

Встановлення взаємозв'язку термокінетичних характеристик і міцності - одне з основних завдань термокінетичного аналізу. Дані про кінетику неізотермічного тепловиділення можуть бути описані вираженням

$$Q(\tau) = Q_{\Pi} \left(1 - \exp(-k_Q \cdot \tau)^{n_Q} \right). \quad (2.1)$$

де - $\tau_{\text{инд}}$ тривалість індукційного періоду; Q_{Π} - повне тепловиділення; k_Q і n_Q - кінетичні коефіцієнти, визначувані з використанням методу найменших квадратів.

Аналогічне рівняння використовується для моделювання кінетики наростання міцності бетону :

$$R(\tau) = R_{28} \left(1 - \exp(-k_R \cdot \tau)^{n_R} \right).$$

Параметри $\tau_{\text{инд}}$, R_{28} - визначаються експериментально, коефіцієнти k_R , n_R як і у разі (2.1) - обчислюються методом найменших квадратів.

Якщо неізотермічне тепловиділення при гідратації цементу і наростання міцності бетону визначені для одного температурного режиму тверднення, формальний взаємозв'язок між параметрами їх моделей виражається функціями - $F_k(k_Q) = k_R$ і $F_n(n_Q) = n_R$. У першому наближенні це лінійні залежності і значення міцності бетону для будь-якого температурного режиму в необхідний момент часу можуть бути з деякими допущеннями визначені таким чином.

6.1.1. Ізотермічний диференціальний мікрокалориметр

Ізотермічний диференціальний мікрокалориметр конструкції ХНУБА (рис. 20).

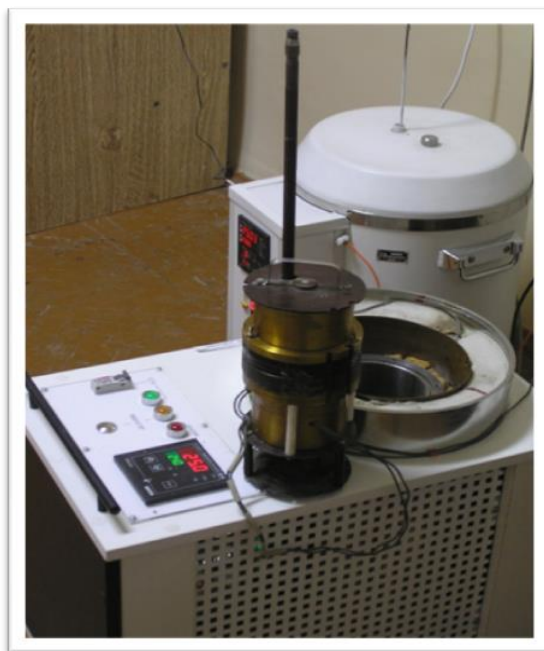
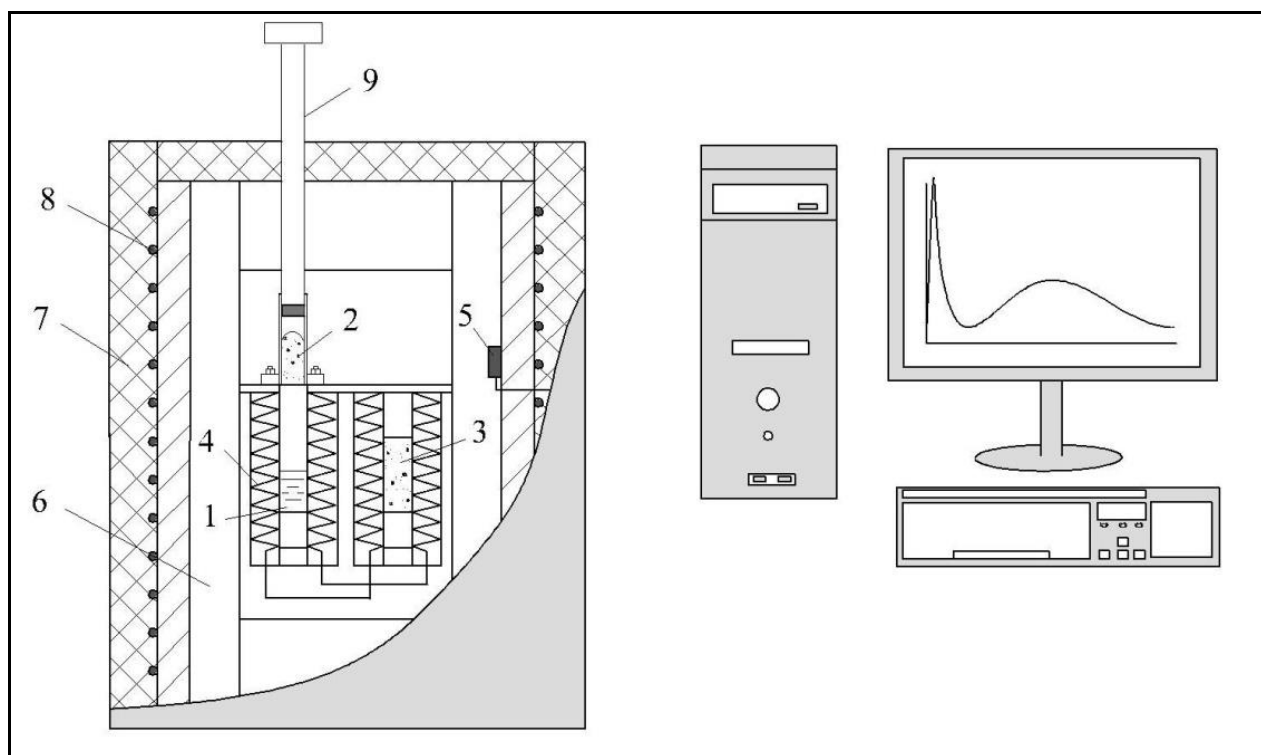


Рис.20. Ізотермічний диференціальний мікрокалориметр

Схема приладу показана на рис. 21. Він складається з термостата 7 і розміщеного в ньому масивного калориметричного блоку 6. Усередині калориметричного блоку розташовані реакційна 1 і еталонна 3 вічка, оточені батареями термопар 4. Реакційне вічко складається з двох ізольованих камер. У першій з них знаходиться вода або розчин хімічної добавки, в другій 2 – цемент. При досягненні в калориметричній системі теплової рівноваги виробляється змішування компонентів за допомогою маніпулятора 9. Теплові ефекти, які супроводжують гідратацію, фіксуються за допомогою програмного забезпечення на комп'ютері.



*Рис.21 – Ізотермічний диференціальний мікрокалориметр
1 – реакційне вічко з рідиною; 2 – вічко з досліджуваною сумішшю;
3 – еталонне вічко; 4 – батареї термопар; 5 – термодатчик;
6 – масивний калориметричний блок; 7 – термостат; 8 – нагрівач; 9 – маніпулятор.*

Калориметр дозволяє з прецизійною точністю фіксувати термокінетичні залежності зміни в часі швидкості тепловиділення $dQ/d\tau = f(\tau)$ – диференціальна залежність і теплоти гідратації цементу $Q=f(\tau)$ – інтегральна залежність. Цього вдається добитися за рахунок великої кількості датчиків, що оточують зразок маленької маси (1-2 г), температура якого залишається постійною протягом досліджу.

На термокінетичних залежностях $dQ/d\tau = f(\tau)$ і $Q=f(\tau)$ виділяють 5 стадій (рис. 22):

I – початковий період – починається при з'єднанні терпкого з водою. Характерна поява значного екзоэффекту в результаті змочування, адсорбції, гідратації поверхневого шару цементних часток і ін.

II – індукційний період з малою швидкістю реакцій і дуже низьким

тепловиділенням до закінчення цього періоду.

III – різкого підвищення швидкості тепловиділення за рахунок інтенсифікації гідратації. У цей період, як правило фіксуються початок і кінець схоплювання, починається набір міцності.

IV – сповільнений. Характеризується зниженням тепловиділення в результаті дифузійного контролю гідратації.

V – монотонно затухаючий, такий, що характеризується низьким значенням тепловиділення.

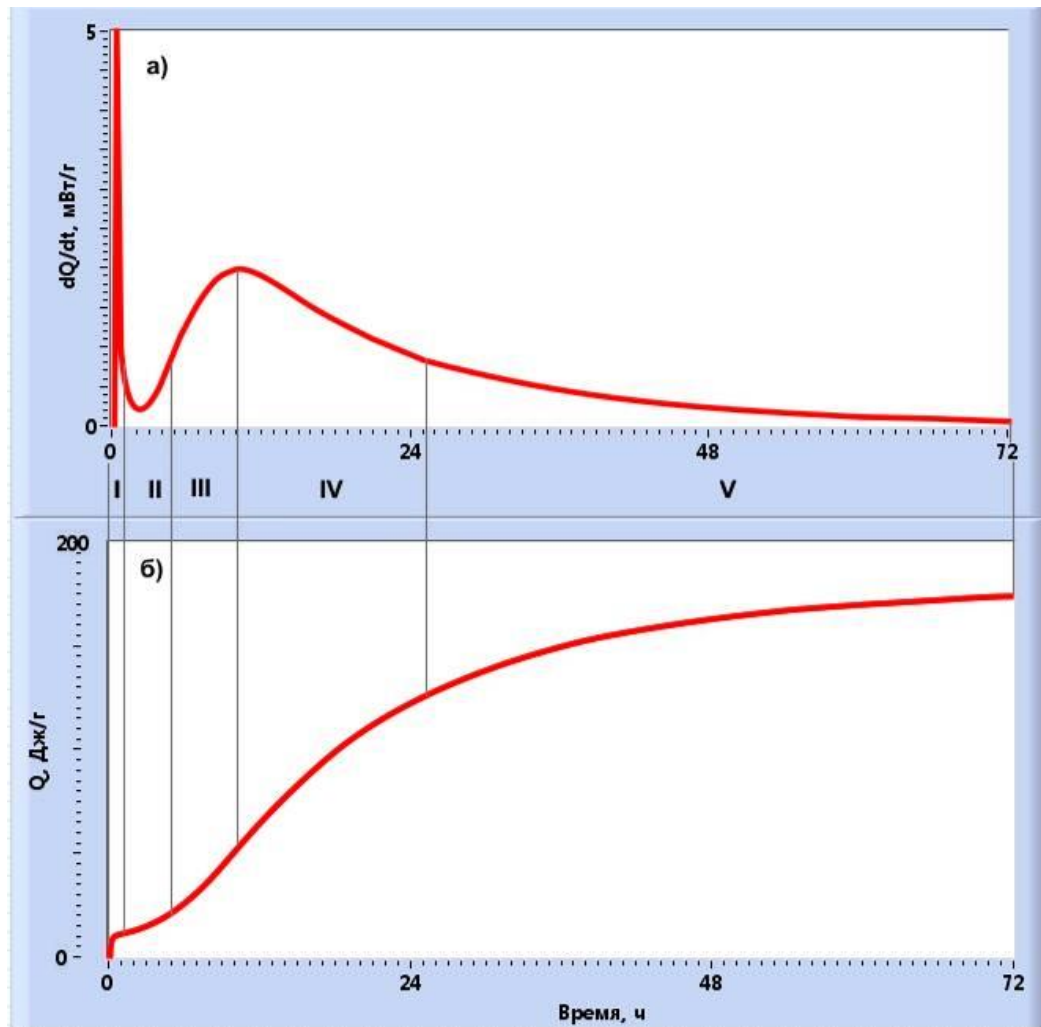


Рис.22. Характерні періоди гідратації I – початковий; II – індукційний; III – прискорений; IV – сповільнений; V – монотонно затухаючий
а) $dQ/d\tau = f(\tau)$; б) $Q=f(\tau)$

Технологічні ефекти дії добавок і термокінетические показники процесів тверднення, таким чином, взаємозв'язані. Типові результати термокінетического аналізу (ТКА) гідратації цементу у присутності прискорювача тверднення (3) і пластифікатора (2) приведені на рис. 23. Абсолютне значення першого екзоэффекта на залежностях «швидкість – час» $dQ/d=f(\tau)$ - Q_1 характеризує реакційну здатність, змочування і адсорбцію порошком терпкого води або розчинів добавок. Другий екзоэффект - Q_2

виявляється після індукційного періоду як результат інтенсифікації реакцій гідратації. Механізм дії прискорювачів, в основному, пов'язаний з швидким утворенням складних гідратів типу етtringита і підвищеним вмістом CSH-фази. Зниження тривалості $\tau_{\text{инд}}$ при цьому, зростання другого екзоэффекта Q_{2a} – пряме підтвердження прискорення тверднення. Суперпластифікатор, навпаки, обумовлює зростання значення першого екзоэффекта Q_{1p} і значне зниження інтенсивності ранньої гідратації по абсолютній величині Q_{2p} і моменту його прояву τ . Ці зміни викликані адсорбцією добавки новоутвореннями переважно гідратів.

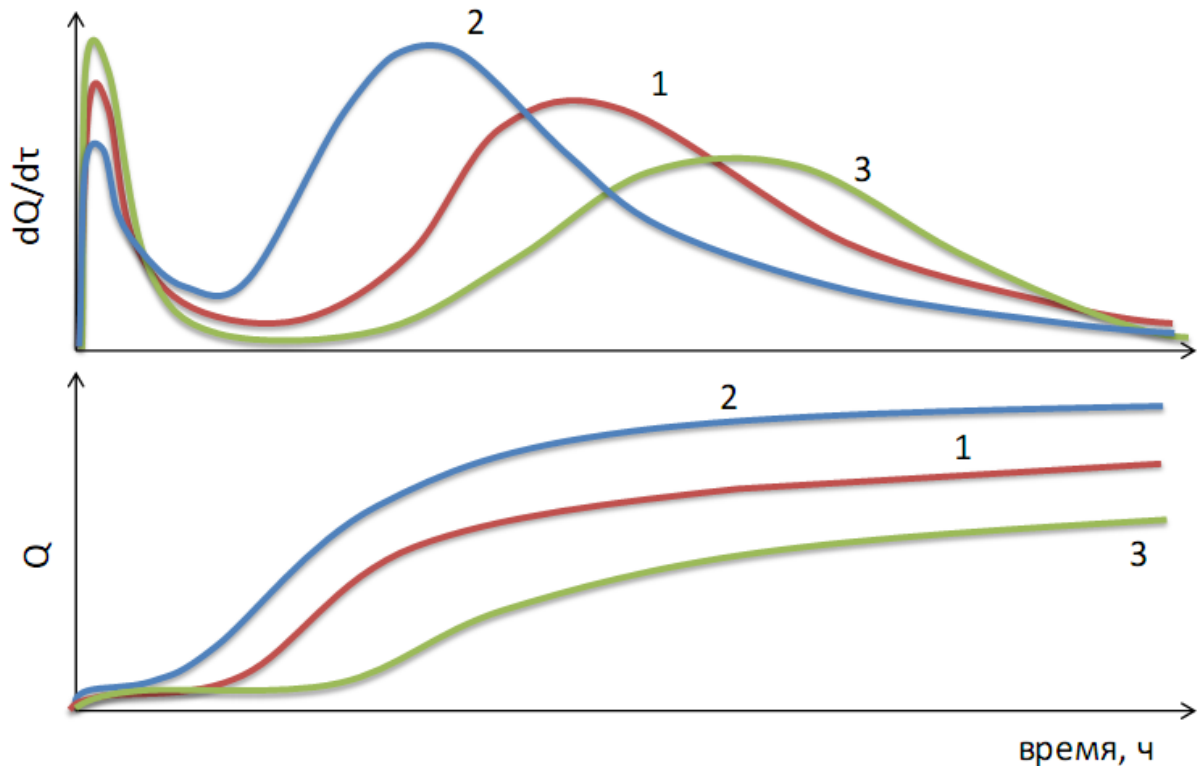


Рис. 23. Тепловиділення цементу у присутності добавок: 1 – без добавки; 2 – з пластифікатором; 3 – з прискорювачем твердіння.

6.1.2 Напівадіабатична калориметрія УСК-1

УСК є калориметром напівадіабатичного (термосного) типу і призначений для виміру температурних залежностей початкових стадій тверднення цементовміщуючих сумішей:

- цементного тесту; - будівельного розчину;
- дрібнозернистого бетону.

Інформація про температурні залежності тверднучих сумішей в основному використовується для:

- аналізу екзотермії тверднення цементов;
- оцінки рецептурних рішень, в т.ч. впливи добавок (хімічних, мінеральних і комплексних);
- контролю однорідності властивостей компонентів і бетонної суміші;
- проведення прогнозних оцінок збереження розчину і бетонних сумішей, темпу набору ранньої міцності, розвитку температурних полів в тверднучому бетоні.

Напівадіабатичний універсальний будівельний калориметр УСК-1 (рис. 24) конструкції ХНУБА має п'ять вимірювальних вічок усередині теплоізолюючого корпусу і можливість підключати до нього ще три зовнішні модулі (для випробування зразків різних розмірів зразків). У напівадіабатичному калориметрі фіксується зміна температури зразка в часі. Його відмінність від ізотермічного мікрокалориметра є можливість випробування розчинів і бетонів, а недоліком – підвищення температури, що впливає на швидкість тепловиділення. Калориметр може використовуватися в заводських будівельних лабораторіях і на будівельних майданчиках.



Рис.24. Напівадіабатичний калориметр УСК-1

Схема приладу показана на рис.25. Вимірник реєстратор, розполагаєми в корпусі 1 вимірює з певною періодичністю температури зразків з досліджуваними складами і зразка із затверділим складом близьким по теплоємності, розташованих в реакційних вічках 2. Реакційні вічка оточені теплоізолюючим матеріалом, малій теплопровідності 4. В результаті на моніторі комп'ютера 6 відображуються температурні залежності $T=f(\tau)$ і $T\tau=f(\tau)$. Залежність $T\tau=f(\tau)$ виходить інтеграцією температурної залежності суміші, яка твердіє, обмеженою температурою еталонного зразка.

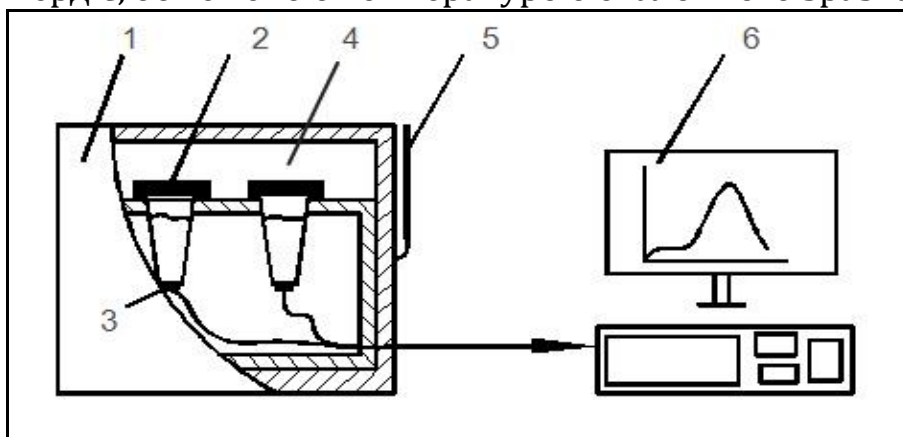


Рис.25– Принципова схема напівадіабатичного калориметра УСК-1
1 – корпус; 2 – реакційне вічко; 3 – датчик температури; 4 – теплоізоляційна система; 5 – датчик температури калориметра; 6 – ПК

Принцип дії калориметра полягає у вимірі і порівнянні температури тверднучих зразків цементів, розчинів або бетонів. Вимір і запис температурних залежностей виробляється в автоматичному режимі через заданий інтервал часу. Для забезпечення безперебійної роботи приладу передбачено резервне живлення від батарей. Обробка результатів здійснюється після зчитування даних з пам'яті приладу на ПК по температурних залежностях $T=f(\tau)$ (рис.26 а) для кожного випробовуваного складу. Площі під температурними залежностями, обмеженими зміною температури базовій лінії опорного зразка, є інтегральною характеристикою, тверднучій суміші (рис. 26 б).

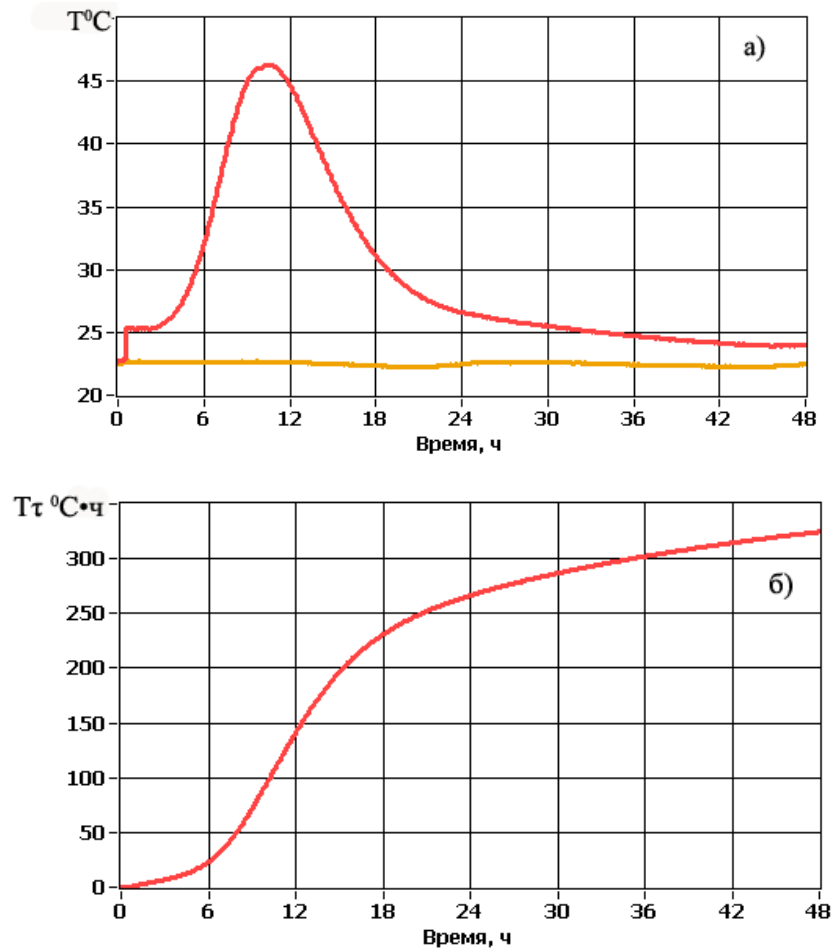


Рис. 26. Загальний вигляд температурних залежностей

а) температурна залежність $T=f(\tau)$;

б) температурно-часовий показник $T\tau=f(\tau)$

Литература

1. Мчедлов-Петросян О.П. Химия неорганических строительных материалов. М.: Стройиздат, 1988. – 304 с.
2. Горшков В.С., Тимашев В.В., Савельев В.Г. Методы физико-химического анализа вяжущих веществ. – М.: Высш. шк., 1981. – 335с.
3. Ушеров-Маршак А.В. Калориметрия цемента и бетона. – Х.: Факт, 2002. – 184с.

6.2 Термохімія

Термохімія — розділ хімічної термодинаміки, в задачу котрого входить визначення та вивчення теплових ефектів реакцій, а також встановлення їх взаємозалежностей з різними фізико-хімічними параметрами. Ще однією із задач термохімії є вимір теплоємностей речовин та встановлення їх теплот фазових переходів.

Основними експериментальними методами термохімії є калориметрія, диференційний термічний аналіз, дериватографія. Сучасна калориметрія здатна з високою мірою достовірності оцінювати теплові ефекти реакцій в широких інтервалах зміни параметрів стану тверднучих систем (температура, тиск) у присутності рідких, твердих і газоподібних реагентів. Інформація про термохімію і кінетику гетерогенних процесів дозволяє виділяти характерні стадії і встановлювати кількісні закономірності гідратації моно- і полімінеральних в'язучих.

Наявний в калориметричному центрі комп'ютерний калориметричний комплекс дозволяє вирішувати ряд завдань, що стосуються впливу основних кліматичних і технологічних чинників на процеси тверднення. На рис. 27 в схематичному виді зображені два типи вирішуваних завдань.

№	Завдання ТХ	Залежності
1	Визначення теплот хімічних реакцій Q_H	
2	Визначення періодів хімічних реакцій	

Рис. 27 - Завдання термохімічного аналізу

6.2.1. Метод розчинення

Для характеристики термохімічних властивостей цементів теплоту гідратації можна визначити методом розчинення. Цей метод базується на законі Гесса, згідно якому виділена або поглинута в даній реакції теплота постійна і не залежить від шляху проведення реакції.

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

В дослідницькій практиці і стандартах ряду країн найбільш широко використовують калориметр розчинення (рис. 28), що являє собою посудину Дюара, через коркову пробку якого вводять термометр Бекмана, мішалку і лійку для висипання цементу.

Посудина Дюара поміщається в контейнер із доброю тепловою ізоляцією. Вся калориметрична система захищена кислототривкою плівкою. Випробовування полягає у підготовці проб негідратованого і гідратованого

цементу, а також калориметричної рідини, визначенні теплоємності калориметра і різниці теплот гідратації.

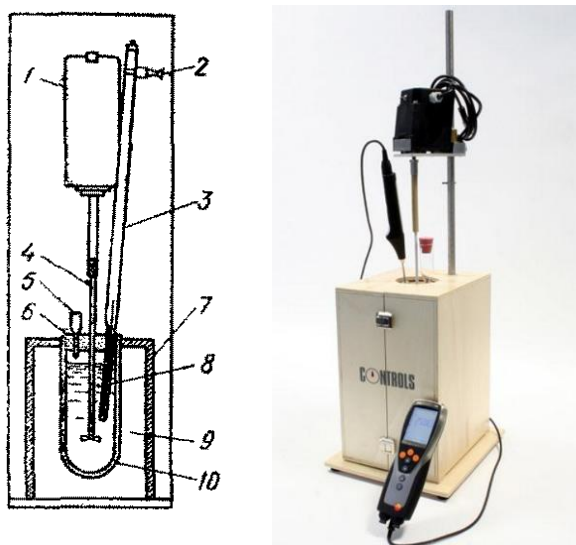


Рис. 28. Звичайний калориметр розчинення

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

6.2.2. Приклад використання

Термохімічна оцінка теплоти гідратації виконувалася методом калориметрії розчинення зразків в суміші азотної і плавикової кислот за допомогою спеціального пристрою для розміщення і приведення в контакт реагентів. Температура – 25°C, Т/Ж=1/140, тривалість експерименту – 30мин. Величина теплоти гідратації H_i визначалася як різниця між теплотами розчинення негідратованого і гідратованого зразків у віці 7 сут.

Внесок екзотермії в тепловий баланс тверднення оцінювався співвідношенням величини екзотермії до витрат тепла на тверднення:

$$\eta = Q_{\text{екз}} / Q_{\text{расх.}}$$

Величини $Q_{\text{екз}}$ розраховані в неізотермічних умовах.

Як показано термодинамічними розрахунками [3], показники основності початкових фаз визначають основність новоутворень і величину теплоти гідратації вяжучих. Зменшення кількості іонів Ca^{2+} і співвідношень CaO/SiO_2 і $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ в групах силікатів і алюмінатів кальцію знижує значення теплових ефектів гідратації. Термодинамічні дані підтверджуються термохімічними результатами (рис.29).

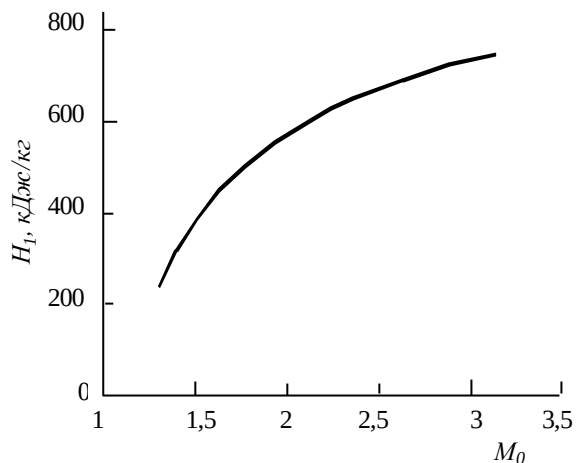


Рис.29 Залежність між модулем основності і теплотою гідратації лужних вяжучих

Висока основність портландцементу обумовлює формування $\text{Ca}(\text{OH})_2$, високо-основних гидросиликатів і гидроалюминатів кальцію на початкових стадіях тверднення /4/. Їх утворення супроводжується значними тепловими ефектами – величина теплоти гідратації досягає 762 кДж/кг. У композиціях з кислими мінеральними добавками – нефеліновим концентратом і туфом зниження основності дисперсної фази при лужному зачинненні сприяє зростанню частки низкоосновних з'єднань і лужних гидроалюмосиликатів у складі продуктів тверднення /5,6/. Теплоти їх освіти нижчі в порівнянні з теплотами утворення високоосновних гідратів. У зв'язку з цим, теплоти гідратації лужних цементів з мінеральними добавками знижуються в порівнянні з теплотою гідратації портландцементу. Їх величини складають 356 і 599 кДж/кг. При твердненні шлакощелочной композиції формуються переважно низкоосновные гидросиликаты і лужні гидроалюмосиликаты /1/. Величина теплоти гідратації незначна - 251 кДж/кг.

Термохімічні дані свідчать про певну взаємозалежність між характеристиками основності вяжучих і теплот їх гідратації, які убувають пропорційно убуванню модуля основності: портландцемент - 762 > щелочные цементы - 356 і 599 > шлакощелочное вяжущее - 251 кДж/кг.

Литература

1. Ушеров-Маршак А.В. Калориметрия цемента и бетона. – Х.: Факт, 2002. – 184с.
2. Кривенко П.В. Механизм и кинетика процессов структурообразования в низкоосновных щелочных вяжущих системах. // Цемент, 1993, №3. – С.27-31.
3. Бабушкин В.И., Матвеев Г.М., Мchedlov-Петросян О.П. Термодинамика силикатов. – М.: Стройиздат, 1986. – 408 с.
4. Мchedlov-Петросян О.П. Химия неорганических строительных материалов. – М.: Стройиздат, 1971. – 132 с.
5. Тарасова Т.В. Щелочные портландцементы на основе полевошпатных горных пород: Авт. дис.. канд. техн. наук: 05.23.05. – К., 1986. – 20 с.
6. Рунова Р.Ф., Фунди Ю.А. Щелочные пуццолановые цементы с химическими добавками. // Цемент. – 1991. - №11-12. – С.24-29.
7. Shi C., Day R. A Calorimetric study of early hydration of alkali-slag cements. // Cement and Concrete Research. – 1995. – Vol.25. - №6. – P.1333-1346.

6.3. Термодинамічний аналіз

Дані про розміри, розподіл по розмірах, об'єм і форму пор дають уявлення про структуру і властивості цементного каменю. Найважливіші властивості цементного каменю і бетону - міцність, усадка-набрякання, модуль пружності, залежать від характеристик порової структури і стану води. Визначати параметри порового простору можна методами фізичного і фізико-хімічного аналізу. У їх основі лежать різного роду дії - тиск (ртутна порометрія), сушка - насичення (метод капілярної адсорбції), водонасичення та ін., на структуру цементного каменю.

Згідно П. А. Ребиндеру, в цементному камені є присутніми декілька видів води, які обумовлені різною мірою взаємодії з поверхнею твердого тіла. Розрізняють хімічно і фізично пов'язану, порову і об'ємну види вологи. Розділення води по формах зв'язку має загальну фізичну основу, пов'язану зі зміною структури і властивостей води в результаті взаємодії з поверхнею твердого тіла.

Хімічно пов'язана вода є частиною новоутворень гідратів.

Фізично пов'язана вода - адсорбована поверхнею твердого тіла рідина, що не бере участі в хімічних реакціях цементу з водою.

Відмінність порової води від об'ємної води обумовлена спотворенням її структури внаслідок взаємодії з поверхнею стінок пір. Як результат - зміна таких її властивостей як щільність, в'язкість, температура кристалізації. Чим менше розміру пор, тим сильніше міняються властивості порової рідини. Між розмірами пор і температурою кристалізації порової води цементного каменю з рівнянь рівноважного стану фаз може бути встановлена характерна залежність.

У загальному вигляді завдання, що вирішуються методом ДСК, можуть бути представлені рис.30. На базі методу скануючої калориметрії розроблений метод термoporометрії цементного каменя, за допомогою якого оцінюється фазовий склад рідкої фази, форми зв'язку води, широкий спектр характеристик порової структури - розмір і форма, розподіл по розмірах пір, обчислюються кінетичні показники гідратації.

Знаючи температуру кристалізації, з цієї залежності можна розрахувати розміри пор. Для визначення температури кристалізації найбільш підходить метод диференціальної скануючої калориметрії (ДСК), який дозволяє реєструвати температуру з точністю до 1⁰C в режимі постійної зміни температури з постійною швидкістю, тобто по суті є експрес-методом.

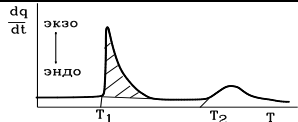
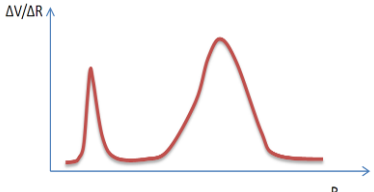
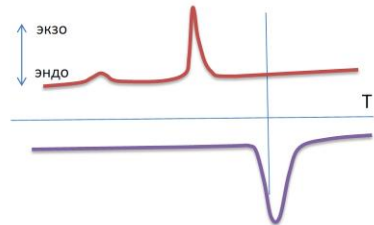
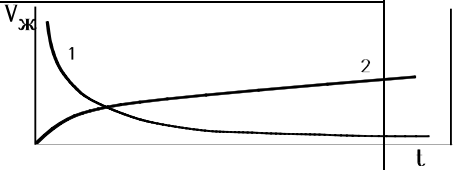
№	Завдання ДСК	Залежності
1	Аналіз фазових переходів води	
2	Визначення параметрів порової структури цементного каменю(термопорометрія) - 1 -розподіл пір по розмірах $\Delta V/\Delta R=f(R)$; 2 – об'єм пор $V=f(R)$	
3	Аналіз льодоутворення $m_0/m=f(T)$	
3	Оцінка кінетичних параметрів тверднення - об'єм вільної води $V_{ж}$ і міра гідратації α 1 – маса води; 2 – міра перетворення	

Рис. 30 - Завдання аналізу структуроутворення в цементному камені

Метод ДСК заснований на зміні температури калориметричної системи з постійною швидкістю при збереженні температури оболонки постійної (рис.31). Нагрівання і охолодження досліджуваного зразка 2 і еталону 3 відбувається так, щоб у будь-який момент часу їх середня температура відповідала програмно заданій температурі.

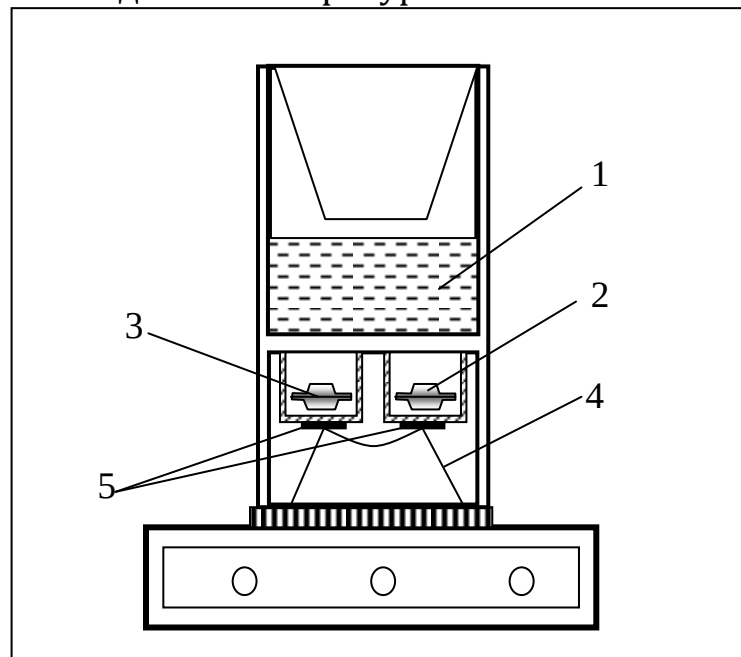


Рис.31 - Принципова схема скануючого калориметра :
1 – оболонка калориметра; 2 - робочий вічок; 3 - еталонний вічок; 4 - нагрівачі вічок; 5,6 - датчики температур вічок і диференціальної

температури, відповідно; 7 - блок терморегулювання

Калориметричні вічки 2,3 мають відносно малу масу - вічко разом з нагрівачем, датчиком температури і зразком важить всього 0,5-3 г. Плоскі тонкостінні алюмінієві чашки для зразків розміщуються у безпосередній близькості від нагрівача, що забезпечує швидкий теплообмін. Калориметрична система складається з двох однакових вічок 2,3, під кожною з яких розташовані нагрівачі 4 і датчики температури 5. Осередки розташовані усередині ізотермічної оболонки 1.

Метод термопорометрії заснований на аналізі залежності температури кристалізації води в порах матеріалу від розмірів пір. Методика проведення експериментів не вимагає попередньої підготовки зразків. Досліджуваний зразок тверднучого цементу масою до 50 мг поміщається в алюмінієву капсулу, яка герметично запечатується на спеціальному пресі. Потім зразок поміщається в робочий осередок калориметра і охолоджується із швидкістю 0,5 - 1,0 °C/хв до -60°C. У еталонному осередку знаходиться порожня капсула з рівною масою. У міру охолодження реєструються фазові переходи порової води, по яких визначаються параметри порової структури.

Аналіз фазових переходів води, що міститься в цементному камені, в лід здійснюється шляхом визначення температури і теплоти перетворення води в лід. Вимірюваний тепловий потік обчислюється як різницю енергій, що підводяться до калориметричних вічок. Експериментальна крива є часову або температурну залежність різниці електричних потужностей, що підводяться до вічок. Оскільки вічки відрізняються тільки наявністю досліджуваного зразка в одній з них, то різниця потужностей буде обумовлена фазовими перетвореннями води в зразку і пропорційна тепловому потоку.

Таким чином, експериментальна крива представлена залежністю $dq/dt = f(T, \tau)$, оскільки температура у будь-який момент часу визначається з рівняння

$$T = T_0 \pm \alpha \tau \quad (2)$$

де T_0 - початкова температура експерименту; знак $\pm$ - пов'язаний з нагрівом або охолодженням; α - швидкість сканування; τ - час.

Різниця між виміряною і істинною температурою фазового переходу $T_{\text{изм}} - T_{\text{ф.п.}} = \Delta T$ (рис. 32) залежить від природи, маси зразка і швидкості нагріву.

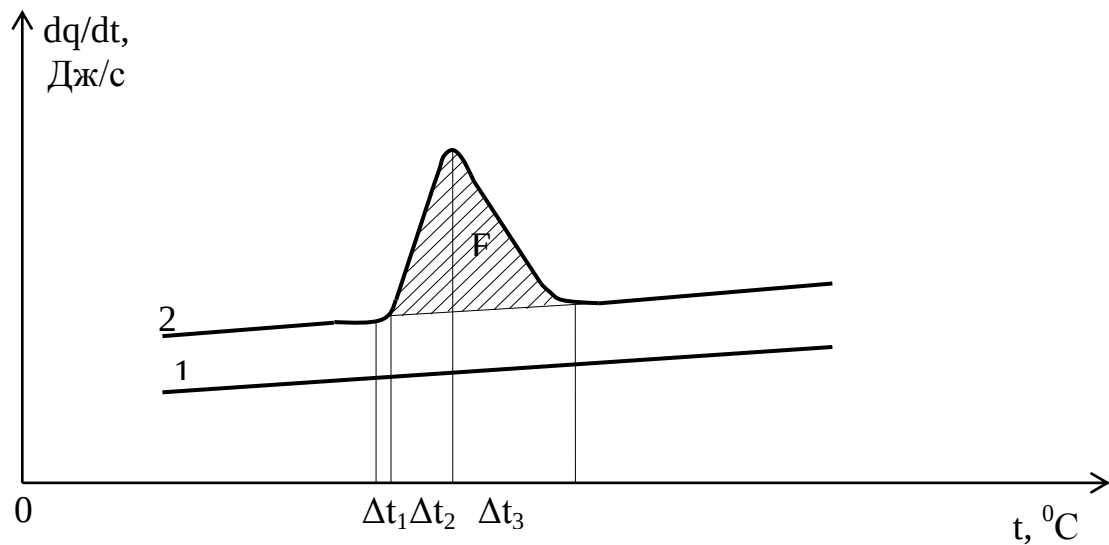


Рис.32 - Експериментальна крива зміни теплового потоку
 1 – за відсутності зразка; 2 - за наявності
 Δt_1 – часовий інтервал між початком фазового переходу і
 початком виміру,
 Δt_2 – часовий інтервал повного фазового переходу,
 Δt_3 – постійна часу калориметра.

З рівняння (2) виходить, що навіть при $\alpha=20$ °С/мін різниця між істинною температурою фазового переходу і вимірюваною експериментально буде менш 1°С. Отже, визначення температури фазового переходу по лівій частині експериментальної кривої, як показано на рис.32, дає досить точне її значення. Теплота фазового переходу може бути точно розрахована з площі F.

Таким чином, температуру і теплоту фазового переходу "вода-лід" можна розрахувати безпосередньо з експериментальних кривих з досить високою точністю (рис. 33).

Зимнее бетонирование

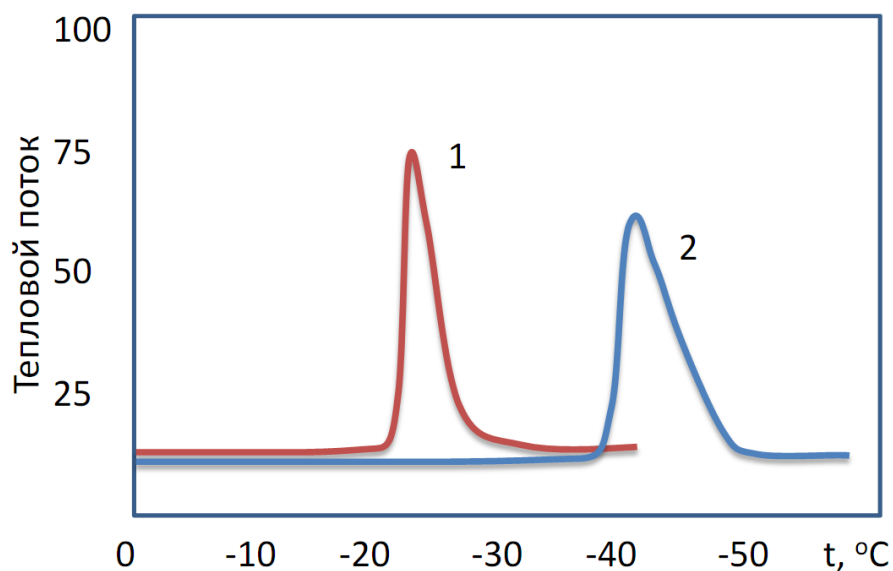


Рис. 33 Температура замерзання порової рідини (льодоутворення)
 1 – без добавки; 2 – 3% NaNO_2

Для оцінки форм зв'язку води в цементному камені також використовується метод ДСК. В цьому випадку, зразок цементного каменю заморожують в калориметрі і реєструють фазові переходи води.

Теплота фазового переходу визначається інтеграцією вихідного сигналу калориметра і зміною внутрішньої енергії системи. Розглядаючи кожну ділянку кривої, визначають питомі теплоємності води і льоду при цій температурі і, відповідно, їх маси (рис. 34).

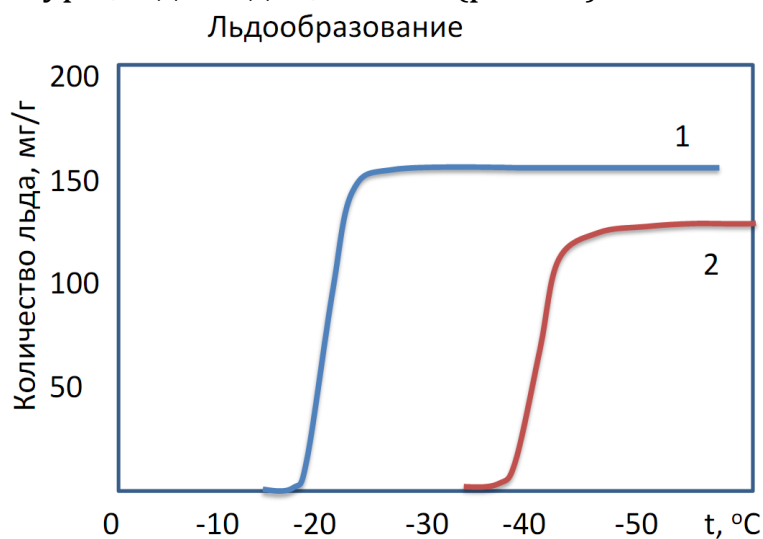


Рис. 34 Льодоутворення у цементному камені
1 – без добавки; 2 – 3% NaNO_2

Розділяючи, таким чином, пори по розмірах і визначаючи теплоту фазового переходу, що відповідає цьому розміру, можна вичислити кількість води з різними формами зв'язку. По змінах кількостей вільної і пов'язаної води можна визначити міру гідратації цементу.

Литература

1. Вербек Г. Дж., Хельмут Р. А. Структура и физические свойства цементного теста // Пятый Международный конгресс по химии цемента. М.: Стройиздат, 1973. С. 250.
2. Черенский П.Г. Методы исследования пористости твердых тел. М.: Энергоатомиздат, 1985.
3. Beddoe R.E., Setzer M.J. Phase Transformation of Water in Hardened Cement Paste at Low-Temperature DSC Investigation. Cem. Concr. Res. 1990. V. 20. P. 236.
4. Полторак ОМ. Термодинамика в физической химии. М.: Высшая школа, 1991.
5. Бакаев В.А., Киселев В.Ф., Красильников К.Г. // Докл. АН СССР, 1959. Т. 125. № 4. С. 831.
6. Handbook of Chemistry and Physics, 45th ed., Cleveland, Ohio: The Chemical Rubber Co., 1965. 223 p.
7. Am. Inst. of phys. Handbook. 2° Ed., Mac Crow Hill G., New York, 1963. 157 p.
8. Brun M., Lallemand A., Quinson J.F., Eyraud C.J. // Chem. Phys. 1973. V. 6. № 973. P. 37.
9. Берштейн В.А., Егоров В.М. Дифференциальная сканирующая калориметрия в физикохимии полимеров. Л.: Химия, 1990.

7. Рентгенофазовий аналіз

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

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

Найбільш розповсюдженим є рентгеноструктурний аналіз, сутність якого складається у визначенні на отриманих рентгенограмах приладових записів міжплощинних відстаней у кристалічних решітках досліджуваних сполук для подальшої ідентифікації їх по таблицях. Рентгеноструктурний аналіз — метод дослідження структури речовини, в основі якого лежить явище дифракції рентгенівського випромінювання на тривимірних кристалічних ґратках.

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

Дифракція - явище, що виникає при поширенні хвиль. Суть цього явища полягає в тому, що хвиля здатна огинати перешкоди. Це зумовлює те, що хвильовий рух спостерігається в області за перешкодою, куди хвиля не може потрапити прямо. Явище пояснюється інтерференцією хвиль на краях непрозорих об'єктів або неоднорідностях між різними середовищами на шляху поширення хвилі.

Дифракція добре проявляється тоді, коли розмір перешкоди на шляху хвилі порівняний з її довжиною або менший (рис. 35).

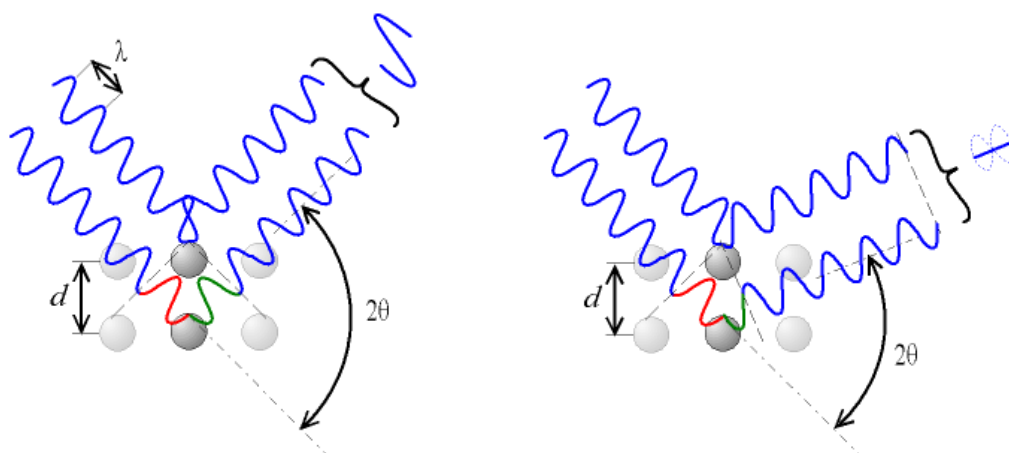


Рис. 35 Схема дифракції рентгеновських променів

Кристалічна решітка - це регулярний тривимірний розподіл атомів в просторі, що має різну симетрію. Кристалічна решітка в заданому напрямі може розглядатися як серія паралельної площини, віддаленої один від одного на відстані d . Будь-яка кристалічна речовина характеризується певним набором міжплощинних відстаней d з різними орієнтаціями площини. Коли монохроматизований рентгенівський промінь з довжиною хвилі λ падає на систему кристалічної площини під кутом θ , дифракція виникає, лише якщо шляхи, які проходять промені, відбитими від різної кристалічної площини, розрізняються на ціле число довжин хвиль. Це явище описане законом Вульфа-Брега:

$$2d \sin\theta = n\lambda \quad (7.1)$$

де d — міжплощинна відстань, θ — дифракційний кут, n ($n = 1, 2, \dots$) — порядок віддзеркалення λ — довжина хвилі.

При зміні кута θ , умови закону Вульфа-Брега задовольняються по черзі для різних систем площини в полікристалічному матеріалі, внаслідок чого, на дифрактограмі досліджуваної речовини послідовно, із зміною кута, з'являються рентгенівські рефлекси - піки (лінії дифрактограми) з явним максимумом. Координати і висота піків характеризують досліджувану речовину. Ці дані передаються в програмне забезпечення, де обробляються залежно від вигляду досліджень.

Для отримання дифрактограми використовуються дифрактометри (рис. 36).



Рис. 36 Рентгенівський дифрактометр ДРОН-3

Рентгенівський дифрактометр, прилад для виміру інтенсивності і напрямку рентгенівського випромінювання, дифрагovanого на кристалічному об'єкті. Рентгенівський дифрактометр застосовується для вирішення різних завдань рентгенівського структурного аналізу. Він дозволяє вимірювати інтенсивності дифрагovanого в заданому напрямі випромінювання з

точністю до 10-х доль відсотка і кути дифракції з точністю до 10-х доль хвилини. З допомогою Рентгенівський дифрактометр можна проводити фазовий аналіз полікристалічних об'єктів і дослідження текстур, орієнтування монокристалічних блоків, отримувати повний набір інтенсивностей віддзеркалень від монокристала, досліджувати структуру багатьох речовин за різних зовнішніх умов і так далі.

Принципова схема дифрактометра показана на рис. 37. Головні компоненти дифрактометра: рентгенівська трубка і детектор розміщуються на рухливому пристрої, званому гоніометром, в який поміщають досліджуваний зразок. Це система точної установки і відстежування кута випромінювання по відношенню до поверхні зразка. Одне плече гоніометра задає кут опромінення зразка рентгенівською трубкою, інше визначає кут бреггівського віддзеркалення випромінювання від зразка (сигнал, що детектується).

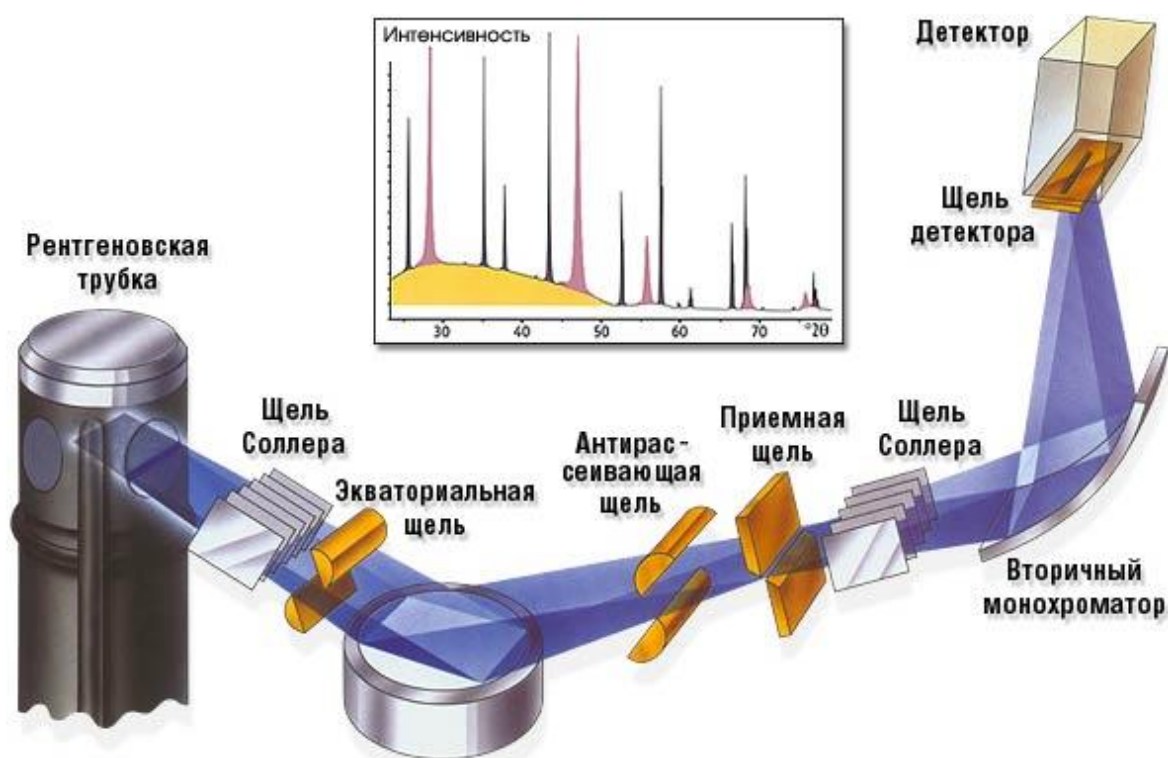


Рис. 37 Принципова схема дифрактометра

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

Завдання конкретного фазового аналізу полягає у визначенні фаз мінералів, з яких складається зразок.

Рентгенограма деякого багатофазного зразка являє собою суму рентгенограм окремих фаз. Кожна фаза характеризується своїм набором піків на рентгенограмі, а отже, й набором міжплощинних відстаней d . Для

визначення міжплощинних відстаней розв'язують рівняння (7.1) відносно d , або ж визначають d з таблиці за відомими кутами відбивання θ .

При дослідженні в'язучих речовин в дуже небагатьох випадках доводиться досліджувати зразок, про який нічого не відомо. Частіше за все мають дані про хімічний склад. Тому якісний фазовий аналіз зводиться до порівняння рентгенограм сполук, що входять до зразка, з еталонними рентгенограмами за довідниками і таблицями.

Приклади використання

В табл.2 наведені характеристики деяких мінералів, які є складовими цементного клінкеру. А на рис. 38 наведена рентгенограма зразка цементного каменю.

Аналізуючи отриману рентгенограму (рис. 38) можна простежити на ній наявність характерних ліній аліта 3,03; 2,78; 2,185 Å; беліта 2,785; 2,19 Å; портландита 4,92; 3,11; 2,63; 1,92 Å та інших продуктів гідратації цементу приведеним у табл.1 визначеної інтенсивності (величина в дужках).

Таблица 2

Рентгеноструктурні характеристики деяких мінералів

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

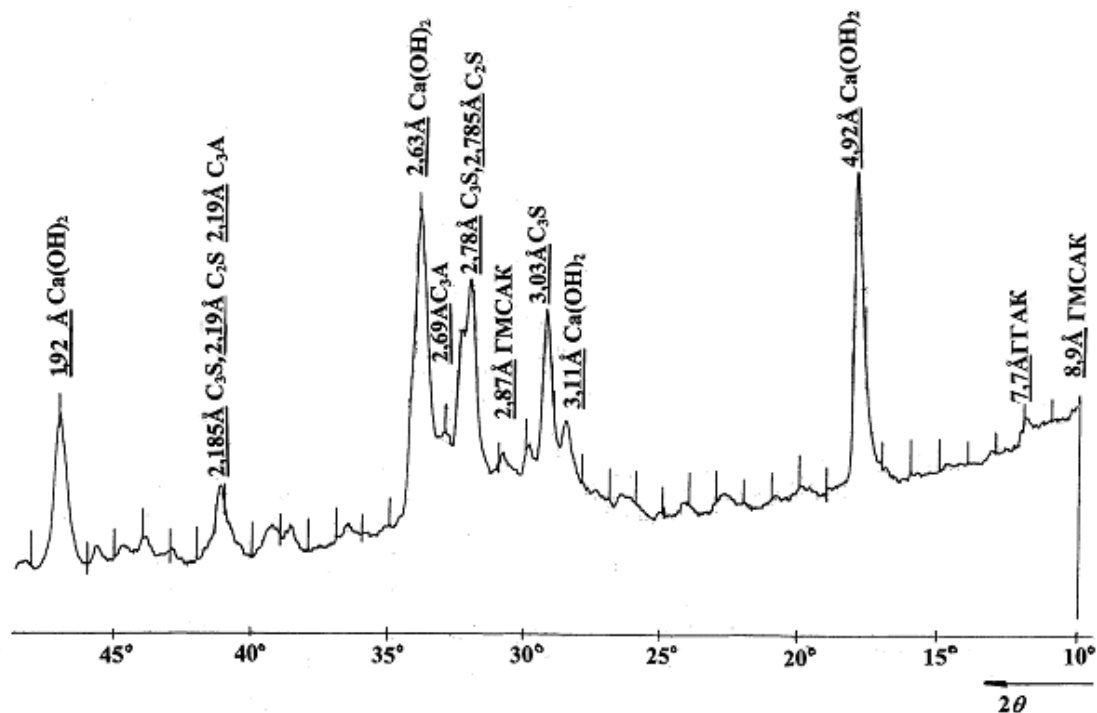


Рис. 38 Рентгенограма цементного каменя

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

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

На рис. 39 представлена дифрактограма клінкера, на якій, крім міжплощинних відстаней відповідних максимумів, вказані мінерали, що дають ці характерні максимуми. Таким чином аналізуєма сировинна суміш містить CaCO_3 , SiO_2 і глину, причому порівняння інтенсивності зазначених фаз дозволяє зробити висновок про переважний вміст у сировинній суміші CaCO_3 . На основі одержаних результатів можна стверджувати, що досліджували зразок сировинної суміші портландцементу.

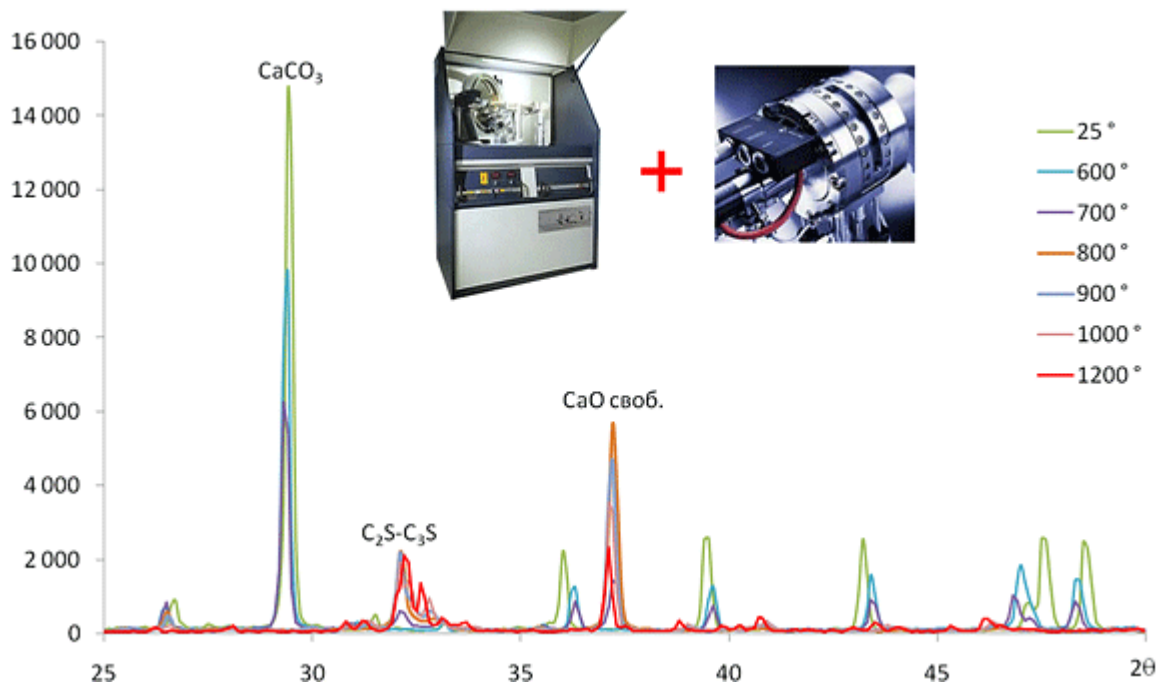


Рис. 39 Дифрактограмма клінкеру

Литература

1. Мчедлов-Петросян О.П. Химия неорганических строительных материалов. М.: Стройиздат, 1988. – 304 с.
2. Горшков В.С., Тимашев В.В., Савельев В.Г. Методы физико-химического анализа вяжущих веществ. – М.: Высш. шк., 1981. – 335с.
3. Меркин А.П., Андрианов Р.А., Яковлева М.Я. Методы исследования строительных материалов. - М.: Высшая школа, 1991.

8. Корозія залізобетонних конструкцій

Залізобетонні конструкції постійно піддаються дії зовнішнього середовища, в результаті якої виникає корозія матеріалу. По характеру дій розрізняють хімічну, електрохімічну і механічну корозію. Слід зазначити, що межа між хімічною і електрохімічною корозією часто буває умовною і залежить від багатьох параметрів навколишнього середовища.

При хімічній корозії відбувається безпосередня хімічна взаємодія між матеріалами конструкції і агресивним середовищем, що не супроводжується виникненням електричного струму. Хімічна корозія може бути газовою і рідкою, проте в обох випадках відсутні електроліти.

При електрохімічній корозії корозійні процеси протікають у водних розчинах електролітів, у вологих газах, в розплавлених солях і лугах. Характерним є виникнення електричних струмів як результату корозійного процесу, при цьому в арматурі і заставних деталях одночасно протікають окислювальний і відновний процеси.

Механічна корозія (деструкція) має місце в матеріалах неорганічного походження (цементний камінь, складова розчину бетону, заповнювач) і викликається напругою усередині матеріалу, що досягає межі його міцності на розтягування. Внутрішня напруга в пористій структурі матеріалу виникає унаслідок різних причин, серед яких кристалізація солей, відкладення продуктів корозії, тиск льоду при замерзанні води в порах і капілярах. У композиційних матеріалах, характерним представником яких є бетон, внутрішня напруга в зоні контакту заповнювач – цементний камінь виникає при різких змінах температур в результаті різних коефіцієнтів лінійно-температурного розширення.

8.1. Корозія бетону.

Бетон, як штучний конгломерат, по складу початкових матеріалів достатньо довговічний і не потребує спеціального відходу, якщо експлуатується в нормальних температурно-влагноостних умовах і відсутності агресивного середовища. У таких умовах працює відносно невеликий клас конструкцій, розташованих усередині житлових і суспільних будівель або ж в спорудах, експлуатованих в теплих і сухих кліматичних районах.

Під впливом агресії в бетоні розвиваються фізико-хімічні і фізико-механіческие деструктивні процеси, представлені на рис. 40.

Розрізняються три види фізико-хімічної корозії.

Корозія I виду. Зовнішньою її ознакою є наліт на поверхні бетону в місці випаровування або фільтрації вільної води. Корозія викликається фільтрацією м'якої води крізь товщину бетону і вимиванням з нього гідрата окислу кальцію: Ca(OH)_2 (гашеная известь) и CaO (негашеная известь). У зв'язку з цим відбувається руйнування і інших компонентів цементного каменя: гидросиликатов, гидроалюминатов, гидроферритов, оскільки їх стабільне існування можливе лише в розчинах Ca(OH)_2 певній концентрації.

Описаний процес називається вилуговуванням цементного каменя. За наслідками досліджень [2] вилуговування з бетону 16% винищити призводить до зниження його міцності приблизно на 20%, при 30%-ном вилуговуванні міцність знижується вже на 50%. Повне вичерпання міцності бетону настає при 40-50%-ной втраті винищити.

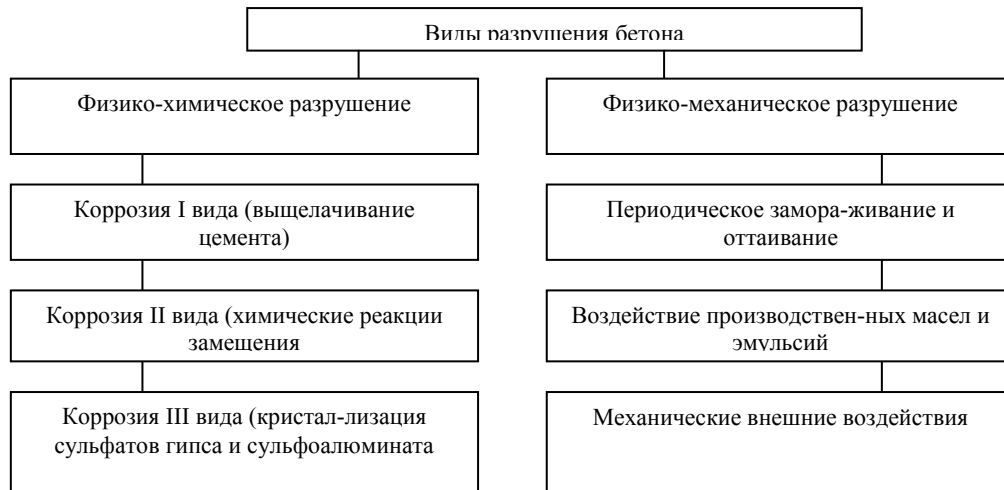


Рис. 40. Классификация видов разрушения бетона

Слід враховувати, що якщо притока м'якої води незначна і вона випаровується на поверхні бетону, то гідрат окислу кальцію не вимивається, а залишається в бетоні, ущільнює його, тим самим припиняючи його подальшу фільтрацію. Цей процес називається *самозалечиванием* бетону.

Корозії I виду особливо схильні бетони на портландцементе. Стійкими виявляються бетони на пуццолановом портландцементе і шлакопортландцементе з гідравлічними добавками.

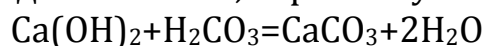
Корозії II виду. Характерним для корозії II виду є хімічне руйнування компонентів бетону (цементного каменя і заповнювачів) під впливом кислот і лугів.

Кислотна корозія цементного каменя обумовлена хімічною взаємодією гідрата окислу кальцію з кислотами:

- а) соляной: $\text{Ca(OH)}_2 + 2\text{HCl} = \text{CaCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$;
 - б) серной: $\text{Ca(OH)}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{CaSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$;
 - в) азотной: $\text{Ca(OH)}_2 + \text{H}_2\text{NO}_3 = \text{Ca(NO)}_3 + \text{H}_2\text{O}$,
- в результате чего Ca(OH)_2 разрушается.

При фільтрації кислотних розчинів через товщу бетону продукти руйнування вимиваються, його структура делается пористою, і конструкція втрачає здатність, що несе. Таким чином, швидкість корозії зростає із збільшенням концентрації кислоти і швидкості фільтрації.

Впливи вуглекислоти на бетон неоднозначно. При малій концентрації CO_2 вуглекислота, взаємодію з вапном, карбонизує її, тобто



Карбонат кальцію, що утворюється в результаті хімічної реакції CaCO_3 є малорозчинним, тому концентрації його на поверхні оберігає бетон від руйнування в зоні контакти з водним середовищем, збільшує його фізичну довговічність.

При високій концентрації CO_2 вуглекислота реагує з карбонатом, перетворюючи його на легкокорозійний бікарбонат $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$, який при фільтрації агресивної води вимивається з бетону, істотно знижуючи його міцність.

Таким чином, швидкість руйнування бетону, з одного боку, залежить від товщини шару, що карбонізує, а з іншої – від притоки розчину вуглекислоти.

У реальних конструкціях процес корозії бетону оцінюється за наслідками аналізу продуктів фільтрації: якщо у фільтраті виявляється бікарбонат $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$, то це свідчить про розвиток корозії. Безпечним для бетону вважається розчин вуглекислоти із змістом $\text{CO}_2 < 15$ міліграм/л і швидкістю фільтрації менше 0,1 м/с.

Слід зазначити, що при концентрації розчинів кислот вище 0,0001N, практично всі цементні бетони, за винятком кислототривких, швидко руйнуються. Проте при цьому стійкішими виявляються бетони щільної структури на портландцементі.

Стійкість бетонів в кислотному середовищі також залежить від виду заповнювачів. Менш схильні до руйнування заповнювачі силікатних порід (гранує, сієніт, базальт, пісковик, кварцит).

Лужна корозія цементного каменя відбувається при високій концентрації лугів і позитивній температурі середовища. У цих умовах розчиняються складові цементного клінкеру (кремнезем і полуторні оксиди), що і викликає руйнування бетону. Стійкішими до лужної корозії є бетони на портландцементі і заповнювачах карбонатних порід.

До особливо агресивних середовищ, що викликають корозію II виду, слід віднести:

- а) вільні органічні кислоти (наприклад, оцетова, молочна), розчинювальні кальцій;
- б) сульфати, сприяючі утворенню сульфоалюміната кальцію або гіпсу;
- в) солі магнію, що знижують міцність з'єднань, що містять вапно;
- г) солі амонія, руйнують композити, що містять вапно.

Крім названих хімікатів шкідливими для бетону є рослинні і тваринні жири і масла, оскільки вони, перетворюючи вапно на м'які солі жирних кислот, руйнують цементний камінь.

Корозія III виду. Ознакою кристалізаційної корозії III виду є руйнування структури бетону продуктами кристаллообрання солей, що накопичуються в порах і капілярах.

Кристалізація солей може йти двома шляхами:

- а) хімічною взаємодією агресивного середовища з компонентами каменя;
- б) підсосом ззовні соляних розчинів.

І в тому і в іншому випадках кристали солі випадають в осад, кальматирую (заповнюючи) порожнечі в бетоні. На початковому етапі це позитивний процес, ведучий до ущільнення бетону і підвищення його міцності. Проте в подальшому продукти кристалізації настільки

збільшуються в об'ємі, що починають рвати структурні зв'язки, приводячи до інтенсивного трещинообразованию і численних локальних руйнувань бетону.

Визначальним чинником кристалізаційної корозії є наявність у водних розчинах сульфатів кальцію, магнію, натрію, здатних при взаємодії з трьохкальцієвим гідроалюмінатом цементу утворювати кристали. Отже, до стійкішим до корозії III виду слід відносити такі бетони, в яких використані цементы з низьким змістом трьохкальцієвого алюмінату, а саме: у портландцементе – до 5%, в пуццолановом і шлакопортландцементе – до 7%.

Фізико-механическая деструкція (руйнування) бетону при періодичному заморожуванні і відтаванні характерна для багатьох конструкцій, незахищених від атмосферних дій (відкриті естакади, шляхопроводи, опори ЛЕП і ін.). Руйнуючих чинників при заморожуванні бетону у водонасиченому стані декілька: кристалізаційний тиск льоду; гідравлічний тиск води, що виникає в капілярах унаслідок віджимання її із зони замерзання; відмінність в коефіцієнтах лінійного розширення льоду і скелета матеріалу і ін.

Поступове руйнування бетону при заморожуванні відбувається унаслідок накопичення дефектів, що утворюються під час окремих циклів. Швидкість руйнування залежить від ступеня водонасичення бетону, пористості цементного каменя, виду заповнювача. Більш морозостійкі бетони щільної структури з низьким коефіцієнтом водопоглинання.

Вплив виробничих масел (нафтопродуктів) на міцність бетону неоднозначно. Разрушаюче діють на бетон тільки ті нафтопродукти, які в значній кількості містять поверхнево-активні смоли [3]. До них відносяться всі мінеральні масла, дизельне паливо. В той же час бензин, гас, вазелінове масло практично не знижують міцності бетону, проте, як і інші нафтопродукти, зменшують зчеплення бетону з гладкою арматурою зменшується приблизно на 50%.

Міцність промасленого бетону при вільній фільтрації мінерального масла можна визначити по формулі [3]:

$$R_t^m = R_0 \cdot (1 - 0,1t),$$

де t – тривалість просочення маслом, г:

R_0 - первинна міцність бетону, Мпа.

Якщо час просочення більше 8 років, міцність бетону слід приймати рівній 1/3 від первинної.

При періодичному попаданні масел на конструкцію (1-2 рази на рік) міцність промасленого бетону слід підраховувати по формулі

$$R_m^e = R_0 \cdot (1 - 0,023t).$$

Формула справедлива при дії масла протягом 25-30 лет. У пізніші терміни міцність бетону слід приймати рівній 1/3 від первинної.

8.2. Корозія арматури.

Арматура в бетоні грає виключно важливу роль, оскільки сприймає розтягуючу напругу від зовнішнього навантаження, забезпечуючи міцність

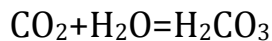
конструкції, тому корозія арматури недопустима.

Розглянемо деякі хімічні процеси, що обумовлюють захисні і руйнівні чинники, що впливають на арматуру.

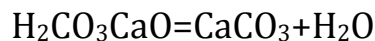
Під впливом лужного середовища цементного бетону ($pH=12,5-12,6$) сталева арматура пасивується, тобто захищається від окислення. Проте лужність захисного шару бетону в результаті дії води і двоокисів вуглецю CO_2 , що містяться в повітрі, і сірі SO_2 поступово знижується, і, якщо вона виявляється нижчою за значення $pH=9,5$, в арматурі починаються окислювальні процеси.

Послідовність утворення агресивного середовища і депасивація арматури відбувається таким чином:

Утворення і дія вуглекислоти

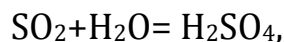


яка, реагую з окислом кальцію, що міститься в бетоні, утворює карбонат кальцію і залишкову воду

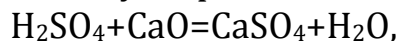


(вказана реакція протікає протягом декількох років, знижую величину pH в захисному шарі бетону на 2,5-4 ед.);

Утворення і дія сірчаної кислоти



яка, реагуючи з окислом кальцію, утворює гіпс і залишкову воду



(в результаті цієї реакції величина pH додатково може знижуватися на 1-3 ед., досягаючи величини $pH=6(7)$).

Швидкість депасивації арматури залежить головним чином від товщини захисного шару бетону і ступеня агресивності середовища. Норми [4] регламентують ці величини також з урахуванням показника проникності бетону [4, табл. 1] і типу арматурної сталі [4, табл. 10].

Види корозії арматури

Корозія арматури може бути викликана різними несприятливими чинниками, що обумовлюють хімічну і електрохімічну дію. До них відносяться розчини кислот, лугів, солей, вологі гази, природні і промислові води, а також блукаючі струми.

У кислотах, що не володіють окислювальними властивостями (соляна кислота), сталева арматура сильно корродує в результаті освіти розчинних у воді і кислоті продуктів корозії, причому із збільшенням концентрації соляної кислоти швидкість корозії зростає.

У кислотах, що володіють окислювальними властивостями (азотна, сірчана і ін.), при високих концентраціях швидкість корозії, навпаки, зменшується із-за пасивації поверхні арматури.

Швидкість корозії арматури в лужних розчинах при $pH > 10$ різко знижується із-за утворення нерозчинних гідратів закису заліза. Розчини їдких лугів і карбонати лужних металів практично не руйнують арматуру, якщо їх концентрація не перевищує 40%.

Сольова корозія арматури залежить від природи аніонів і катіонів, що

містяться у водних розчинах солей.

У присутності сульфатів, хлоридів і нітратів лужних металів, добре розчинних у воді, сольова корозія посилюється. І, навпаки, присутність карбонатів і фосфатів, створюючих нерозчинні продукти корозії на анодних ділянках, сприяє загасанню корозії. На інтенсивність сольової корозії арматури впливає кисень, який окисляє іони двовалентного заліза і знижує перенапруження водню на катодних ділянках. З підвищенням концентрації кисню швидкість корозії збільшується.

Розглядаючи дію газів, слід особливо відзначити агресивність оксидів азоту NO, NO₂, N₂O і хлора Cl, які у присутності вологи викликають сильну корозію арматури.

Практика обстеження залізобетонних конструкцій, дотичних з ґрунтом, указує на окремі випадки руйнування арматури блукаючими струмами, які з'являються із-за витоків електроенергії з рейок електрифікованих залізниць, що працюють на постійному струмі, або інших джерел. У місці входу струму в конструкцію утворюється катодна зона, а в місці виходу – анодна, або зона корозії. Досліди показують, що блукаючі струми розповсюджуються на десятки кілометрів в сторони від джерела, практично не втрачаючи сили струму, яка може досягати сотні ампер. Розрахунки з використанням закону Фарадея показують, що струм силою всього в 1-2А, стікаючи з конструкції, протягом року може відносити до 10кг заліза. Зазвичай швидкість руйнування арматури блукаючими струмами помітно перевищує швидкість руйнування від хімічної корозії. Небезпечною для конструкції вважається щільність струму. При аналізі агресивних дій на залізобетонні конструкції враховуються чинники, супутні корозії арматури (рис. 41), і, крім того, розробляються відповідні захисні заходи.

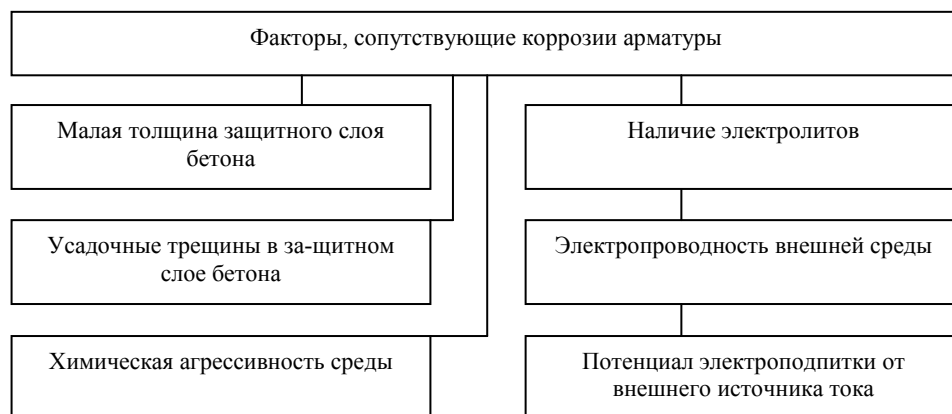


Рис.41. Классификация факторов, сопутствующих коррозии арматуры

Литература

1. И.С. Гучкин. Диагностика повреждений и восстановление эксплуатационных качеств конструкций. – М.: Издательство Ассоциации строительных вузов, 2001.
2. Бойко М.Д. Диагностика повреждений и методы восстановления эксплуатационных качеств зданий. – Л.: Стройиздат, 1975.
3. Васильев Н.М. Влияние нефтепродуктов на прочность бетона //Бетон и железобетон. – 1981. - №3. – с. 36-37.
4. СНиП 2.03.11-85. Защита строительных конструкций от коррозий. – М.:Стройиздат, 1986.

9. ЗАСТОСУВАННЯ МІКРОСКОПІЇ ДО ДОСЛІДЖЕННЯ ТВЕРДИХ МАТЕРІАЛІВ

Мікроскопічний метод дає можливість визначити дисперсність і форму кристалів, зміни фазового складу тощо. За допомогою мікроскопічного методу можна досліджувати процеси дифузії при реакціях в твердій фазі.

Мікроскопічний метод ділиться на два самостійні розділи: світлова і електронна мікроскопія.

Світлова мікроскопія

Останніми роками технічні можливості світлової мікроскопії значно розширилися. Поляризаційні і металографічні мікроскопи почали застосовуватися для вирішення різноманітних питань, максимальне збільшення світлових мікроскопів досягло граничної величини – 2100, що дозволяє розрізняти частинки розміром 0,3 – 0,4 мк, проте надійні результати можливо отримати на частинках розміром до 5 мк. Для дослідження мінералів може бути використаний мікроскоп МІМ-8 і новіші марки.

Приготування зразків твердих матеріалів

Пігулки твердих матеріалів шліфують на шліфувальному верстаті. Для шліфування зазвичай застосовуються покриті сукном круги, що обертаються із швидкістю 400-500 оборот/мин. Зразок з порошку матеріалу можна приготувати таким чином. Мелкорастертий порошок наклеюють на тверду підкладку і рівняють добре відполірованою скляною пластинкою.

За допомогою світлового мікроскопа можна визначати дисперсність і форму кристалів. Для визначення розміру зерен використовують окулярну лінійку: підраховують число ділень лінійки на кожне зерно матеріалу і множенням на ціну ділення окуляр-микрометра при даному збільшенні знаходять розмір зерна.

Для витягнутих зерен заміряють два поперечні розміри і використовують середню величину, для кулястих зерен заміряють діаметр. При підрахунку змісту компонентів складного матеріалу за допомогою окуляр-микрометра підраховують кількість ділень, що припадають на частку тієї або іншої складової. Точність підрахунку здійснюється з точністю до 1 %. Для цього необхідно, щоб сумарна довжина всіх підрахунків перевищувала в 100 разів середній діаметр частинок.

Дослідження твердих тіл можна вести в тому, що проходить і у відбитому світлі на полірованих шліфах. У відбитому світлі можна досліджувати повніше і з більшою об'єктивністю, чим в світлі, що проходить.

Електронна мікроскопія

Електронна мікроскопія — це єдиний прямий метод, що дозволяє визначати розмір, форму і будову наночасток. Перші електронні мікроскопи з'явилися на початку 40-х років ХХ століття. Проте широке застосування для досліджень даний метод отримав лише в 50-х роках. Сучасні електронні мікроскопи високого дозволу, що просвічують, дозволяють отримувати збільшення до 1 500 000 разів, спостерігати розподіл атомів в кристалічних

решітках.

У випадку якщо зображення формується в результаті проходження електронного пучка через прозорий для електронів зразок, має місце так звана електронна мікроскопія, що просвічує, - ПЕМ. Різке розширення можливостей обробки сигналів дозволило розвинути цілий комплекс методів, заснованих на використанні принципів ПЕМ і об'єднаних під загальною назвою **растрової електронної мікроскопії, що просвічує, - ПРЕМ:**

- енергетичний дисперсійний аналіз рентгенівського випромінювання
- спектроскопія вторинних електронів
- аналіз енергетичних втрат електронів, що проходять.

В результаті взаємодії пучка первинних електронів з поверхнею зразка може виникнути вторинна електронна або електромагнітна емісія (у рентгенівській або оптичній області спектру). В цьому випадку для отримання інформації про досліджувані об'єкти використовується скануюча (растрова) електронна мікроскопія — СЕМ (або РЕМ), що дозволяє отримувати зображення об'єктів в результаті реєстрації потоку вторинних електронів, а також рентгеноспектральний мікроаналіз, реєструючий рентгенівський сигнал, що емітується зразком, що дозволяє проводити якісний і кількісний фазовий аналіз досліджуваних об'єктів. Розглянемо нижче стисло основні принципи і можливості двох найбільш поширених методів електронної мікроскопії — ПЕМ і СЕМ.

Електронна мікроскопія, що просвічує

Для проведення досліджень методом ПЕМ використовують електронні мікроскопи, що просвічують, є високовакуумними високовольтними пристроями, що дозволяють визначати розмір, форму і будову речовини шляхом аналізу кутового розподілу електронів, що пройшли через зразок. Як видно з мал., зображення формується в результаті проходження пучка електронів через аналізований зразок. При цьому використовуються швидкі електрони, для отримання яких в сучасних моделях застосовують прискорюючу напругу порядку 100—200 кВ. З рухом швидких електронів пов'язано розповсюдження хвилі. По рівнянню де Бройля при прискорюючій напрузі 100 кВ довжина хвилі електрона складає 0,0037 нм. Тому за допомогою електронного мікроскопа, що просвічує, можна отримувати картини дифракції електронів — електронограмми, використовувані для ідентифікації фаз при проведенні якісного фазового аналізу. Швидкий перехід від ПЕМ зображення до мікродифракційних картин (електроно-граммам) традиційно є сильною стороною ПЕМ.

Скануюча (растрова) електронна мікроскопія

У СЕМ (або РЕМ) сфокусований пучок електронів відхиляють за допомогою магніта і сканують по поверхні зразка, подібно до пучка електронів, що пробігають рядок за рядком на екрані телевізійної трубки. При цьому детектуються низькоенергетичні (< 100 эВ, зазвичай 20—50 эВ) вторинні електрони, взаємодії скануючого пучка, що виникають в результаті, з поверхнею твердого тіла.

Оскільки вторинні електрони характеризуються дуже малою енергією, то вони здатні виходити з поверхневих ділянок з глибиною порядку 1-10 нм, що дозволяє якісно характеризувати досліджувану поверхню зразка з отриманням при цьому об'ємних зображень. Окрім топографічного контрасту існує контраст від складу, залежний від атомного номера. При цьому ділянки з високим атомним номером в зображенні будуть яскравішими.

Загальним недоліком всіх типів електронних мікроскопів (що як просвічують, так і скануючих) є необхідність проведення аналізу у вакуумі, і, отже, необхідність в складному дорогому вакуумному устаткуванні.

1. Соловьев Ю.И. Николай Семенович Курнаков. – М.: Наука, 1986. – 272с.
2. Курнаков Н.С. Введение в физико-химический анализ. – Л. – М.: Изд. АН СССР, 1940. – 561 с.
3. Берг Л.Г., Цуринов Г.Г. Пирометр Н.С. Курнакова. Л. – М.: Изд. АН СССР, 1942. – 64 с.
4. Мchedlov-Петросян О.П. Химия неорганических строительных материалов. М.: Стройиздат, 1988. – 304 с.
5. Горшков В.С., Тимашев В.В., Савельев В.Г. Методы физико-химического анализа вяжущих веществ. – М.: Высш. шк., 1981. – 335с.
6. Бабушкин В.И., Матвеев Г.М., Мchedlov-Петросян О.П. Термодинамика силикатов. М.: Госстройиздат, 1962. – 265 с.
7. Кузнецов В.И. Общая химия. – М.: Высш. шк., 1989. – 288 с.
8. Бережной А.С. Многокомпонентные щелочные оксидные системы. – К.: Наук. думка, 1983. – 192 с.
9. Добротин Р.Б. Состав–структура–процесс. – Л.: Наука, 1984. – 78с.
10. Дельмон Б. Кинетика гетерогенных реакций. – М.: Мир, 1972. – 554 с.
11. Эткин В.А. Термокинетика.: Тольятти, 1999. – 216 с.
12. Бенсон С. Термохимическая кинетика. – М.: Мир, 1971. – 308 с.
13. Эйтель В. Термохимия силикатов. – М.: Промстройиздат, 1957. – 149 с.
14. Ушеров-Маршак А.В. Калориметрия цемента и бетона. – Х.: Факт, 2002. – 184с.
15. Ушеров-Маршак А.В., Циак М. Феноменологическая концепция и способ оценки совместимости цементов с добавками. /Тр. межд. конф. «Dni betony», Krakov, 2002, с. 595-606.
16. ASTM C 1679-08 Standart Practice of Measuring Hydration Kinetics of Hydraulic Cementitious Mixtures Using Isothermal Calorimetry.
17. Ушеров-Маршак А.В., Циак М. Совместимость – тема бетоноведения и ресурс технологии бетона. Строительные материалы, 2009, №10, с. 12–15.

Зміст

стор.

Вступ	
Мета і завдання дисципліни «Фізико-хімічні методи дослідження будівельних матеріалів»	
3. Основні поняття та визначення	
4. Фізико-хімічні методи дослідження	
5. Концептуально-пізнавальні фізико-хімічні системи	
6. Діаграми стану - початок фізико-хімічного аналізу	
4.1. Діаграма стану однокомпонентних систем.	
4.2. Діаграма стану подвійної системи.	
4.3. Діаграма стану потрійної системи.	
7. Термічні методи дослідження матеріалів	
5.1. Диференціальний термічний аналіз (ДТА)	
5.2. Приклади використання диференційно-термічного аналізу	
8. Калориметричні методи	
6.1. Термокінетичний аналіз	
6.1.1. Ізотермічний диференціальний мікрокалориметр	
6.1.2 Напівадіабатична калориметрія УСК-1	
6.2 Термохімія	
6.2.1. Метод розчинення	
6.2.2. Приклад використання	
6.3. Термодинамічний аналіз	
9. Рентгенофазовий аналіз	
10. Корозія залізобетонних конструкцій	
8.1. Корозія бетону.	
8.2. Корозія арматури.	
11. Застосування мікроскопії до дослідження твердих матеріалів	
Зміст	
Література	