Міністерство освіти і науки, молоді та спорту України

ХАРКІВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТБУДІВНИЦТВА ТА АРХІТЕКТУРИ

О.В. Ушеров-Маршак, В.П. Сопов, Л.М. Буцька, О.В. Кабусь

ЛАБОРАТОРНИЙ ПРАКТИКУМ з дисципліни «ФІЗИКО-ХІМІЧНІ МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ БУДІВЕЛЬНИХ МАТЕРІАЛІВ»

Навчально-методичний посібник

Харків 2013

Міністерство освіти і науки, молоді та спорту України

ХАРКІВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТБУДІВНИЦТВА ТА АРХІТЕКТУРИ

О.В. Ушеров-Маршак, В.П. Сопов, Л.М. Буцька, О.В. Кабусь

ЛАБОРАТОРНИЙ ПРАКТИКУМ з дисципліни «ФІЗИКО-ХІМІЧНІ МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ БУДІВЕЛЬНИХ МАТЕРІАЛІВ»

Рекомендовано
науково-методичною радою університету
як навчально-методичний посібник
для студентів спеціальності
6.060101 «Будівництво»

Харків 2013

УДК 621.873, 621.86
М-74

Рецензенти:
А.А. Плугін, д.т.н., професор (Харківська національна академія залізнодорожнього транспорту)

О.Г. Вандоловський, д.т.н., професор кафедри будівельних матеріалів і виробів (ХНУБА)

Рекомендовано кафедрою фізико-хімічної механіки та технології будівельних матеріалів і виробів, протокол № 8 від 17 грудня 2012 р.
Затверджено науково-методичною радою університету, протокол № 4 від 27 грудня 2012 р.

Автори: О.В. Ушеров-Маршак,
В.П. Сопов,
Л.М. Буцька,
О.В. Кабусь

М-74 О.В. Ушеров-Маршак, В.П. Сопов, Л.М. Буцька та ін.
Лабораторний практикум з дисципліни «Фізико-хімічні методи дослідження будівельних матеріалів»: Навчально-методичний посібник.-Х.: ХНУБА, 2013. – 52 с.

Навчально-методичний посібник розглядає методику планування експерименту, термодинамічний та термокінетичний аналіз та поєднує різні методи фізико-хімічних і фізичних досліджень під час здійснення проведенні науково-дослідної роботи студентами в процесі фахової підготовки спеціаліста будівельника-технолога та застосування їх для проведення досліджень і контролю якості будівельних матеріалів на практиці.

Видання призначене для студентів напряму підготовки 6.060101 «Будівництво» усіх форм навчання, для їхнього ознайомлення із принципами пізнання властивостей будівельних матеріалів, постанови та проведення експериментів на сучасному дослідному обладнанні

Іл.: 100. Таблиць: 100. Бібліогр.: 100 найм.

© О.В. Ушеров-Маршак, В.П. Сопов, Л.М. Буцька, О.В. Кабусь, 2013

ВСТУП

Дисципліна «Фізико-хімічні методи дослідження будівельних матеріалів» базується на фундаментальних (фізика, математика, хімія), загально-інженерних та професійно-орієнтованих дисциплінах. Вона спрямована на формування у фахівця творчого підходу до розв’язання інженерних завдань.

Розробка технології виготовлення ефективних будівельних конструкцій, виробів і матеріалів передбачає встановлення взаємозв'язку між їх складом, структурою та властивостями, оптимізацію складу вихідної сировини й фізико-хімічних процесів її обробки. Залежно від поставленої мети використовують ті або інші інструментальні фізико-хімічні й 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 й виготовляти в промисловості будівельні матеріали з наперед заданими фізико-механічними й фізико-хімічними властивостями на основі використання ресурсозберігаючих технологій.

Об’єктом вивчення дисципліни «Фізико-хімічні методи дослідження будівельних матеріалів» може бути дуже широке коло питань, тому в посібнику здійснено спробу на конкретних прикладах сформулювати підходи, завдяки яким можуть бути розв’язані різноманітні питання дослідницького характеру. 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, за незначних і значних концентраціях компонентів тощо.

Практичні роботи, запропоновані в посібнику, розглядають питання регресійного й статистичного аналізу з визначенням точності й достовірності експерименту, потрібної кількості дослідів та виключенням грубих похибок експерименту, а також планування багатофакторного експерименту.

Лабораторні заняття являються найефективнішою формою навчального процесу стосовно формування вмінь і навичок щодо встановлення взаємозв'язку між їх складом, структурою та властивостями, оптимізацію складу вихідної сировини й фізико-хімічних процесів її обробки та аналізу отриманих даних. У лабораторних роботах застосовується сучасне вимірювальне обладнання, що дозволяє здійснювати дослідження властивостей будівельних матеріалів і обробку отриманих результатів на персонально електронно-оброблювальній машині (ПЕОМ).

Якість отриманих на лабораторних та практичних заняттях знань, умінь і навичок контролюється тестуванням на ЕОМ щодо кожної роботи. Крім того, знання контролюються під час перевірки контрольних робіт та за рахунок проведення підсумкового заліку в кінці семестру.

Частина1 ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНО-СТАТИСТИЧНІ МЕТОДИ МАТЕМАТИЧНОГО МОДЕЛЮВАННЯ

У разі достатньо складних систем або недостатньо апріорної інформації про об'єкт вдаються до експериментально-статистичних методів математичного моделювання. Суть цих методів полягає в тому, що математичний зв'язок між вхідними і вихідними змінними встановлюється на підставі аналізу статистичних характеристик цих змінних у процесі проведення експерименту, як правило, в реальних (промислових) умовах. Розглянемо випадок, коли одна змінна **y** деяким чином залежить від декількох факторів $\mathbf{x_i}$, тобто задача побудови математичної моделі зводиться до встановлення функціонального зв'язку виду $y = f(x_1, x_2, \dots, x_i)$відповідно до рисунка 1.1.

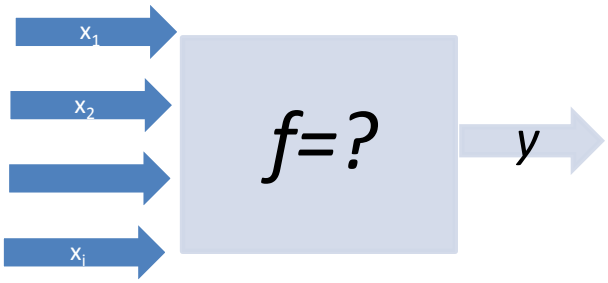


Рисунок 1 Блок-схема моделі

Побудова таких моделей базується насамперед на методах математичної статистики й на теорії планування експерименту. У випадку, якщо величина фіксується в процесі нормальної експлуатації системи (об'єкта), експеримент називають пасивним. Якщо ж фактори $\mathbf{x_i}$ можна змінювати в заданому діапазоні за бажанням спостерігача, експеримент називається активним.

Практична робота 1

КОРЕЛЯЦІЙНО-РЕГРЕСІЙНИЙ АНАЛІЗ ЗА ПАСИВНОГО ЕКСПЕРИМЕНТУ

Мета роботи – ознайомитися з методикою інтервальної оцінки за допомогою довірічної імовірності.

Загальні відомості

Кореляційний аналіз - це метод обробки статистичних даних, за допомогою якого вимірюється тіснота зв'язку між двома або більше змінними. Кореляційний аналіз тісно пов'язаний з регресійним аналізом (також часто зустрічається термін «кореляційно-регресійний аналіз», який є більш загальним статистичним поняттям), з його допомогою визначають необхідність включення тих чи інших факторів в рівняння множинної регресії, а також оцінюють отримане рівняння регресії на відповідність виявлених зв'язків (використовуючи коефіцієнт детермінації) [1,2]. Даний метод обробки статистичних даних вельми популярний і сфера застосування коефіцієнтів кореляції обширна: контроль якості промислової продукції, бетоноведення та інші. У різних прикладних галузях прийняті різні межі інтервалів для оцінки тісноти і значимості зв'язку. Популярність методу обумовлена двома моментами: коефіцієнти кореляції відносно прості в підрахунку, їх застосування не вимагає спеціальної математичної підготовки. У поєднанні з простотою інтерпретації, простота застосування коефіцієнта призвела до його широкого застосування в сфері аналізу статистичних даних.

Розглянемо методику математичного моделювання в умовах пасивного експерименту. У якості прикладу можна навести отримання математичної залежності, що зв'язує дозування хімічної добавки з властивостями бетону: міцність, морозостійкість і т.д. Природно, що ці параметри є випадковими величинами, тобто некерованими факторами.

Для побудови моделі необхідно накопичити достатній статистичний матеріал, тобто зафіксувати деяку кількість спостережень, так звану **вибірку.** При цьому необхідно обґрунтувати, що отримана вибірка володіє властивостями, притаманними всій генеральній сукупності вимірів. Це питання досить складне і вимагає застосування спеціальних критеріїв математичної статистики, що задовольняють умовам залежності, незміщеності, ефективності. У результаті визначається та мінімальна кількість спостережень, за якою може бути отримана математична модель, їх достовірність і наочність.

Отримані експериментальні дані обробляються згідно з теорією кореляційно-регресійного аналізу:

- обчисляються математичні очікування $m_y, m_{x_1}, \dots, m_{x_i}$:

$$m_y = \frac{\sum_{i=1}^{N} y_i}{N};$$

- визначаються дисперсії $\sigma_y^2, \sigma_{x_1}^2, \dots, , \sigma_{x_i}^2$:

$$\sigma_y^2 = \frac{\sum_{i=1}^{N}(y_i - m_y)}{N}.$$

Для визначення тісноти зв'язку між змінними визначаються так звані коефіцієнти кореляції r_{x_1y} ... r_{x_iy}:

$$r_{xy} = \frac{\sum_{i=1}^{N}(x_i - m_x)(y_i - m_y)}{N\sigma_x\sigma_y}.$$

Значення r знаходиться в межах $-1 \le r \le 1$. Чим більше за модулем значення r, тим тісніший зв'язок; при $|r| = 1$ зв'язок між змінними є однозначно функціональним. При $r = 0$ зв'язок відсутній взагалі, тобто ці змінні є незалежними. Досить малі значення коефіцієнта кореляції свідчать про незначність зв'язку та необхідність виключення розглянутого фактора з моделі.

Для великої вибірки і нормального закону розподілу загальною оцінною характеристикою виміру є дисперсія D і коефіцієнт варіації K_B [7]:

$$D = \sigma^2 = \frac{\left(x_1 - \bar{x}\right)^2 + \left(x_2 - \bar{x}\right)^2 + \ldots + \left(x_n - \bar{x}\right)^2}{n}; \quad (1.1)$$

$$\sigma = \sqrt{\frac{\left(x_1 - \bar{x}\right)^2 + \left(x_2 - \bar{x}\right)^2 + \ldots + \left(x_n - \bar{x}\right)^2}{n}};$$

$$K_B = \frac{\sigma}{\bar{x}}, \quad (1.2)$$

де $\bar{x}$ – середнє арифметичне значення,

σ– середньоквадратичне відхилення.

Дисперсія характеризує однорідність виміру. Чим більше D, тим більший розподіл вимірів. **Коефіцієнт варіації** $K_в$ **характеризує мінливість.** Чим більше $K_в$, тим більша мінливість вимірів щодо середніх значень.

Довірчим називається інтервал значень x_i, до якого потрапляє дійсне значення $x_д$ вимірюваної величини з заданою імовірністю.

Довірчою імовірністю (достовірністю) виміру називається імовірність $P_д$ того, що дійсне значення $x_д$ вимірюваної величини потрапляє до даного довірчого інтервалу. Ця величина вимірюється в частках одиниці або в відсотках.

Припустимо, що **необхідно установити ймовірність** того, що $x_д$потрапить до зони $a \le x_д \le b$. Довірча імовірність $P_д$ описується виразом

$$P_д = P(a < m(x) < b) = \frac{1}{2}\left[\Phi\left(\frac{b - \bar{x}}{\sigma}\right) - \Phi\left(\frac{a - \bar{x}}{\sigma}\right)\right]. \quad (1.3)$$

Зазначимо, що $\mu = b - \bar{x}$, $\mu = -\left(a - \bar{x}\right)$,

де Ф(t) – функція Лапласса, аргументом якої є відношення μ до середньоквадратичного відхилення σ.

Це відношення називається **гарантійним коефіцієнтом** і може позначатися через «t» (безрозмірна величина):

$$t = \frac{\mu}{\sigma}, \tag{1.4}$$

де t – гарантійний коефіцієнт.

Математичною моделлю функції Ф(t)є інтегральна функція Лапласа:

$$\Phi(t) = \frac{2}{\sqrt{2\pi}} \int_0^{t_i} e^{-\frac{t^2}{2}} dt \ . \tag{1.5}$$

Значення Ф(t) для різних значень «t»,розраховані за формулою (1.5) і занесені до таблиці 1.1.

Таблиця 1.1 - Числові значення Ф(t)

t	Ф(t)	t	Ф(t)	t	Ф(t)
0,00	0,0000	0,75	0,5467	1,50	0,8664
0,05	0,0399	0,80	0,5763	1,55	0,8789
0,10	0,0797	0,85	0,6047	1,60	0,8904
0,15	0,1192	0,90	0,6319	1,65	0,9011
0,20	0,1585	0,95	0,6579	1,70	0,9109
0,25	0,1974	1,00	0,6827	1,75	0,9199
0,30	0,2357	1,05	0,7063	1,80	0,9281
0,35	0,2737	1,10	0,7287	1,85	0,9357
0,40	0,3108	1,15	0,7419	1,90	0,9426
0,45	0,3473	1,20	0,7699	1,95	0,9488
0,50	0,3829	1,25	0,7887	2,00	0,9545
0,55	0,4177	1,30	0,8064	2,25	0,9756
0,60	0,4515	1,35	0,8230	2,50	0,9876
0,65	0,4843	1,40	0,8385	3,00	0,9973
0,70	0,5161	1,45	0,8529	4,00	0,9999

Обернена задача Задано довірчу ймовірність Р∂.Часто її приймають рівною 0,90; 0,95; 0,9973. Необхідно визначити **точність вимірів**, тобто **довірчий інтервал** 2μ.

Розв'язання Оскільки $P_\partial = \Phi\left(\frac{\mu}{\sigma}\right)$, то за таблицею 1.1 можна визначити половину довірчого інтервалу:

$$\mu = \sigma_{arg}\Phi(P\partial) = \sigma t, \tag{1.6}$$

де $\sigma_{arg}\Phi(P\partial)$ — аргумент функції Лапласа або (при п<10) Ст'юдента.

Приклад розв'язання задачі Варіант 0 Виконано 30 вимірів міцності покриття ділянки автомобільної дороги (табл. 1.2). При цьому середній модуль пружності покриття складає $\overline{E}_E$=170МПа. Обчислене значення середньоквадратичного відхилення σ =3,1 МПа.

1 Визначити точність для довірчих імовірностей 0,9; 0,95 і 0,9973.

2 Визначити достовірність експерименту для певного довірчого інтервалу, наприклад $\mu = \pm 7$МПа.

Визначаємо точність вимірівμ для різних рівнів довірчої імовірності, прийнявши відповідно значення $\Phi(t)$ за таблицею 1.1:

- для Р∂ = 0,9: $\mu = \pm 3{,}1 \cdot 1{,}65 = \pm 5{,}1$МПа;
- для Р∂ = 0,95: $\mu = \pm 3{,}1 \cdot 2 = \pm 6{,}2$ МПа;
- для Р∂ = 0,9973: $\mu = \pm 3{,}1 \cdot 3 = \pm 9{,}3$ МПа.

Отже, для даного засобу й методу довірчий інтервал зростає приблизно вдвічі, якщо Р∂ збільшити лише на 10%.

Визначаємо достовірність вимірів для встановленого довірчого інтервалу μ=±7МПа.

За формулою (7.4):

$$t = \frac{\mu}{\sigma} = \frac{7}{3{,}1} = 2{,}26.$$

За таблицею 7.1, для t = 2,26 визначаємо Р∂= 0,98. Це означає, що в заданий довірчий інтервал зі **ста вимірів не потрапляє лише два**.

Розв'язання задачі закінчено.

Таблиця 1.2 - Експериментальні заміри для задачі.

Номер заміру	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
Значення	170	173	171	168	170	169	172	163	162	172	171	167	164	171	173
Номер заміру	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30
Значення	175	172	170	172	170	176	171	170	169	169	168	173	172	168	169
Середнє арифметичне - 170 **Середньоквадратичне відхилення - 3,1**															

Вихідні дані та варіанти індивідуальних завдань наведено в додатку А.

Контрольні питання

1 У чьому полягає сутність експериментально-статичних методів математичного моделювання?

2 Що собою являють активний та пасивний експеримент?

3 Навести приклади керованих та некерованих факторів у бетоноведенні?

4 Що називається вибіркою та генеральною сукупністю вимірювань у математичній статистиці?

5 Що характеризує коефіцієнти кореляції в процесі математичного моделювання?

Практична робота 2

ФАКТОРНЕ ПЛАНУВАННЯ АКТИВНОГО ЕКСПЕРИМЕНТА

Мета роботи - ознайомитись з методикою планування та проведення багатофакторного експерименту. За результатами проведеного двохфакторного експерименту знайти рівняння регресії функції відгуку в кодованих факторах та в натуральному вигляді. Перевірити адекватність рівняння регресії об'єкта, з'ясувати що воно описує за критерієм Фішера.

Загальні відомості

У випадку, коли факторами легко керувати, для отримання математичної моделі доцільно провести активний експеримент, тобто експеримент, за якого значення факторів (вхідних параметрів) будуть змінюватися за бажанням наглядача. При цьому задача побудови моделі, тобто визначення вигляду рівняння регресії та його коефіцієнтів, формулюється аналогічно до раніше розглянутої за пасивного експерименту, однак, процедура суттєво спрощується завдяки плануванню експерименту.

Плануванням експерименту називають процедуру вибору числа та умов проведених дослідів, необхідних та достатніх для розв'язання встановленої задачі з необхідною точністю.

Якщо припустити, що математична модель є лінійною, тобто має вигляд $y=A_0+A_1 \cdot x+A_2 \cdot x^2$, то для проведення дослідів достатньо мати для кожного фактора лише два рівні: максимальний та мінімальний. В такому випадку проводять так званий факторний експеримент типу 2^n, де 2 – число рівнів; n – кількість факторів.У галузі будівельних матеріалів раціональною можна вважати кількість факторів, що складає не більше 3-4. З цією метою складають матрицю планування, що являє собою таблицю, яка містить інформацію про кількість та умови проведення дослідів.

Експеримент, за якого реалізуються всі можливі поєднання рівнів факторів, називають **повним факторним експериментом** (ПФЕ).

Перевагами ПФЕ є простота вирішення системи рівнянь оцінювання параметрів; статистична надмірність кількості вимірювань, яка зменшує вплив похибок окремих вимірювань на оцінку параметрів.

Зі збільшенням кількості факторів в ПФЕ швидко зростає кількість дослідів, які значно перевищують кількість коефіцієнтів, що відшукуються. В таких випадках доцільно використовувати дробові факторні експерименти (ДФЕ), що являють собою певну частину повного плану.

Для побудови дробового факторного плану 2^{n-p} з **n** факторів відбирають n-p основних факторів, для яких будують повний факторний план. Потім цей план доповнюють p стовпчиками, які відповідають факторам, що залишилися. Кожен з p стовпчиків отримується як результат поелементного перемноження не менш ніж двох і не більш ніж n-p визначених стовпчиків, які відповідають основним факторам. Для визначення способу утворення кожного з стовпчиків

ДФЕ вводиться поняття **генератора плану**, що являє собою добуток деякого числа основних факторів, які визначають значення елементів кожного з додаткових p стовпчиків матриці плану. Очевидно, що у випадку ДФЕ типу 2^{n-p} число генераторів повинне дорівнювати p.

Незважаючи на деяку складність побудови матриці у ДФЕ та часткову втрату інформації, цей експеримент потребує значно меншого числа дослідів у порівняно з ПФЕ. Наприклад, ПФЕ типу 2^7 налічує 128 дослідів, а ДФЕ 2^{7-4} дозволяє вирішити цю саму задачу з достатньою точністю провівши лише вісім дослідів.

Природно, що ПФЕ та ДФЕ не вичерпують теорію планування, так як використовуються тільки для лінійних моделей. В інших випадках використовують більш складні трьохрівневі плани, композиційні, рототабельні та ін. У цілому використання того або іншого плану визначається адекватністю моделі, тому ускладнювати план слід лише в тому випадку, коли така умова не виконується.

Приклад порядку планування і розрахунку двох факторного експерименту

У практичній діяльності часто потрібно оцінити параметри деякої системи, тобто побудувати її математичну модель і знайти числові значення параметрів цієї моделі. У якості вихідних даних для побудови моделі служать результати експерименту, що являє собою сукупність декількох вимірювань, виконаних за певним планом. У простому випадку план є описом умов проведення вимірювань, тобто значення вхідних параметрів(факторів) під час вимірювання.

У якості прикладу систем, оцінка параметрів яких актуальна з практичної точки зору, можуть служити різні технологічні процеси. З метою дослідження впливу двох параметрів (наприклад, впливу В/Ц та вмісту хімічної добавки) на загальне тепловиділення бетонної суміші було проведено двохфакторний планований експеримент, план якого додається (ортогональний план другого порядку) [8, стор.184].

У процесі досліджень кожний з факторів знаходився або на верхньому, або на нижньому рівні, або в центрі плану.

Наприклад, водоцементне співвідношення (“В/Ц”) складає: 0,4, 0,5 і 0,6 (три рівні). У кодованому вигляді вони записувалися у вигляді –1, 0, +1 (табл. 2.1, стовпчик “Фактор 1”).

Вміст хімічної добавки (“Д”) у процентному відношенні до маси цементу в експерименті набував значення 1%, 1,5% і 2%. У кодованому вигляді вони записувалися у вигляді –1, 0, +1 (див. таблицю 2.1, стовпчик “Фактор 2”).

План реалізувався наступним чином.

Перший експеримент (табл.2.1, цей рядок виділено фоном) – фактор 1 знаходився на рівні +1 (В/Ц–0,6), фактор 2 знаходився на рівні +1 (вміст добавки - 2%).

Другий експеримент (табл.2.1) – фактор 1 знаходився на рівні +1 (В/Ц – 0,4), фактор 2 знаходився на рівні –1 (вміст добавки - 1%).

Третій експеримент (табл.2.1) – фактор 1 знаходився на рівні –1 (В/Ц – 0,6), фактор 2 знаходився на рівні –1 (вміст добавки - 1%) так далі за таким самим принципом.

Перехід від натуральних значень досліджуваних змінних ("В/Ц" і "Д" – водоцементне співвідношення і добавка) до їх кодованих значень (X_1 і X_2) здійснюємо наступним чином:

$$\left.\begin{aligned} X_1 &= \frac{В/Ц - В/Ц_{середнє}}{\Delta В/Ц} = \frac{В/Ц - 0{,}5}{0{,}1} \\ X_2 &= \frac{Д - Д_{середнє}}{\Delta Д} = \frac{Д - 1{,}5}{0{,}5} \end{aligned}\right\}, \qquad (2.1)$$

де $В/Ц_{середнє}$ – середнє значення водо цементного співвідношення – центр плану ($Ц_{середнє} = 0{,}5$),

$\Delta В/Ц$ – зміна (варіація) В/Ц на верхньому й нижньому рівнях відносно центра плану ($\Delta В/Ц = 0{,}1$);

$Д_{середнє}$ – середнє значення вмісту добавки – центр плану ($Д_{середнє} = 1{,}5\%$);

$\Delta Д$ – зміна (варіація) вмісту добавки на верхньому й нижньому рівні відносно центра плану ($\Delta Д = 0{,}5\%$).

У таблиці 2.1. наводяться експериментальні значення досліджуваної функції. Кожний експеримент було проведено тричі (результати – у стовпчиках "Замір 1", "Замір 2" і "Замір 3"), середні значення трьох замірів – у стовпчику "Середнє значення".

Кількість експериментів розраховується таким чином: $N = n^k$,

де n – кількість рівнів, k – кількість факторів.

$N = 3^2 = 9$.

Таблиця 2.1 - Таблиця вихідних даних та кодування факторів

Значення фактора				Значення загального тепловиділення, кал/год., **три заміри** та середнє значення			
Фактор 1 (В/Ц)		Фактор 2 (вміст добавки)					
натуральне значення, %	кодоване значення, X_1	натуральне значення, %	кодоване значення, X_2	Замір 1	Замір 2	Замір 3	Середнє значення, Y
0,6	+1	2%	+1	33,8	32,7	37	**34,5**
0,6	+1	1%	–1	12	16	14	**14**
0,4	–1	1%	–1	19	22	22	**21**
0,4	–1	2%	+1	34	32	35	**33,67**
0,6	+1	1,5%	0	17	18	19	**18**
0,4	–1	1,5%	0	21	19	20	**20**
0,5	0	2%	+1	17	19	18	**18**
0,5	0	1%	–1	2	1,8	2,2	**2**
0,5	0	1,5%	0	2,5	3	3,5	**3**

Задачі

1 Записати рівняння регресії функції відгуку у кодованих факторах у вигляді

$$y=b_0+b_1\cdot x_1+b_2\cdot x_2+b_3\cdot x_1^2+b_4\cdot x_2^2+b_5\cdot x_1\cdot x_2; \quad (2.2)$$

$$\text{або } y=b_0+b_1\cdot x_1+b_2\cdot x_2+b_{11}\cdot x_1^2+b_{22}\cdot x_2^2+b_{12}\cdot x_1\cdot x_2. \quad (2.3)$$

2 Записати рівняння регресії у натуральному вигляді.

3 Перевірити адекватність знайденого рівняння регресії щодо того об'єкта, який воно описує за критерієм Фішера. Зробити висновок щодо адекватності.

Вихідні дані з варіантами індивідуальних завдань (за зразком табл.2.1) (додаток Б). Всі варіанти завдань дані для того самого плану експерименту, що розглянуто у прикладі (ортогональний двохфакторний план другого порядку).

Контрольні питання

1 Дати визначення рівняння регресії?

2 З якою метою використовують критерії Фішера та Ст´юдента?

3 Що собою являє планування експерименту?

4 Яким чином складається матриця повного факторного експерименту?

5 У яких випадках доцільно використовувати планування дробового факторного експерименту?

Список рекомендованої літератури для виконання практичних робіт 1 і 2

1 Гмурман В.Е. Теория вероятностей и математическая статистика: Учебное пособие для вузов. — 10-е издание, стереотипное. — Москва: Высшая школа, 2004. — 479 с.

2 Елисеева И.И., Юзбашев М.М. Общая теория статистики: Учебник / Под ред. И.И. Елисеевой. — 4-е издание, переработанное и дополненное. — Москва: Финансы и Статистика, 2002. — 480 с.

3 Адлер Ю.П., Маркова Е.В., Грановский Ю.В. Планирование эксперимента при поиск оптимальних условий. — М.: Наука, 1976. — 279 с.

4 Монтгомери Д. К. Планировани еэксперимента и анализ данных: Пер. с англ. — Л.: Судостроение, 1980. — 384 с.

5 Ахназарова С.Л., Кафаров В.В. Оптимизация эксперимента в химии и химической технологии. - М.: Высшая школа, 1978. – 319с.

6 Кафаров В.В., Глебов М.Б. Математическое моделирование основних химических производств. – М.: «Высшая школа», 1991. – 400с.

7 Грушко И.М., Сиденко В.М. Основы научных исследований. – 3-е изд., перераб. и доп. – Харьков: Вища школа. Изд-во при Харьк. ун-те, 1983. – 224 с.

8 О.Ю. Крот, О.С. Непорожнєв, О.П. Крот. Лабораторний практикум з вивчення дисципліни "Основи наукових досліджень": Навчально-методичний посібник.- Х.: ХДТУБА, 2009. - 103 с.

Практична робота 3

ФАЗОВІ РІВНОВАГИ

Загальні відомості

Речовина в процесі зміни тиску й температури може переходити з одного агрегатного стану в інший. Такі переходи, що відбуваються за постійної температури, називаються **фазовими переходами першого роду**. Кількість теплоти, яку речовина одержує з навколишнього середовища або віддає в навколишнє середовище під час фазового переходу, є прихованою **теплотою** фазового переходу $\lambda_{фп}$. Якщо розглядається гетерогенна система, в якій немає хімічних взаємодій, а можливі лише фазові переходи, то за сталості температури й тиску в системі існує, так звана, **фазова рівновага**. Фазова рівновага характеризується деяким числом фаз, компонентів і числом ступенів термодинамічної свободи системи.

Компонент – це хімічно однорідна складова частина системи, яка може бути виділена з системи й існувати поза нею. Число незалежних компонентів системи дорівнює числу компонентів мінус число можливих хімічних реакцій між ними. **Число ступенів свободи** – це число параметрів стану системи, які можуть бути одночасно довільно змінені в деяких межах без зміни числа й природи фаз в системі. Число ступенів свободи гетерогенної термодинамічної системи, що перебуває в стані фазової рівноваги, визначається **правилом фаз**, сформульованим **Дж. Гіббсом**:

Число ступенів свободи рівноважної термодинамічної системи С дорівнює числу незалежних компонентів системи До мінус число фаз Ф плюс число зовнішніх факторів, що впливають на рівновагу.

Для системи, на яку з зовнішніх факторів впливають тільки температура і тиск, можна записати:

$$\mathbf{C = K - Ф + 2} \qquad (3.1)$$

Системи прийнято класифікувати за кількістю компонентів (одно-, двокомпонентні і т.д.), за числом фаз (одно-, двофазні і т.д.) і числом ступенів свободи (інваріантні, моноваріантні, діваріантні і т.д.). Для систем із фазовими переходами зазвичай розглядають графічну залежність стану системи від зовнішніх умов, так звані, **діаграми стану**.

Аналіз діаграм стану дозволяє визначити число фаз у системі, межі їх існування, характер взаємодії компонентів. В основі аналізу діаграм стану лежать два принципи: **принцип безперервності й принцип відповідності**. Згідно з принципом безперервності, за безперервної зміни параметрів стану всі властивості окремих фаз змінюються також безупинно; властивості системи в цілому змінюються безперервно доти пір, доки не зміниться число або природа фаз у системі, що призводить до стрибкоподібної зміни властивостей системи. Згідно з принципом відповідності, на діаграмі стану системи кожній фазі відповідає частина площини - поле фази. Лінії перетину площин відповідають рівновазі між двома фазами. Будь-яка точка на діаграмі стану (так звана

фігуративна точка) відповідає деякому стану системи з певними значеннями параметрів стану.

Приклад використання однокомпонентної діаграми

Розглянемо й проаналізуємо діаграму стану води (рис.3.1). Оскільки вода-це єдина речовина, яка присутня в системі, то число незалежних компонентів К = 1. В системі можливі три фазові рівноваги: між рідиною і газом (лінія ОА - залежність тиску насиченої пари води від температури), твердим тілом і газом (лінія ОВ - залежність тиску насиченої пари над льодом від температури), твердим тілом і рідиною (лінія ОС - залежність температури плавлення льоду від тиску). Три криві мають точку перетину О, що називається потрійною точкою води; потрійна точка відповідає рівновазі між трьома фазами.

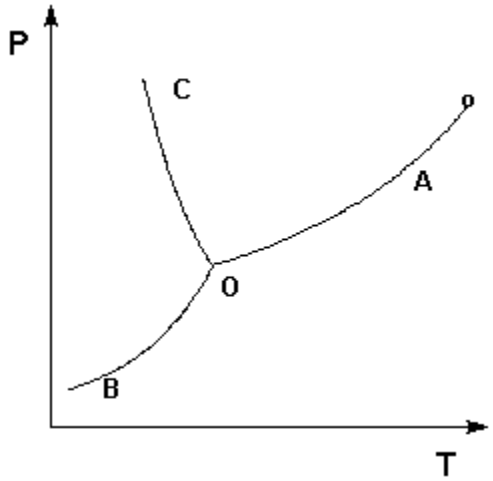


Рисунок 3.1- Діаграма стану води

У потрійний точці система є трифазною і число ступенів свободи дорівнює нулю; три фази можуть знаходитися в рівновазі лише за строго визначених значень температури й тиску (для води потрійна точка відповідає стану з Р = 6,1 кПа і Т = 273,16 К).

Крива ОВ теоретично продовжується до абсолютного нуля, а крива тиску насиченої пари над рідиною ОА закінчується в критичній точці води ($Т_{кр}$=607,46К, $Р_{КР}$ = 19,5 МПа); в умовах, якщо температура э вищою за критичну, газ і рідина не можуть існувати як окремі фази. Крива ОС у верхній частині (за високих тисків) змінює свій нахил (з'являються нові кристалічні фази, щільність яких, на відміну від звичайного льоду є вищою, ніж у води).

Всередині кожної з областей діаграми (АОВ, ВОС, АОС) система є однофазною; число ступенів свободи системи дорівнює двом (система є діваріантною), тобто можна одночасно змінювати і температуру, і тиск, не викликаючи зміни числа фаз у системі:

$$С = 1 - 1 + 2 = 2.$$

На кожній з ліній число фаз у системі дорівнює двом і, згідно з правилом фаз, система є моноваріантною, тобто для кожного значення температури існує лише одне значення тиску, за якого система є двофазною:

$$С = 1 - 2 + 2 = 1.$$

Вплив тиску на температуру фазового переходу описує рівняння Клаузіуса:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\lambda_{фп}}{T_{фп}\Delta V_{фп}} . \qquad (2.2)$$

У даному випадку $\Delta V_{фп} = V_2 - V_1$ - це зміна молярного об'єму речовини в результаті фазового переходу (причому V_2 відноситься до стану, перехід до якого супроводжується поглинанням теплоти). Рівняння Клаузіуса- Клапейрона дозволяє пояснити нахил кривих рівноваги на діаграмі стану однокомпонентної системи. Для переходів "рідина - пара" і "тверда речовина - пар" ΔV завжди є більшим за нуль; тому криві на діаграмі стану, що відповідають цим рівновагам, завжди нахилені вправо (підвищення температури завжди збільшує тиск насиченої пари). Оскільки молярний об'єм газу звичайно більший за молярний об'єм тієї самої речовини в рідкому або твердому агрегатних станах ($V_г >> V_ж$, $V_г >> V_т$), та рівняння (2.2) для приватних випадків випаровування і сублімації набуде наступного вигляду:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\lambda_{фп}}{T_{фп}V_г} . \qquad (2.3)$$

Для багатьох речовин прихована теплота пароутворення або сублімації є постійною на у великому інтервалі температур, отже, рівняння (2.3) можна проінтегрувати:

$$\ln\left(\frac{P_2}{P_1}\right) = \frac{\lambda_{фп}}{R}\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right) \qquad (2.4)$$

Крива рівноваги "тверда речовина - рідина" на діаграмах стану води та вісмуту нахилена вліво, а на діаграмах стану інших речовин - вправо. Це пов'язано з тим, що густина води є більшою, за щільність льоду (і густина рідкого вісмуту більша за його щільність в твердому стані), тобто плавлення супроводжується зменшенням об'єму ($\Delta V < 0$). Як випливає з виразу (2.4), в данному випадку збільшення тиску буде знижувати температуру фазового переходу "тверде тіло - рідина" (воду й вісмут відносять до так званих аномальних речовин). Для всіх інших речовин (нормальних) $\Delta V_{пл} > 0$ і, згідно з рівнянням Клаузіуса - Клапейрона, збільшення тиску призводить до підвищення температури плавлення.

Фазові діаграми систем, зазвичай, представляють наступним чином: на осі ординат відкладають температуру, а на осі абсцис - склад. Склад можна виражати різними способами: мольними ставленнями, мольними частками, ваговими частками або масовими відсотками. Традиційно склад виражають масовими відсотками, рідше користуються мольним співвідношенням. Такі діаграми мають недолік, пов’язаний з неможливістю безпосередньо дізнатися про молярний склад, але, оскільки стехіометричні комплекси зустрічаються в даних системах досить рідко, то це не так уже й суттєво. Масові шкали забезпечують більш зручний поділ площі діаграми на зони стабільності різних фаз. Крім того, таке подання фазової діаграми єдино можливе в тому випадку, якщо склад точно не з’ясований.

У трикомпонентній системі за постійного тиску система має максимум три ступені свободи, тобто можна варіювати температуру й дві концентрації. Щоб уявити фазову діаграму на площині, можна обрати різну стратегію залежно від системи та задачі, а саме: зафіксувати температуру або одну з концентрацій, або відношення кількостей двох компонентів. Зазвичай визначають фазові рівноваги за постійної температури, використовуючи трикутники Гіббса, вершини якого представляють три чистих компоненти, а бічні сторони трикутника - три двокомпонентні системи. Усередині трикутника присутні всі три компоненти і їх кількості зчитуються, як це показано на рисунку 3.2. Щоб проілюструвати вплив температури на фазову поведінку, зображають безліч ізотермічних трикутників у вигляді трикутної призми (рис. 3.3).

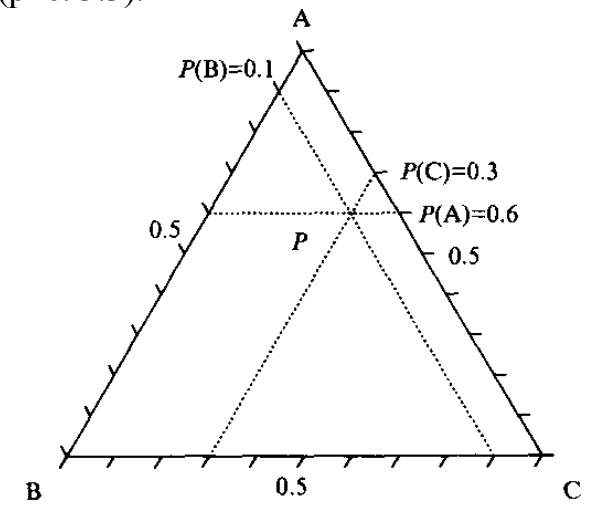


Рисунок 3.2 - Трикомпонентна система

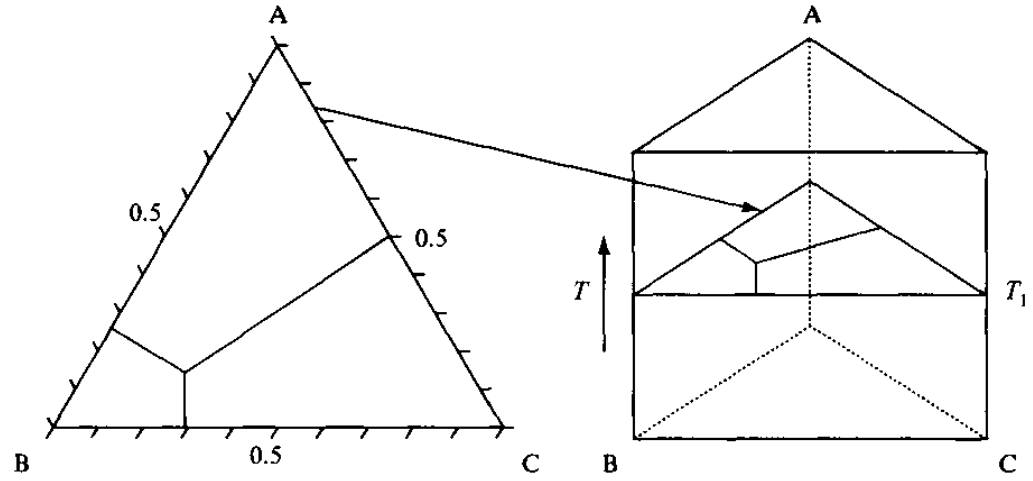


Рисунок 3.3 – Ізотермічна тройна фазова діаграмма ($T=T_1$).
Тройна діаграма у вигляді призми

Завдання

1 У вказанних точках на діаграмі стану визначити кількість ступеней свободи та вказати область існування данного стану.

2 На діаграмі стану двохкомпонентної системи вказати області, які характеризуються одною, двома та трьома ступенями свободи.

3 На трафареті трьохкомпонентної системи (трикутник концентрацій) нанести точки, які відповідають концентрації компонентів вказаних викладачем.

4 На діаграмі трьохкомпонентної системи у точках, які вказав викладач, визначити концентрації компонентів.

Діаграми стану наведені у додатку В.

Контрольні питання

1 Сформулюйте правило фаз.
2 Дайте визначення ступеня свободи, компонента, фази.
3 У чому полягає аналіз діаграм стану?
4 Що собою являють двохкомпонентні діаграми стану?
5 Що собою являють трьохкомпонентні діаграми стану?

Частина 2 ФІЗИКО-ХІМІЧНІ МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

Метод (від грец. μέθοδος — «шлях через») – це систематизована сукупність кроків, які потрібно здійснити для розв'язання певної задачі або 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 не завжди реалізується в сукупності дій, але саме за особливостями окремого прийому відрізняють та систематизують методи.

Дослідження властивостей матеріалів на сучасному науковому рівні спираються не на дані одного якого-небудь методу дослідження, навіть най здійсненнішого, а на дані комплексу незалежних методів. Тільки такий комплексний підхід до дослідження об'єкта 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 широкого розповсюдження набули апаратурні фізико - хімічні методи дослідження. Існує безліч методів дослідження, а саме: оптичний, рентгенівський, електрофізичні й електрохімічні, термічні, ультразвукові, реології, які в свою чергу підрозділяються на безліч видів методів аналізу.

До термічних методів аналізу відносяться :

- диференціальний термічний аналіз (ДТА; дериватограф);
- термокінетичний 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 й фіксувати різні фізичні величини, зміна яких обумовлена хімічними реакціями. Такі методи, як рентгеноструктурні, диференційно-термічні, оптико-мікроскопічний та інші дозволяють визначати й фіксувати різні фізичні величини, що характеризують властивості строго визначених речовин або матеріалів. Наприклад, спектри поглинання або рентгенограми індивідуальні для кожної речовини. За кристалооптичними характеристиками можна визначити мінерали, з яких складаються дані будівельні матеріали. Форма й розміри пор та особливості їх розташування дозволяють визначати окремі структурні характеристики матеріалу, що обумовлюють визначені фізико-механічні властивості. Результати фізико-хімічного аналізу використовуються для керування технологічними процесами та для одержання будівельних матеріалів із заданими властивостями.

Лабораторна робота 1

ДИФЕРЕНЦІЙНО-ТЕРМІЧНИЙ АНАЛІЗ

Мета роботи - ознайомлення з методикою проведення термічного аналізу глин, будівельного гіпсу, клінкерних мінералів.

Загальні відомості

Плавлення, кристалізація, зневоднювання, розпад складних з'єднань, полімерні перетворення та інші фізичні й хімічні процеси супроводжуються виділенням або поглинанням тепла. Такі перетворення фіксуються за допомогою термічного аналізу.

У процесі термічного аналізу найбільш часто визначають зміни: теплової енергії – диференційно-термічний аналіз (ДТА); ваги – термогравіметрія (ТГ); розмірів зразків – дилатометрія; обсягу газових виділень – газова волюмометрія. Усі ці види термічного аналізу застосовуються як самостійно, так і комплексно.

Найбільш розповсюдженим є диференційно-термічний аналіз паралельний з термогравіметрією.

Сутність методу ДТА полягає в установленні різних фазових перетворень у досліджуваних об'єктах на підставі теплових ефектів, що супроводжують такі перетворення.

Термічний аналіз дозволяє розкривати тонкі розходження в природі складних речовин, які частіше за все не піддаються вивченню іншими методами. Наприклад, використання ДТА дозволяє вивчати фізико-хімічну природу рядів скритокристалічних і колоїдних утворень, що не ідентифікуються рентгеноструктурним і оптико-мікроскопічним методами.

Прилад для термічного аналізу. Принцип дії

Основними вузлами установки для диференційно-термічного аналізу (рис.1.1) є: утримувачі зразків 1, термопари 2, нагрівальні печі 3, терморегулятори 4, реєструючі прилади 5.

Досліджувана проба, приготовлена у вигляді визначеної навіски від 0,1 до 0,5 г, поміщається в спеціальну кювету з плавленого кварцу або вогнетривів. У якості еталона використовується прожарений глинозем Al_2O_3. У досліджуваній пробі й еталоні розташовуються спаї температурної і диференційної термопар. Термопара – це контактний термометр, принцип дії якого засновано на вимірюванні термоелектрорушійної сили (ТЕРС) і відповідного їй термоструму.

Термоаналізатор складається з високоточних ваг з тиглями, які розміщуються в камері невеликої електропечі. У безпосередній близькості від зразка, наприклад, під денцем тигля, знаходиться контрольна термопара, яка з високою точністю вимірює температуру. Камера печі може заповнюватися інертним газом для запобігання окислення або інших небажаних реакцій. Для управління вимірювань апаратурою та зняття показань використовується комп'ютер.

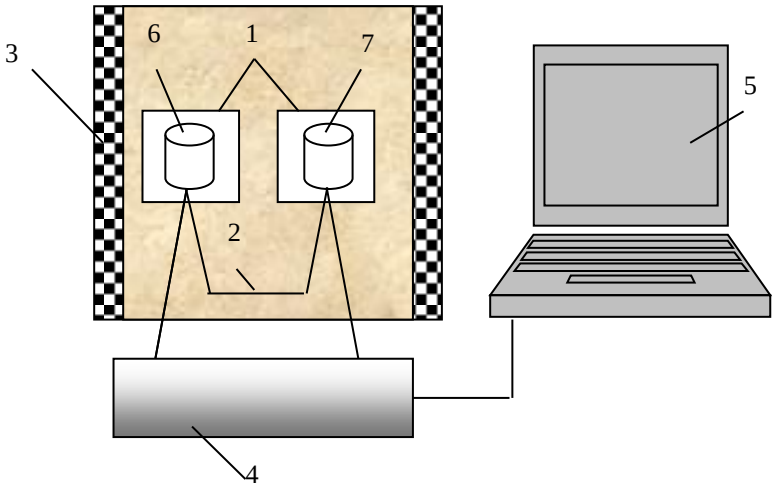


Рисунок 1.1 - Схема установки для ДТА:

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

У процесі експерименту нагрівальна піч забезпечує нагрівання еталона і зразка з постійною швидкістю. У зразку внаслідок реакцій, що протікають, відбувається підвищення або зниження температури (екзо- або ендотермічні ефекти).

У процесі аналізу температура підвищується з постійною швидкістю. Зміна маси записується залежно від температури. Верхня межа температури обмежена тільки можливостями приладу, тому може досягати 1500 ° С і більше. При цьому завдяки надійній теплоізоляції печі температура на її зовнішній поверхні є невисокою і не викликає опіку.

У методі ТГ-аналізу висока роздільна здатність досягається за рахунок наявності петлі зворотного зв'язку між вагою зразка і його температурою. Нагрівання сповільнюється в міру зміни ваги зразка і, таким чином, температуру, за якої змінюється вага, можна встановити з великою точністю. Велика кількість сучасних термоаналізаторів дозволяє підключити до вихідного штуцера печі інфрачервоний спектрофотометр для безпосереднього аналізу хімічного складу газу.

Сучасні прилади для термографічного аналізу дають можливість одночасно автоматично записувати всі чотири криві: ТА, ДТА, ТГ і ДТГ, в області температур від -190°С до +3000°С з швидкістю нагріву від 0,1 до 300 °С/хв.

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

Приклади використання диференційно-термічного аналізу

Мінерали глин та глини. Глинисті породи складаються з мінералів та домішок, які утворюють глину. Зміни, які проходять в процесі випалу каолініту: $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_20$, а також у процесі взаємодії мінералів з продуктами розпаду, наведено на рисунку 1.2.

Розшифрування термограми: перший ендоефект з'являється за температури 130 °С. Це обумовлено випарюванням адсорбційно пов'язаної води. Другий ефект (560 - 590 ^{0}С) відповідає втраті хімічно пов'язаної води. У результаті дегідратації каолиниту утворюється мета каолініт: $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$, який розпадається в інтервалі 550 - 830 °С на первинні окиси: Al_2O_3 і SiO_2, а в інтервалі 920 - 980 °С утворюється новий мінерал - мулит $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$, зміст якого зростає з підвищенням температури. Цей мінерал надає вихідним матеріалам, що випалюються, необхідних якостей.

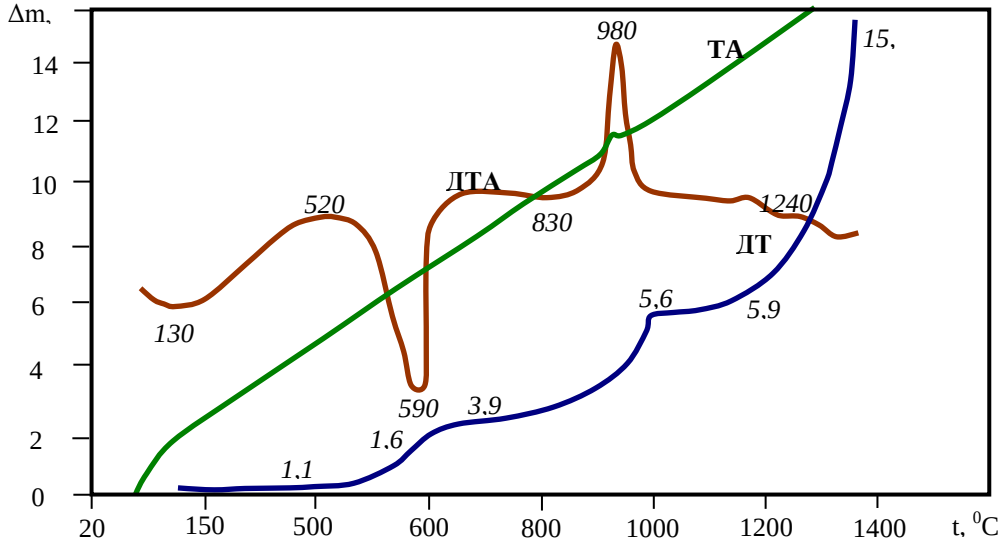


Рисунок 1.2 - Комплексна термограма каоліну

Гіпс. За допомогою термічного аналізу можна з достовірною точністю визначити природу й число фаз у сумішах мінералів та сировинних будівельних матеріалів. Наприклад, для природного гіпсу $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ (рис. 1.3) фіксуються наступні ефекти: 90 - 100 °С - обезводнювання двоводного гіпсу до напівводного $CaSO_4 \cdot 0{,}5H_2O$; 173 - 180 °С - обезводнення напівводного гіпсу до ангідриту - 310 - 320 °С.

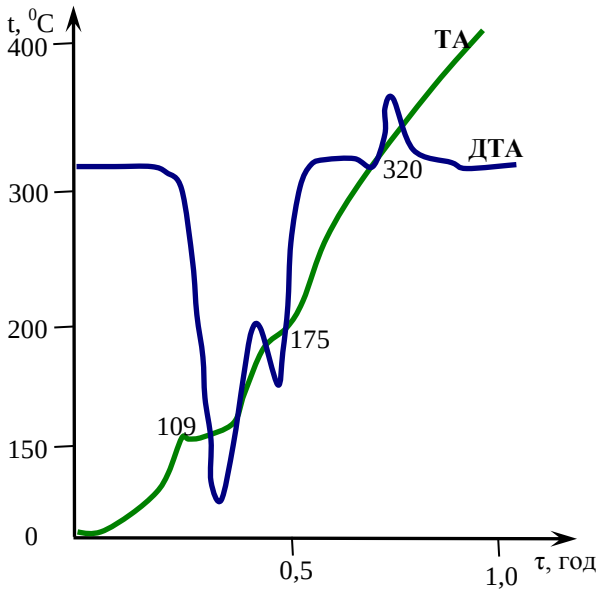


Рисунок 1.3 – Комплексна термограма гіпсу

Порядок виконання лабораторної роботи

1 Зважуються навішення (50-100мг) досліджуваного зразка й еталона (Al_2O_3) і поміщаються в піч дериватографа.

2 Із клавіатури персонального комп'ютера в діалоговому режимі вводяться дані про досліджуваний зразок, температурний інтервал вимірювань, швидкості нагрівання тощо.

3 Виконується тарирування і зважування зразка на мікровагах дериватографа.

4 Вмикається піч для нагрівання і виконується зняття комплексних термогравіметричних залежностей досліджуваного зразка.

5 Після закінчення вимірювань виконується обробка результатів експерименту та їхнє виведення на принтер у вигляді таблиці й графічних залежностей.

6 За кривими DTA iTG визначаються параметри фазових перетворень: початок, закінчення і максимум теплових ефектів, втрата маси зразком.

7 Результати заносіться до таблиці 1.

Таблиця 1- Результати вимірювань

Втрата маси, %	Температура		
	Початку	максимуму (мінімуму)	закінчення

8 Формулюються висновки за отриманими даними.

Контрольні питання

1 Сутність і призначення термічного аналізу.

2 Принципова будова дериватографа.

3 Основні залежності термічного аналізу.

4 Що таке термопара?

Список літератури

1 Курнаков Н.С. Введение в физико-химическийанализ. – Л. – М.: Изд. АН СССР, 1940. – 561 с.

2 Горшков В.С., Тимашев В.В., Савельев В.Г. Методыфизико-химическогоанализавяжущихвеществ. – М.: Высш. шк., 1981. – 335с.

3 Бабушкин В.И., Матвеев Г.М., Мчедлов-Петросян О.П. Термодинамикасиликатов. – М.: Госстройиздат, 1962. – 265 с.

4 У. Уэндландт. Термическиеметодыанализа. – М.: "МИР,1978. - 527 с.

Лабораторна робота 2

ТЕРМОДИНАМІЧНИЙ АНАЛІЗ

Мета роботи – ознайомлення з методикою проведення темодинамічного аналізу з використанням диференціального скануючого калориметра.

Загальні відомості

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

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

Хімічно пов'язана вода є частиною новоутворень гідратів.

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

Відмінність між поровою і об'ємною водою обумовлена спотворенням її структури внаслідок взаємодії з поверхнею стінок пор. Як результат - зміна таких її властивостей, як щільність, в'язкість, температура кристалізації. Чим меншими є розміри пор, тим сильніше змінюються властивості порової рідини. Між розмірами пор і температурою кристалізації порової води цементного каменю з рівнянь рівноважного стану фаз може бути встановлена характерна залежність.

На базі методу скануючої калориметрії розроблений метод термопорометрії цементного каменю, за допомогою якого оцінюються фазовий склад рідкої фази, форми зв'язку води, широкий спектр характеристик порової структури : розмір і форма, розподіл за розмірами пор, обчислюються кінетичні показники гідратації.

Знаючи температуру кристалізації можна розрахувати розміри пор. Для визначення температури кристалізації найкраще підходить метод диференціальної скануючої калориметрії (ДСК), який дозволяє реєструвати температуру з точністю до 1^0С в режимі постійної зміни температури з постійною швидкістю, тобто по суті є експрес-методом.

Пристрій для термодинамічного аналізу. Принцип дії

Метод ДСК заснований на зміні температури калориметричної системи з постійною швидкістю при збереженні температури оболонки постійної

(рис.2.1). Нагрівання і охолодження досліджуваного зразка 2 і еталону 3 відбувається так, щоб у будь-який момент часу їх середня температура відповідала програмно заданій температурі.

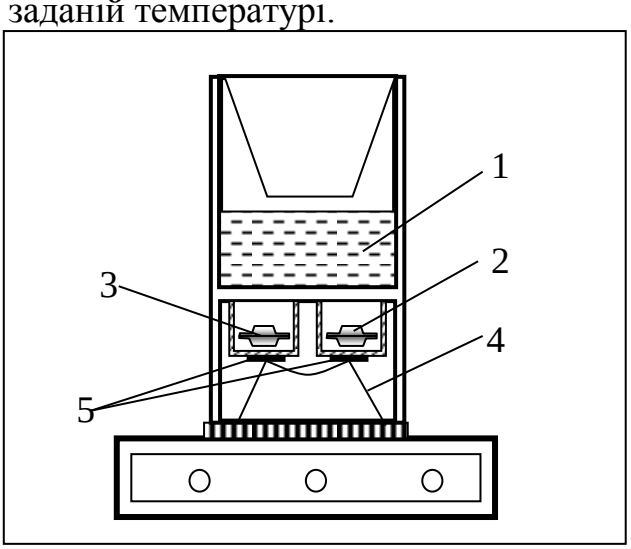


Рисунок.2.1 - Принципова схема скануючого калориметра

1 – оболонка калориметра; 2 - робоче вічко; 3 - еталонний вічко;
4 - нагрівачі вічок; 5,6 - датчики температур вічок і диференціальної температури, відповідно; 7 - блок терморегулювання

Калориметричні вічка 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 кожним із яких розташовані нагрівачі 4 і датчики температури 5. Осередки розташовані в середині ізотермічної оболонки 1.

Метод термопорометрії заснований на аналізі залежності температури кристалізації води в порах матеріалу від розмірів пор. 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 й охолоджується із швидкістю 0,5 - 1,0 ^{0}С/хв до -60^{0}С. В еталонному осередку знаходиться порожня капсула з рівною масою. У міру охолодження реєструються фазові переходи порової води, за якими визначаються параметри порової структури.

Аналіз фазових перетворень води, що міститься в цементному камені, на лід здійснюється шляхом визначення температури й теплоти перетворення води на лід. Вимірюваний тепловий потік обчислюється як різниця енергій, що підводяться до калориметричних вічок. Експериментальна крива є часовою або температурною залежністю різниці електричних потужностей, що підводяться до вічок. Оскільки вічка відрізняються тільки наявністю досліджуваного зразка в одному з них, то різниця потужностей буде обумовлена фазовими перетвореннями води в зразку і пропорційна тепловому потоку.

Приклади використання ДСК

Таким чином, температуру й теплоту фазового перетворення "вода-лід" можна розрахувати безпосередньо з експериментальних кривих з досить високою точністю (рис. 2.2).

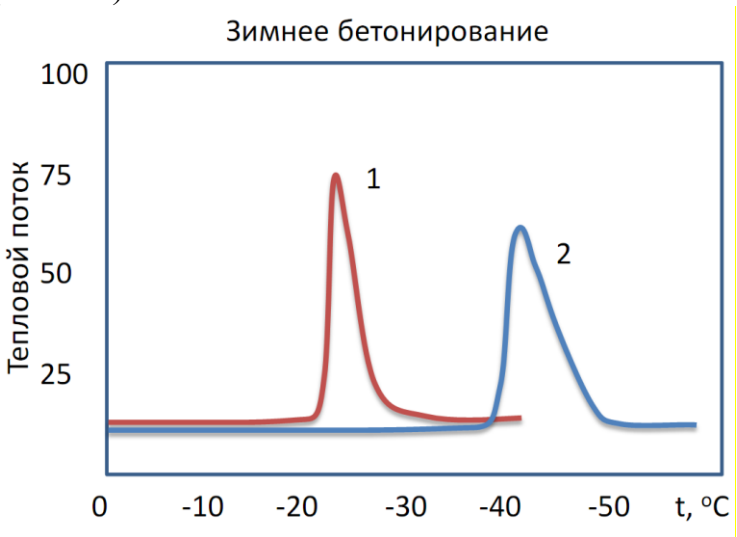


Рисунок. 2.2 -Температура замерзання порової рідини (льодоутворення)
1 – без добавки; 2 – з добавкою3% $NaNO_2$

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 перетворення води.

Теплота фазового перетворення визначається інтеграцією вихідного сигналу калориметра і зміною внутрішньої енергії системи. Розглядаючи кожну ділянку кривої, визначають питомі теплоємності води й льоду за цієї температури й відповідно їх маси (рис. 2.3).

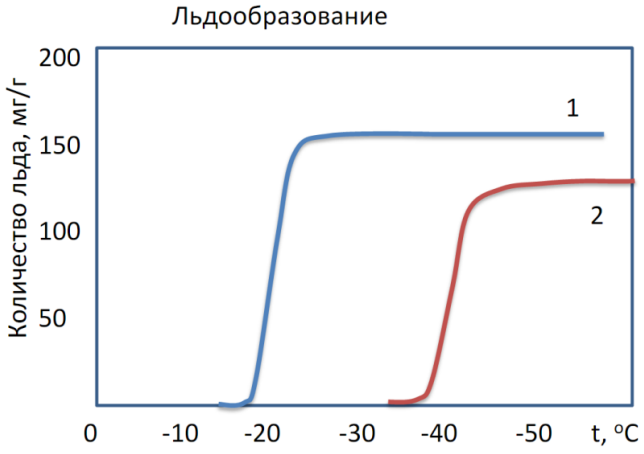


Рисунок. 2.3 - Льодоутворення у цементному камні
1 – без добавки; 2 – з добавкою 3% $NaNO_2$

Розділяючи, таким чином, пори за розмірами й визначаючи теплоту фазового переходу, що відповідає певному розміру, можна обчислити кількість води з різними формами зв'язку. За змінами кількостей вільної і пов'язаної води можна визначити міру гідратації цементу.

Порядок виконання лабораторної роботи

1 Досліджуваний зразок тверднучого цементу масою до 50 мг поміщається в алюмінієву капсулу, яка герметично запечатується на спеціальному пресі. В еталонному осередку знаходиться порожня капсула з рівною масою.

2 З клавіатури персонального комп'ютера в діалоговому режимі вводяться дані про досліджуваний зразок, температурний інтервал вимірювань, швидкості охолодження тощо.

3 Виконується тарирування і вихід прибору на нульову лінію.

4 Далі зразки охолоджуються із швидкістю 0,5 - 1,0 ^{0}С/хв до -60^{0}С.

5 Після закінчення вимірювань виконується обробка результатів експерименту та їхнє виведення на принтер у вигляді таблиці й графічних залежностей.

6 За отриманими даними визначаються параметри фазових перетворень.

7 Студенти оцінюють форми зв'язку води, характеристики порової структури: розмір і форму, розподіл за розмірами пор, обчислюють кінетичні показники гідратації.

8 Формулюють висновки за отриманими даними.

Контрольні питання

1. Сутність і призначення термодинамічного аналізу.
2. Принципова будова диференціального скануючого калориметра
3. Основні залежності, які отримують на базі методу скануючої калориметрії.
4. Форми зв'язку води.
5. Види, розмір та форма пор у цементному камені

Список література

1. Вербек Г. Дж., Хельмут Р. А. Структура и физическиесвойства цементного теста //ПятыйМеждународныйконгресс по химиицемента. М.: Стройиздат, 1973.-С. 250.
2. Черенский П.Г. Методыисследованияпористоститвердых тел.-М.: Энергоатомиздат, 1985.
3. Берштейн В.А., Егоров В.М. Дифференциальная сканирующая калориметрия в физикохимииполимеров.-Л.: Химия, 1990.

Лабораторна робота 3

ТЕРМОКІНЕТИЧНИЙ АНАЛІЗ

Мета роботи - ознайомлення з методикою проведення термокінетичного аналізу з використанням ізотермічного диференціального мікрокалориметра.

Загальні відомості

Калориметрія - це сукупність методів і засобів вимірювання кількості теплоти й теплових ефектів, супроводжуючих різні фізико-хімічні процеси й реакції [1-3].

Тепловий ефект – це кількість тепла, яке необхідно відвести від системи або підвести до неї для підтримки температури та тиску на постійному рівні. Реакції, які супроводяться виділенням тепла в навколишнє середовище, мають негативний тепловий ефект і називаються екзотермічними. Реакції, що супроводжуються поглинанням тепла мають позитивний тепловий ефект і називаються ендотермічними.

Відомо, що калориметри - це спеціальні прилади, що складаються з сукупності частин, між якими розподіляється теплота. Калориметри містять в собі реакційні посудини (комірки), захисні оболонки, термодатчики тощо. Сучасні калориметри - це складні комп'ютеризовані вимірювально-обчислювальні комплекси, що забезпечують отримання інформації, необхідної для досягнення головної технологічної мети - отримання цементу та бетону з заданими властивостями.

Як правило, калориметричні вимірювання полягають у фіксуванні зміни температури в ході реакцій і процесів. Залежність температури від часу є температурною залежністю калориметричного експерименту. Ці періоди пов'язані з особливостями будови, інтенсивного становлення і вирівнювання температурних полів у калориметричних системах тощо.

Вибір типу калориметра визначається: виходячи з цілей експерименту, тривалості процесу, величини й інтенсивності теплового ефекту, що визначається фізико-хімічними особливостями реагентів і необхідної точності експериментів.

Загалом, калориметри класифікуються за ознакою підтримуваного режиму щодо приладів постійної і змінної температур. У будь-яких випадках в калориметричних системах виникає теплообмін між робочими осередками, де виділяється (поглинається) теплота й оболонками приладів. Теплообмін усувають (адіабатичний метод) або враховують (термосний метод).

Для вивчення кінетики тепловиділення цементів і бетонів з добавками в основному використовуються ізотермічні теплопровідні мікрокалориметри і напівдіабатичні калориметри різних конструкцій [2-3].

Калориметричні методи основані на вимірюванні теплового ефекту, характерного для твердіння в'яжучих, розчинів і бетонів. Їх використовують для вивчення механізму й особливостей твердіння матеріалів на основі в'яжучих речовин, їх структури з метою підвищення ефективності їх використання, впливу температурного фактора, хімічних добавок, прогнозування екзотермії і

регулювання тріщиноутворення масивного бетону.

Що стосується будівельних матеріалів,то за допомогою калориметрії можна вивчати та кількісно оцінювати теплоту, змочування дисперсних порошків, глин і таке інше з водою як результат зміни поверхневої енергії твердих тіл; адсорбцію, кристалізацію новоутворень; гідратацію; розчинення, яке супроводжується накладанням ендотермічного ефекту в процесі руйнування кристалічної решітки та екзотермічного – в процесі взаємодії іонів з молекулами розчинника; гідратоутворення, яке включає теплоту кристалізації новоутворень, а також швидкість (інтенсивність) тепловиділення, як результат комплексу фізико-хімічних процесів гетерогенної взаємодії дисперсного порошку в'яжучого з рідкою дисперсною фазою.

Прилад для термокінетичного аналізу. Принцип його дії

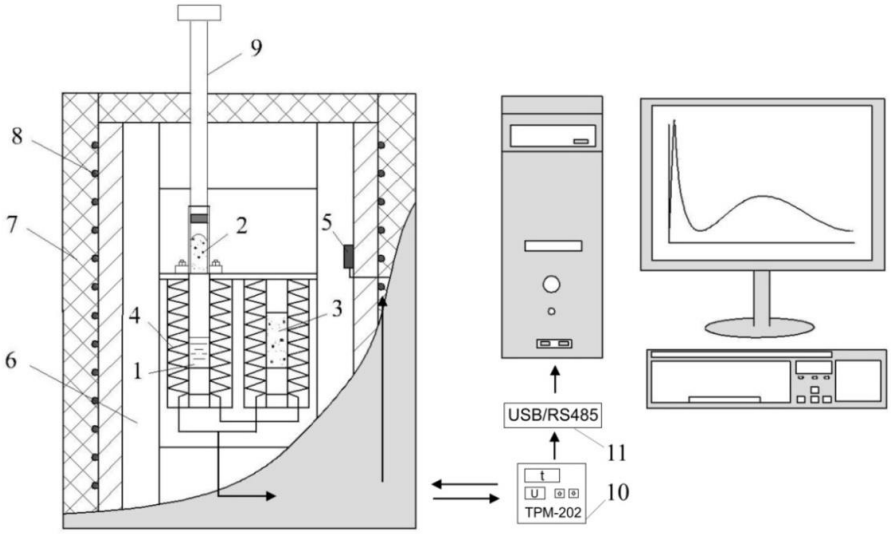
Ізотермічний диференціальний мікрокалориметр конструкції ХНУБА (рис.3.1) відповідає вимогам ДСТУ Б.В.2.7. - 289:2011 [4]. Принциповий пристрій калориметра є аналогічним калориметра Кальве-Тіана [1] з внутрішнім перемішуванням компонентів. Калориметр з високою точністю дозволяє отримувати термокінетичні залежності зміни в часі швидкості тепловиділення: $dQ / d\tau = f(\tau)$ - диференціальна залежність і теплоти гідратації цементу: $Q = f(\tau)$ - інтегральна залежність. Цього вдається досягти за рахунок великої кількості датчиків, оточуючих зразок маленької маси, температура якого залишається постійною протягом експерименту ($\pm 0{,}15\ ^0C$).

Рисунок 3.1.- Ізотермічний диференціальний мікрокалориметр

Схем мікрокалориметра наведена на рисунку 3.2. Він складається з термостата 7, який управляється вимірником-регулятором 10, і калориметричного блоку 6, що складається з двох рознімних частин. Одна частина (масивна) служить для вирівнювання температури в калориметрі, а інша може вилучатись з калориметра для установки проб. У витягуваній частині блоку розташовані ідентичні реакційна 1 й еталонна 3 калориметричні осередки, оточені батареями термопар 4, які підключені диференціально. Реакційний осередок складається з двох ізольованих камер, які розділені між

собою тонкою плівковою мембраною. У першій з них знаходиться рідина, в другій 2 - цемент. За досягнення в калориметричній системі теплової рівноваги проводиться змішування компонентів за допомогою маніпулятора 9.

Теплові ефекти, що викликають зміну напруги на кінцях Термобатареї, фіксуються вимірником-регулятором 10 і за допомогою реєструючої комп'ютерної програми (рис.3.2) відображаються на екрані у вигляді залежності U = f (τ) і записується на жорсткому диску в указаний файл.



1 - реакційний осередок; 2 - камера з наваженням; 3 - еталонний осередок;
4 - термопари; 5 - термодатчик; 6 - калориметричний блок;
7 - термостат; 8 - нагрівач; 9 - маніпулятор;
10 - вимірювач-регулятор; 11 - перетворювач інтерфейсів.
Рисунок 3.2 - Принципова схема мікрокалориметра

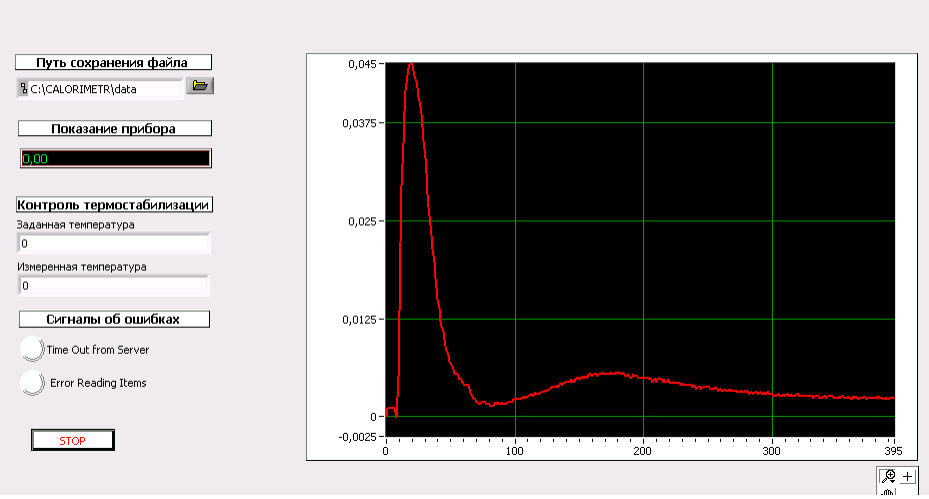
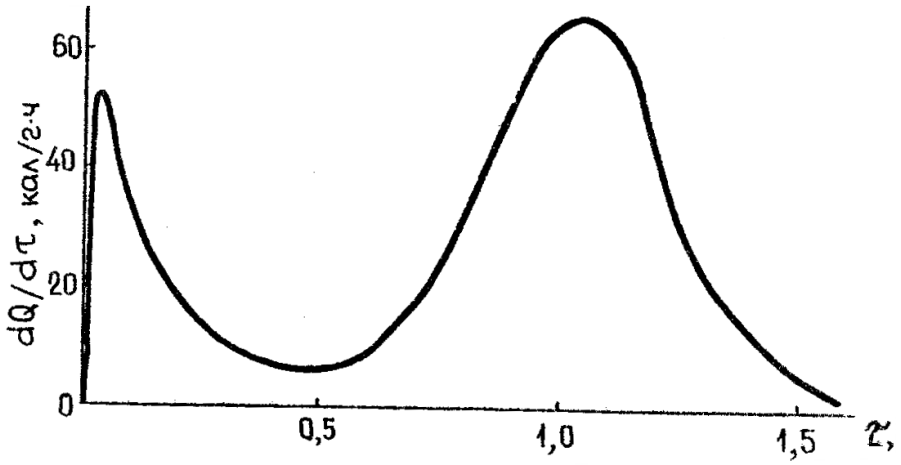


Рисунок 3.3. - Реєструюча програма потужності тепловиділення

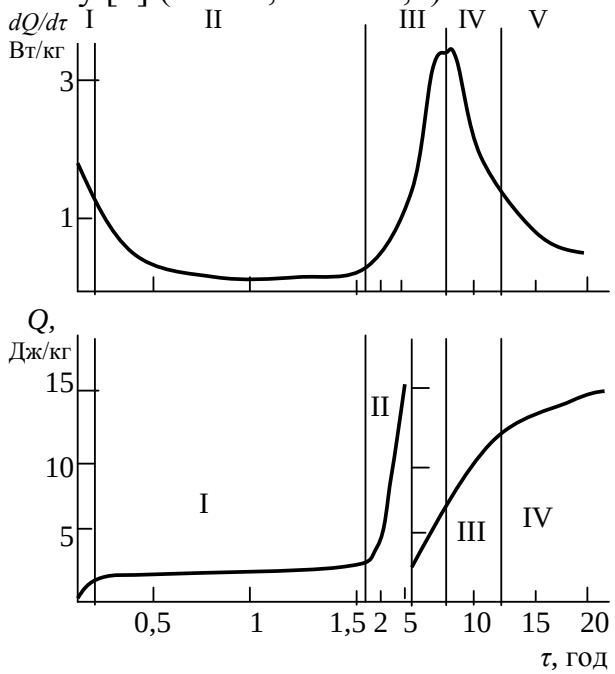
Калориметр дозволяє з прецизійною точністю фіксувати термокінетичні залежності зміни в часі швидкості тепловиділення: dQ / dτ = f (τ) - диференціальна залежність і теплоти гідратації цементу: Q = f (τ) - інтегральна залежність. Цього вдається досягти за рахунок великої кількості датчиків, оточуючих зразок маленької маси (1-2 г), температура якого залишається постійною протягом експерименту.

Приклади використання калориметричного аналізу

Під час гідратації будівельного гіпсу: $CaSO_4 \cdot 0{,}5H_2O$, фіксуються два екзоефекти (рис. 3.4.): перший – змочування порошку водою; другий – основний екзоефект, який проявляється після нетривалого індукційного періоду та обумовлене швидкою кристалізацією двогідрата кальцію, а також зниженням швидкості тепловиділення в результаті використовуваня вихідного порошку.



На рисунку. 3.5 показано виділення основних періодів гідратації трьохкальцієвого силікату [5] (25 ° С, В/Т = 0,5).



I -індукційний, II - прискорений, III - сповільнений, IV - монотонного загасання

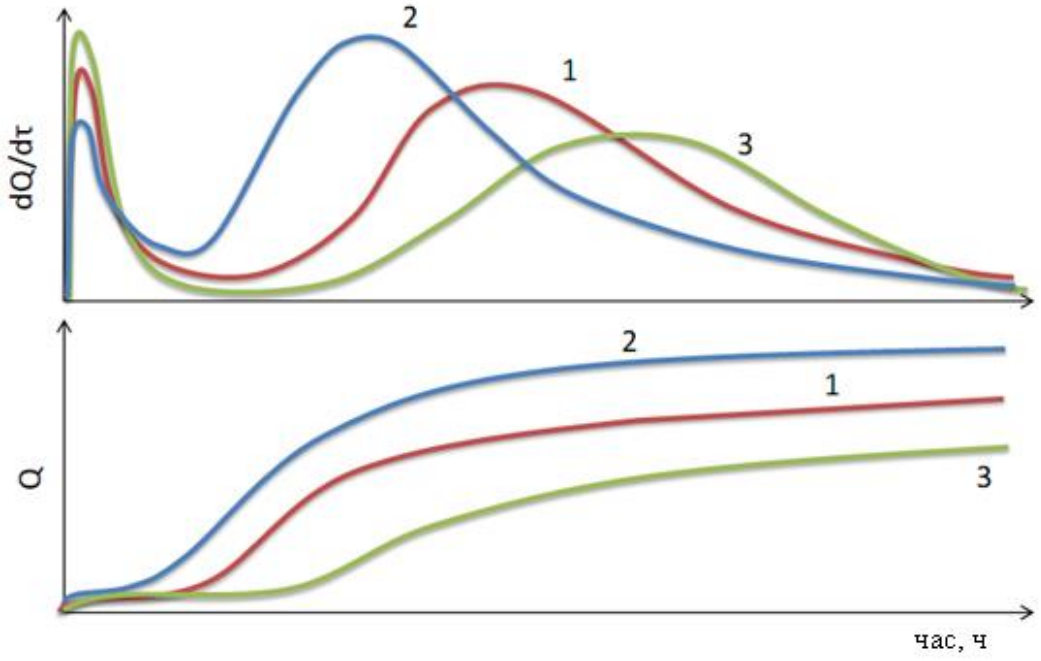
Рисунок 3.4. - Термокінетичні залежності гідратації 3CaO · SiO2 за періодами:

Під час гідратації трьохкальцієвого силікату також проявляються два екзоефекти, але більшої тривалості, причому другий екзоефект визваний утворенням гідросилікатів.

У термокінетичних залежностях $dQ/d\tau = f(\tau)$ і $Q = f(\tau)$ виділяють п’ять стадій:

1) початковий період - починається під час з'єднання в'яжучого з водою. Характерною є поява значного екзоефекту в результаті змочування, адсорбції, гідратації поверхневого шару цементних часток тощо; 2) індукційний період з малою швидкістю реакцій і дуже низьким тепловиділенням до закінчення цього періоду;3) період різкого підвищення швидкості тепловиділення за рахунок інтенсифікації гідратації. У цей період, як правило, фіксуються початок і кінець схоплювання, починається набирання міцності;4) уповільнений період,що характеризується зниженням тепловиділення в результаті дифузійного контролю гідратації; 5) монотонно затухаючий період, що характеризується низьким значенням тепловиділення.

Технологічні ефекти дії добавок і термокінетичні показники процесів тверднення, таким чином, взаємопов'язані. Типові результати термокінетичного аналізу гідратації цементу за допомогою прискорювача тверднення (3) і пластифікатора (2) наведені на рисунку 3.5. Абсолютне значення першого екзоефекту в залежностях «швидкість – час»: dQ/d=f(τ) - $\dot{Q}_1$, характеризує реакційну здатність, змочування і адсорбцію порошком в'яжучого води або розчинів добавок. Другий екзоефект : $\dot{Q}_2$,виявляється після індукційного періоду як результат інтенсифікації реакцій гідратації. Механізм дії прискорювачів, в основному пов'язаний з швидким утворенням складних гідратів типу этрингіта і підвищеним вмістом CSH-фазы. Зниження тривалості $\tau_{инд}$при цьому, зростання другого екзоефекта $\dot{Q}_{2a}$ – пряме підтвердження прискорення тверднення. Суперпластифікатор, навпаки, обумовлює зростання значення першого екзоефекта$\dot{Q}_{1p}$ і значне зниження інтенсивності ранньої гідратації за абсолютною величиною $\dot{Q}_{2p}$ і моментом його прояву τ. Ці зміни викликані адсорбцією добавки новоутвореннями переважно гідратів.



1 – без добавки; 2 – з пластифікатором; 3 – з прискорювачем твердіння.

Рисунок 3.5. - Тепловиділення цементу за допомогою добавок

Порядок виконання лабораторної роботи

Випробуванням підлягають цементні пасти з В / Ц = 0,4 ... 0,5 з масою сухої наважки 1 ... 2 г. Спочатку в металевій капсулі зважується необхідна кількість води або розчину хімічної добавки, після чого вона поміщається в реакційний калориметричний осередок. Зверху розміщається завантажувальна камера, яка за допомогою кріплення щільно притискається до вимірювальної комірки. Зважені сухі компоненти: цемент або його суміш з хімічними або мінеральними добавками, засипаються в установлену камеру й закриваються зверху маніпулятором з гумовою прокладкою. Після цього збирається калориметричний блок і герметично закривається калориметр. Включається термостат і калориметр входить в режим на задану температуру. Змішування компонентів здійснюється після встановлення теплової рівноваги в калориметрі, яке перевіряється за стабільною базовою лінією, відображуваною на екрані комп'ютера. Одночасно зі змішуванням розпочинається реєстрація даних протягом необхідного часу (24 ... 72 год): у перші 0,5 год - з інтервалом 10 сек, а в подальшому - кожні 5 хв.

Студент дає оцінку зміненню швидкості тепловиділення та кількісно оцінює теплоту гідратації, данні заносить до таблиці 3.1

Таблиця 3.1

Зразок	Величина першого максимуму	Тривалість індукційного періоду	Величина другого максимуму	Сумарна теплота

Далі формулюються висновки за отриманими даними.

Контрольні питання

1 Загальні уявлення про калориметричний аналіз
2 Теплові ефекти як результат взаємодії у дисперсних системах.
3 Принципіальний пристрій мікрокалориметра.
4 Швидкість тепловиділення в процесі гідратації будівельного гіпсу
5 Швидкість тепловиділення в процесі гідратації трьохкальцієвого силікату

Список літератури

1. Ушеров-Маршак А.В. Калориметрияцемента и бетона. – Х.: Факт, 2002. – 184с.
2. Мчедлов-Петросян О.П., Ушеров-Маршак А.В., Урженко А.М. Тепло-выделение при твердении вяжущих веществ и бетонов. - М.: Стройиздат, 1987.
3. Квигина Г.И., Зовадский В.Ф. Микрокалориметрия минерального сырья в производстве строительных материалов. - М.: Стройиздат, 1987.
4. ДСТУ Б В.2.7-289:2011 Цементи. Методи визначення теплоти гідратації.
5. Ушеров-Маршак А. В. Тепловыделение цементов. М.: Изд-во ВНИИЭСМ,1980, 66с.

Лабораторна робота 4

НАПІВАДІАБАТИЧНА КАЛОРИМЕТРІЯ

Мета роботи - ознайомлення з методикою проведення темокінетичного аналізу з використанням напівадіабатичного універсального будівельного калориметру.

Загальні відомості

Під час експериментального визначення екзотермії цементу використовуються калориметри наступних типів:

1) термосні, в яких частина теплоти реакції гідратації акумулюється всередині калориметричної системи, а частина розсіюється;
2) адіабатичні, в яких уся теплота реакції акумулюється всередині калориметричної системи й теплообмін із оточуючим середовищем практично відсутній;
3) ізотермічні, в яких уся теплота реакції надходить в оточуюче середовище і температура матеріалу залишається постійною;
4) калориметри, в яких температура матеріалу підтримується відповідно до заданої програми.

Теплота гідратації цементу істотно залежить від режиму твердіння і досягає найбільшого значення за адіабатичного й найменшого – за ізотермічного методу визначення.

Універсальний будівельний калориметр (УБК) є калориметром напівадіабатичного (термосного) типу й призначений для виміру температурних залежностей початкових стадій твердіння цементовміщуючих сумішей:

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

Інформація про температурні залежності тверднучих сумішей в основному використовується для:

- аналізу екзотермії тверднення цементів;
-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 наборирання ранньої міцності, розвитку температурних полів в тверднучому бетоні.

Прилад для термокінетичного аналізу. Принцип дії

Напівадіабатичний універсальний будівельний калориметр УСК-1 (рис. 4.1) конструкції ХНУБА має п'ять вимірювальних вічок усередині теплоізолюючого корпусу і можливість підключати до нього ще три зовнішні модулі (для випробування зразків різних розмірів). У напівадіабатичному калориметрі фіксується зміна температури зразка в часі. Його відмінність від

ізотермічного мікрокалориметра полягає в можливості випробування розчинів і бетонів, а недоліком – підвищення температури, що впливає на швидкість тепловиділення. Калориметр може використовуватися в заводських будівельних лабораторіях і на будівельних майданчиках.

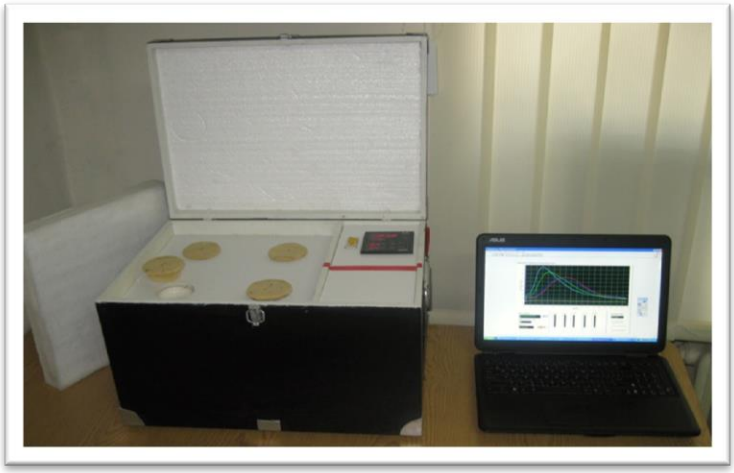


Рисунок 4.1- Напівадіабатичний калориметр УСК-1

Схема напівадіабатичного калориметру показана на рисунку 4.2. Вимірник - реєстратор, розташований в корпусі 1 вимірює з певною періодичністю температури зразків з досліджуваними складами і зразка із затверділим складом близьким за теплоємністю, розташованих у реакційних вічках 2. Реакційні вічка оточені теплоізолюючим матеріалом, мають малу теплопровідність 4. В результаті на моніторі комп'ютера 6 відображуються температурні залежності T=f(τ) і Tτ=f(τ). Залежність Tτ=f(τ) отримується інтеграцією температурної залежності суміші, яка твердіє, обмеженою температурою еталонного зразка.

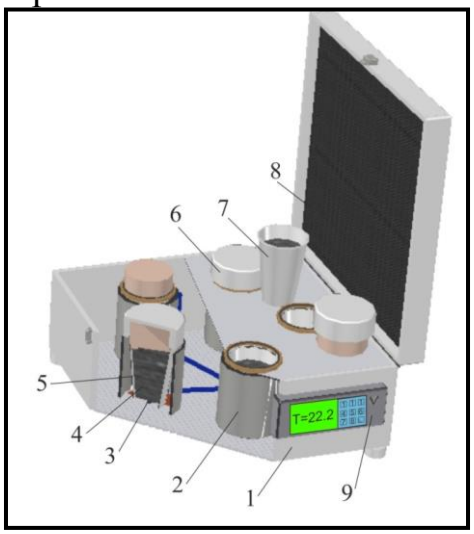


Рисунок 4.2 – Схема пристрою напівадіабатичного калориметру УБК
1 - корпус; 2 - теплоізолююча система; 3 - температурний датчик;
4 - випробуваний зразок; 5 - вимірювальний осередок; 6 - кришка вимірювальної комірки; 7 - опорний зразок 8 - кришка корпусу з теплоізоляцією;
9 - багатоканальний вимірювач-реєстратор.

Принцип дії калориметра полягає у вимірі й 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 із пам'яті приладу на ПК за температурними залежностями T=f(τ) (рис.4.3, а), для кожного випробовуваного складу. Площі під температурними залежностями, обмеженими зміною температури базової лінії контрольного зразка, є інтегральною характеристикою, твердnучої суміші (рис. 4.3, б).

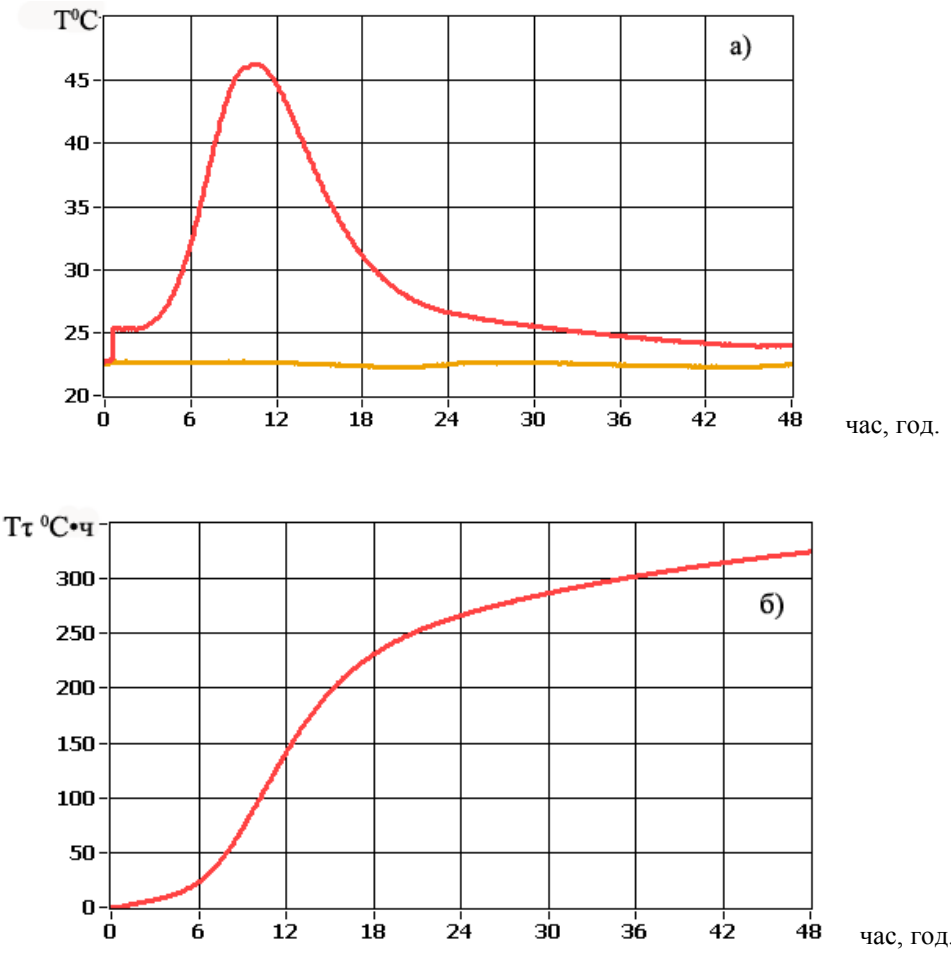


Рисунок 4.3. - Загальний вигляд температурних залежностей

а - температурна залежність T=f(τ);

б - температурно-часовий показник Tτ=f(τ)

Порядок виконання лабораторної роботи

У приладі можуть випробовуватися цементна паста, розчин і бетон, відповідно до поставленого завдання. Співвідношення компонентів повинне забезпечувати гарне ущільнення суміші, без розшарування. Випробовувані склади приготовляються одночасно або з мінімальним інтервалом. Одночасно з початком приготування складів запускається програма реєстрації температурних даних. Приготування складів здійснюється з використанням будівельного міксера в окремих ємностях для кожного складу. Спочатку в

роздільних ємностях перемішуються протягом 2 хв. навішування сухих компонентів, а потім до них додається вода або розчин добавок і проводиться інтенсивне перемішування міксером протягом 2 хв. Під час приготування зразків слід мінімізувати теплове вплив від зовнішніх джерел тепла.

Приготовлені склади поміщаються в пластикові судини й ущільнюються постукуванням об поверхню столу і штикуванням. Ущільнені склади зважуються до однакової маси з точністю до ± 0,2 р. Залежно від випробовуваних складів, маса суміші може коливатися від 25 до 500 м. Для уникнення випаровування води на кожну посудину вкладається поліетиленова плівка і він закривається теплоізоляційного кришкою. Закриті посудини встановлюються в вимірювальні осередки калориметра, кришка приладу закривається. Весь підготовчий процес повинен займати не більше 30 хв.

Вимірювання та збереження температурних даних твердіючих зразків проводиться з інтервалом 3-10 хв протягом заданого часу (24 ... 72 год).

Обробка результатів

Результати наводяться в графічному (рис.4.4) й табличному вигляді (рис.4.5). У графічному вигляді наводяться температурні залежності: $\Delta T=f(\tau)$ і температурно-часові: $T\tau=f(\tau)$, різниця температур ΔT для кожного зразка в кожен момент часу τ_i , що розраховується за формулою

$$\Delta T_\tau^n = T_\tau^n - T_\tau^o , \qquad (4.1)$$

де $T^n{}_\tau$–температура n-ого зразка в момент часу τ_i, ^0C ;

$T^o{}_\tau$ – температура опорного зразка в момент часу τ_i, ^0C.

Температурно-часовий показник $T\tau$для n-го зразку в кожен момент часу τ_i розраховується за формулою

$$T\tau_\tau^n = \sum_{i=0}^{k-1} \left(\frac{\Delta T^n(\tau_i)+\Delta T^n(\tau_{i+1})}{2}\right) \cdot (\tau_{i+1}-\tau_i) , \qquad (4.2)$$

де $\Delta T(\tau_i)$ – різниця температур в момент часу τ_i, ^0C;

$\Delta T(\tau_{i+1})$ – різниця температур в момент часу τ_{i+1}, ^0C;

$\tau_{i+1}-\tau_i$ – інтервал запису даних;

k – кількість записів за проміжок часу τ_{i+1}.

До таблиці заносяться основні температурно-часові параметри, до яких було віднесено:

- тривалість індукційного періоду: τ_i;
- час досягнення основного температурного максимуму: τ_{Tmax} ;
- різниця температури в основному максимумі: ΔT_{max};
- температурно-часовий показник в 24 й 48год: $T\tau_{24}$ и $T\tau_{48}$.

Обробка експериментальних даних і термокінетичнийаналіз виконуються автоматично за допомогою комп'ютерної програми «Термокінетика». Винятком є знаходження тривалості індукційного періоду, який знаходиться графічно, як це показано на рисунку 4.4, а. Момент, коли температура починає відхилятися від дотичної, вважається закінченням індукційного періоду.

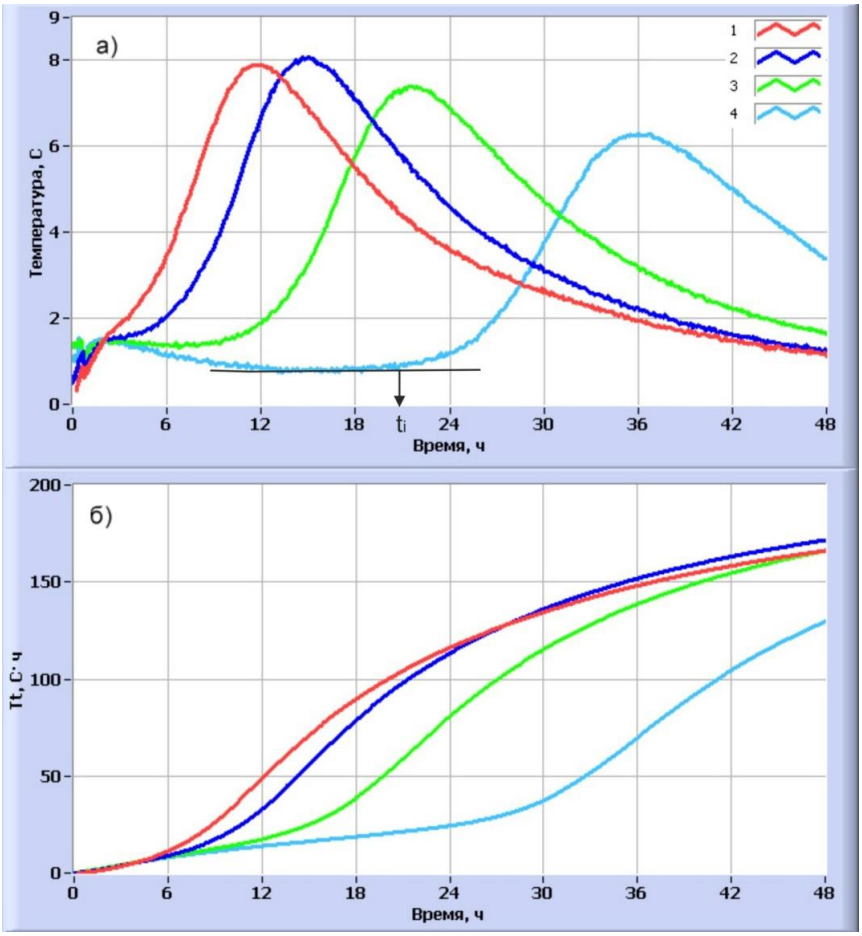


Рисунок 4.4 - Температурні залежності твердіння розчинів
а) температура
б) температурно-часовий показник Tτ.

№ Образца	Образец	Индукционный период, ч	Время достижения max, °С	Tmax, °С	Tt24, °С·ч	Tt48, °С·ч
1	ПЦ II/Б-Ш-400	3,5	11,5	7,9	116,1	163,8
2	ПЦ II/Б-Ш-400+0,4%С-3Р	4,4	14,6	8,1	113,1	168,9
3	ПЦ II/Б-Ш-400+0,8%С-3Р	7,8	21,7	7,4	80,7	162,7
4	ПЦ II/Б-Ш-400+1,2%С-3Р	21,5	36,0	6,3	24,4	122,1

Рис. 4.5. Основні температурно-часові параметри

Контрольні питання

1 Наведіть основні типи калориметрів.
2 У яких випадках можна використовувати напівадіабатичнийкалориметр термосного типу?
3 Принципіальний пристрій мікрокалориметра.

Список літератури

1 Ушеров-Маршак А.В. Калориметрияцемента и бетона. – Х.: Факт, 2002. – 184с.
2 ДСТУ Б В.2.7-289:2011 Цементи. Методи визначення теплоти гідратації.
3 Ушеров-Маршак А. В. Тепловыделение цементов.- М.: Изд-во ВНИИЭСМ, 1980.- 66с.

Лабораторна робота 5

РЕНТГЕНОФАЗОВИЙ АНАЛІЗ

Мета роботи - ознайомлення з методикою проведення рентгенофазового аналізу з використанням рентгенівського дифрактометра.

Загальні відомості

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

Залежно від завдань, 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 полягає у визначенні на отриманих рентгенограмах приладових записів міжплощинних відстаней у кристалічних решітках досліджуваних сполук для подальшої ідентифікації їх по таблицях. Рентгеноструктурний аналіз — це метод дослідження структури речовини, в основі якого лежить явище дифракції рентгенівського випромінювання на тривимірних кристалічних решітках.

Дифракція - це явище, що виникає в процесі поширення 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 неоднорідностями між різними середовищами на шляху поширення хвилі.

Дифракція добре проявляється тоді, коли розмір перешкоди на шляху хвилі порівняний з її довжиною або менший (рис. 5.1).

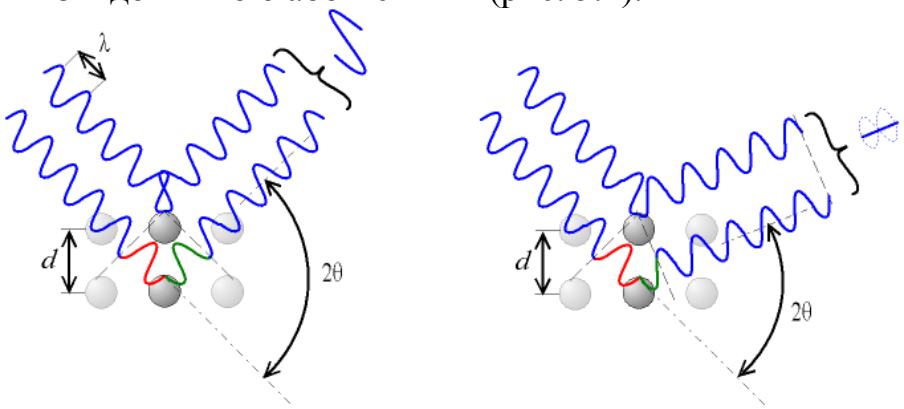


Рисунок 5.1 - Схема дифракції ретгенівських променів

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. Якщо монохроматизований рентгенівський промінь з довжиною хвилі λ падає на систему кристалічної площини під кутом θ, то дифракція виникає, лише в тому випадку, якщо шляхи, які долають промені, відбитими від різної кристалічної площини, розрізняються на ціле число довжин хвиль. Це явище описане законом Вульфа-Брега:

$$2d \sin\theta = n\lambda; \qquad (5.1)$$

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

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

Прилад для рентгенофазового аналізу. Принцип дії

Для отримання дифрактограми використовуються дифрактометри (рис. 5.2).

Рисунок 5.2 - Рентгенівський дифрактометр ДРОН-3

Рентгенівський дифрактометр - це прилад для виміру інтенсивності й напряму рентгенівського випромінювання, дифрагованого на кристалічному об'єкті. Він застосовується для вирішення різних завдань рентгенівського структурного аналізу. Принципова схема дифрактометра зображена на рисунку 5.3. Головними компонентами приладу є: рентгенівська трубка й детектор, що розміщуються на рухливому пристрої, іменованому гоніометром, в який поміщають досліджуваний зразок. Це система точної установки й

відстежування кута випромінювання по відношенню до поверхні зразка. Одне плече гоніометра задає кут опромінення зразка рентгенівською трубкою, інше визначає кут брегговського віддзеркалення випромінювання від зразка (сигнал, що детектується).

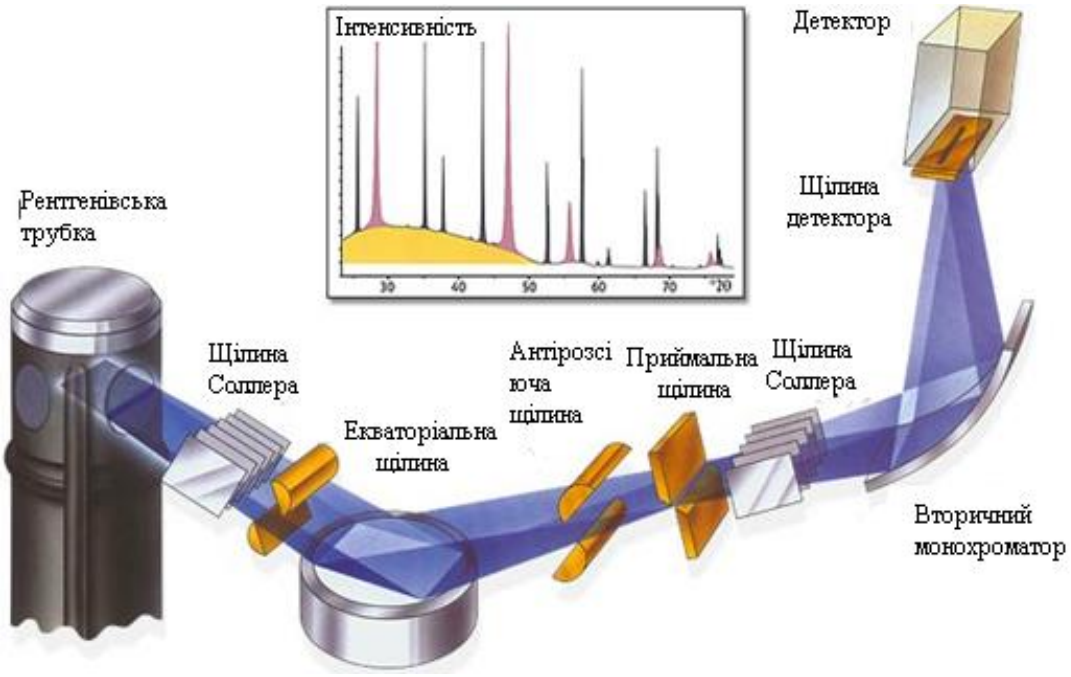


Рисунок 5.3 - Принципова схема дифрактометра

Рентгенівські промені виникають під впливом катодних променів – потоку електронів під час бомбардування 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 (5.1) відносно d, або ж визначають d з таблиці за відомими кутами відбивання θ.

Під час дослідження в’яжучих речовин у дуже небагатьох випадках доводиться досліджувати зразок, про який нічого не відомо. Частіш за все існують 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

На рисунку 5.4 зображена дифрактограма клінкера, на якій, крім міжплощинних відстаней відповідних максимумів, указані мінерали, що надають ці характерні максимуми. Таким чином, аналізована 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 досліджувався зразок сировинної суміші портландцементу.

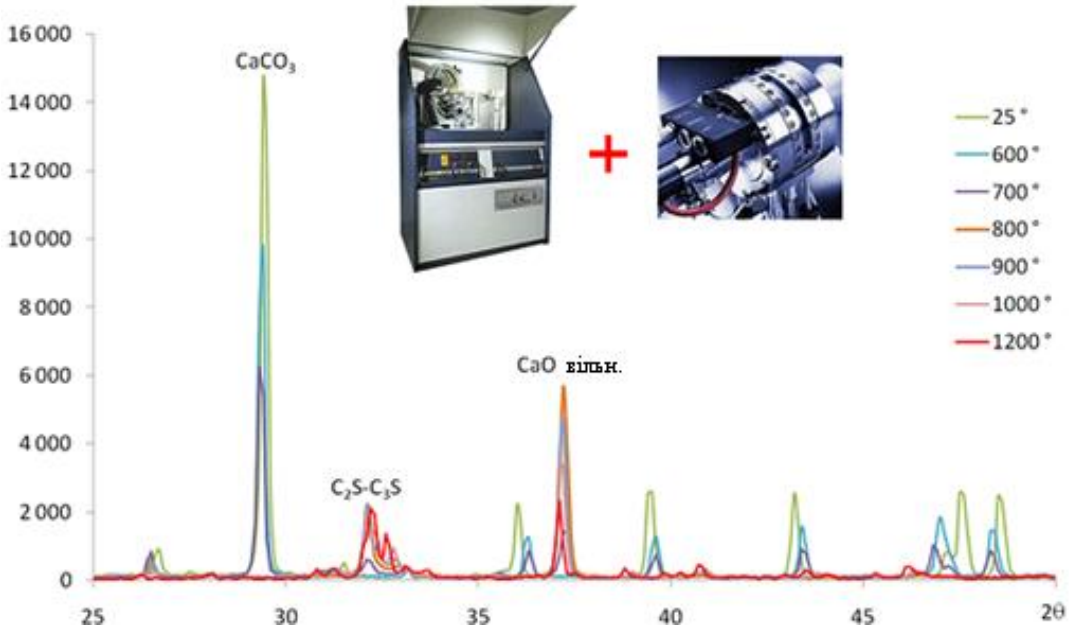


Рисунок 5.4 - Дифрактограма клінкеру

Порядок виконання лабораторної роботи

Підготовка проб включає виділення характерних уламків з досліджуваних ділянок матеріалу, попереднє здрібнювання їх у металевій ступці до розміру часток менше 2 мм у поперечнику, наступне здрібнювання в порцеляновій або агатовій ступці до повного проходження через сито №006 (10000 отворів у 1 $см^2$), 2÷5 кратна обробка порошку ацетоном або абсолютним спиртом з метою дегідратації проби, сушіння в сушильній шафі при температурі t = 40ºС. Підготовлена таким чином проба запресовується в кювету й отриманий препарат закріплюється в препаратоутримувач і гоніометричного пристрою.

Для одержання усередненої рентгенограми забезпечується обертання препарату й проводиться зйомка за визначеного заданого режиму роботи апарата. Надалі здійснюється розрахунок рентгенограм і за табличними даними виконується ідентифікація мінеральних утворень, що складають досліджувану пробу насамперед за лініями з максимальною інтенсивністю. Ідентифікація мінеральної фази допускається за наявності не менше, ніж 3-х типових ліній.

Контрольні питання

1 У чому полягає сутність рентгенофазового аналізу?
2 Які задачі вирішують рентгенівські методи?
3 Що таке дифракція?
4 Устрій та принцип дії рентгенівського дифрактометра?

Список літератури

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.

ЗМІСТ

Вступ……..……..4

Частина1. експериментально-статистичні методи математичного моделювання……..…….5

Практична робота 1 Кореляційно-регресійний аналіз за пасивного експерименту……..…….6

Практична робота 2 Факторне планування активного експерименту…….10

Практична робота 3Фазові рівноваги……14

Частина2. Фізико-хімічні методи дослідження……..……19

Лабораторна робота 1 Диференційно-термічний аналіз……..……..20

Лабораторна робота 2 Термодинамічний аналіз……..…..24

Лабораторна робота 3Термокінетичний аналіз……...……28

Лабораторна робота 4Напівадіабатична калориметрія……..…34

Лабораторна робота 5 Рентгенофазовий аналіз……39

Додаток А. Варіанти для виконання практичного завдання №1……...43

Додаток Б. Варіанти для виконання практичного завдання №2……..46

Додаток В……..…….49

ДОДАТОК А

Варіанти для виконання практичного завдання №1

Варіант 1 Виконано 40 вимірів. При цьому середнє значення вимірів $\overline{E}_E$=140МПа. Обчисленим значенням середньоквадратичного відхилення виявилося σ =2,1 МПа. **Визначити точність для довірчих імовірностей 0,9; 0,95, 0,9973 і достовірність експерименту для довірчого інтервалу μ=±4МПа.**

Варіант 2 Виконано 45 вимірів. При цьому середнє значення вимірів $\overline{E}_E$=80МПа. Обчисленим значенням середньоквадратичного відхилення виявилося σ =1,1 МПа. **Визначити точність для довірчих імовірностей 0,9; 0,95, 0,9973 і достовірність експерименту для довірчого інтервалу μ=±3МПа.**

Варіант 3 Виконано 20 вимірів. При цьому середнє значення вимірів $\overline{E}_E$=240МПа. Обчисленим значенням середньоквадратичного відхилення виявилося σ =3,1 МПа. **Визначити точність для довірчих імовірностей 0,9; 0,95, 0,9973 і достовірність експерименту для довірчого інтервалу μ=±8МПа.**

Варіант 4 Виконано 35 вимірів. При цьому середнє значення вимірів $\overline{E}_E$=90МПа. Обчисленим значенням середньоквадратичного відхилення виявилося σ =2 МПа. **Визначити точність для довірчих імовірностей 0,9; 0,95, 0,9973 і достовірність експерименту для довірчого інтервалу μ=±5МПа.**

Варіант 5 Виконано 75 вимірів. При цьому середнє значення вимірів $\overline{E}_E$=390МПа. Обчисленим значенням середньоквадратичного відхилення виявилося σ =2 МПа. **Визначити точність для довірчих імовірностей 0,9; 0,95, 0,9973 і достовірність експерименту для довірчого інтервалу μ=±4,5МПа.**

Варіант 6 Виконано 55 вимірів. При цьому середнє значення вимірів $\overline{E}_E$=190МПа. Обчисленим значенням середньоквадратичного відхилення виявилося σ =8 МПа. **Визначити точність для довірчих імовірностей 0,9; 0,9, 0,9973 і достовірність експерименту для довірчого інтервалу μ=±20МПа.**

Варіант 7 Виконано 45 вимірів. При цьому середнє значення вимірів $\overline{E}_E$=120МПа. Обчисленим значенням середньоквадратичного відхилення виявилосяσ =4 МПа. **Визначити точність для довірчих імовірностей 0,9; 0,95, 0,9973 і достовірність експерименту для довірчого інтервалу μ=±9МПа.**

Варіант 8 Виконано 65 вимірів. При цьому середнє значення вимірів $\overline{E}_E$=220МПа. Обчисленим значенням середньоквадратичного відхилення виявилося σ =6 МПа. **Визначити точність для довірчих імовірностей 0,9; 0,95, 0,9973 і достовірність експерименту для довірчого інтервалу μ=±14МПа.**

Варіант 9 Виконано 95 вимірів. При цьому середнє значення вимірів $\overline{E}_E$=260МПа. Обчисленим значенням середньоквадратичного відхилення виявилося σ =8 МПа. **Визначити точність для довірчих імовірностей 0,9; 0,95, 0,9973 і достовірність експерименту для довірчого інтервалу μ=±20МПа**.

Варіант 10 Виконано 115 вимірів. При цьому середнє значення вимірів $\overline{E}_E$=160МПа. Обчисленим значенням середньоквадратичного відхилення виявилося σ =5 МПа. **Визначити точність для довірчих імовірностей 0,9; 0,95, 0,9973 і достовірність експерименту для довірчого інтервалу μ=±12МПа**.

Варіант 11 Виконано 65 вимірів. При цьому середнє значення вимірів $\overline{E}_E$=190МПа. Обчисленим значенням середньоквадратичного відхилення виявилося σ =8 МПа. **Визначити точність для довірчих імовірностей 0,9; 0,95, 0,9973 і достовірність експерименту для довірчого інтервалу μ=±14МПа**.

Варіант 12 Виконано 65 вимірів. При цьому середнє значення вимірів $\overline{E}_E$=190МПа. Обчисленим значенням середньоквадратичного відхилення виявилося σ =7 МПа. **Визначити точність для довірчих імовірностей 0,9; 0,95, 0,9973 і достовірність експерименту для довірчого інтервалу μ=±17МПа**.

Варіант 13 Виконано 185 вимірів. При цьому середнє значення вимірів $\overline{E}_E$=120МПа. Обчисленим значенням середньоквадратичного відхилення виявилося σ =6 МПа. **Визначити точність для довірчих імовірностей 0,9; 0,95, 0,9973 і достовірність експерименту для довірчого інтервалу μ=±15МПа**.

Варіант 14 Виконано 45 вимірів. При цьому середнє значення вимірів $\overline{E}_E$=290МПа. Обчисленим значенням середньоквадратичного відхилення виявилося σ =10 МПа. **Визначити точність для довірчих імовірностей 0,9; 0,95, 0,9973 і достовірність експерименту для довірчого інтервалу μ=±21МПа**.

Варіант 15 Виконано 25 вимірів. При цьому середнє значення вимірів $\overline{E}_E$=150МПа. Обчисленим значенням середньоквадратичного відхилення виявилося σ =3 МПа. **Визначити точність для довірчих імовірностей 0,9; 0,95, 0,9973 і достовірність експерименту для довірчого інтервалу μ=±8МПа**.

Варіант 16 Виконано 20 вимірів. При цьому середнє значення вимірів $\overline{E}_E$=190МПа. Обчисленим значенням середньоквадратичного відхилення виявилося σ =4 МПа. **Визначити точність для довірчих імовірностей 0,9; 0,95, 0,9973 і достовірність експерименту для довірчого інтервалу μ=±10МПа**.

Варіант 17 Виконано 55 вимірів. При цьому середнє значення вимірів $\overline{E}_E$=210МПа. Обчисленим значенням середньоквадратичного відхилення виявилося σ =4,5 МПа. **Визначити точність для довірчих імовірностей 0,9; 0,95, 0,9973 і достовірність експерименту для довірчого інтервалу μ=±12МПа**.

Варіант 18 Виконано 35 вимірів. При цьому середнє значення вимірів $\overline{E}_E$=100МПа. Обчисленим значенням середньоквадратичного відхилення виявилося σ =4 МПа. **Визначити точність для довірчих імовірностей 0,9; 0,95, 0,9973 і достовірність експерименту для довірчого інтервалу μ=±8,5МПа**.

Варіант 19 Виконано 120 вимірів. При цьому середнє значення вимірів $\overline{E}_E$=120МПа. Обчисленим значенням середньоквадратичного відхилення виявилося σ =6 МПа. **Визначити точність для довірчих імовірностей 0,9; 0,95, 0,9973 і достовірність експерименту для довірчого інтервалу μ=±13МПа**.

Варіант 20 Виконано 100 вимірів. При цьому середнє значення вимірів $\overline{E}_E$=150МПа. Обчисленим значенням середньоквадратичного відхилення виявилося σ =2 МПа. **Визначити точність для довірчих імовірностей 0,9; 0,95, 0,9973 і достовірність експерименту для довірчого інтервалу μ=±4МПа**.

ДОДАТОК Б. Варіанти для виконання практичного завдання №2

Варіант 1			**Варіант 2**			**Варіант 3**		
Експериментальні значення досліджуваної функції			Експериментальні значення досліджуваної функції			Експериментальні значення досліджуваної функції		
Замір 1	Замір 2	Замір 3	Замір 1	Замір 2	Замір 3	Замір 1	Замір 2	Замір 3
15	15,5	14,5	12	13	14	–2	–2,1	–1,9
–3,7	–4	–4,3	–7	–6	–8	–8	–10	–12
3,7	4	4,3	3	4	5	–1	0	1
15,1	16	16,7	17	18	19	0	0	0
3	2,9	3,1	–1	0	1	–4	–4,5	–3,5
7,2	6,8	7	7,2	8	8,8	2	1,5	2,5
13,8	14,1	14	13	12,5	13,5	1	1	1
–2	–2,1	–1,9	–2	–3	–4	–2	–3	–4
2,8	3	3,2	2	1,8	2,2	1,2	1	0,8

Варіант 4			**Варіант 5**			**Варіант 6**		
Експериментальні значення досліджуваної функції			Експериментальні значення досліджуваної функції			Експериментальні значення досліджуваної функції		
Замір 1	Замір 2	Замір 3	Замір 1	Замір 2	Замір 3	Замір 1	Замір 2	Замір 3
–2,5	–3	–3,5	–1,1	–0,9	–1	–7,5	–8	–8,5
–11	–10	–12	–1	–1,2	–0,8	–11	–10	–9
–2,7	–3	–3,3	–1,2	–0,8	–1	–3,7	–4	–4,3
–2,7	–3	–3,3	–9	–8	–10	–16	–17	–21
–5	–5,5	–4,5	–3,2	–3	–2,8	–6	–8	–7
–1	–0,8	–1,2	–7	–6,8	–7,2	–9	–8	–10
–1	–1,1	–0,9	1	1,1	0,9	–12	–14	–16
–5	–5,2	–4,8	5	5,2	4,8	–8	–9	–10
–1	–0,9	–1,1	1	0,9	1,1	–10	–9	–11

Варіант 7			**Варіант 8**			**Варіант 9**		
Експериментальні значення досліджуваної функції			Експериментальні значення досліджуваної функції			Експериментальні значення досліджуваної функції		
Замір 1	Замір 2	Замір 3	Замір 1	Замір 2	Замір 3	Замір 1	Замір 2	Замір 3
–0,9	–1	–1,1	–5,9	–6	–6,1	39	41	40
7	7,5	8,5	–20	–22	–18	25	24	26
3	2,8	3,2	–2	–1,9	–2,1	23	22	24
19	20	18	–7,9	–8	–8,1	16	17	18
6	5	7	–8	–9	–13	20	21	19
12	13	17	–2	–2	–2	8	7	9
7	5	9	–9	–8	–10	25	26	27
3	2,8	3,2	–12	–12	–15	21	22	23
8	9	7	–8	–9	–7	12	13	11

Варіант 10			**Варіант 11**			**Варіант 12**		
Експериментальні значення досліджуваної функції			Експериментальні значення досліджуваної функції			Експериментальні значення досліджуваної функції		
Замір 1	Замір 2	Замір 3	Замір 1	Замір 2	Замір 3	Замір 1	Замір 2	Замір 3
11	10	12	1,8	2	2,2	15,5	15	14,5
26	29	26	–16	–15	–17	–3,9	–4	–4,1
3	3,2	3	8	8,2	8,3	4	3,9	4,1
5	5,1	5,2	–2	–2,1	–2,1	15,3	16,1	16,6
9	10	8	–10	–11	–12	3	2,9	3,1
–7	–6,7	–7	–1	–0,9	–1,1	7,3	6,7	7
6	6	7	2	1,9	2,1	13,7	14,3	14
14	15	14	–2,1	–1,9	–2	–2,2	–2	–1,8
–1	–1	–1	–4	–3,8	–4,2	2,6	3,4	3

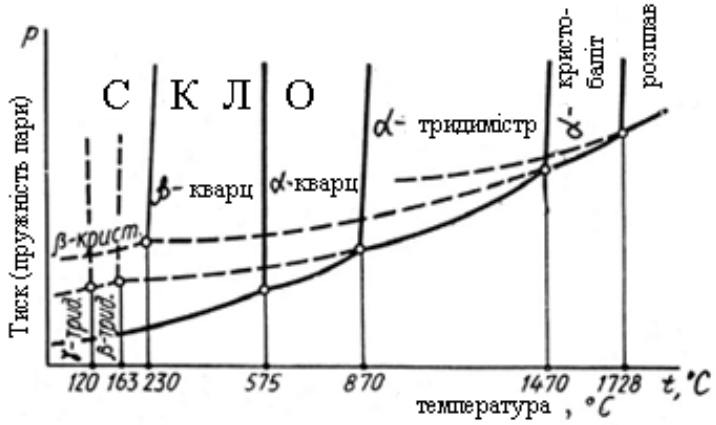
Варіант 13			**Варіант 14**			**Варіант 15**		
Експериментальні значення досліджуваної функції			Експериментальні значення досліджуваної функції			Експериментальні значення досліджуваної функції		
Замір 1	Замір 2	Замір 3	Замір 1	Замір 2	Замір 3	Замір 1	Замір 2	Замір 3
15	16	17	–2	–2,1	–1,9	–2,5	–3	–3,5
–14	–13	–15	–8	–10	–12	–11	–10	–12
–2	–1,8	–2,2	–1	0	1	–2,7	–3	–3,3
21	19	20	0	0	0	–2,7	–3	–3,3
–4	–3	–5	–4	–4,5	–3,5	–5	–5,5	–4,5
4	3,5	4,5	2	1,5	2,5	–1	–0,8	–1,2
15	16	14	1	1	1	–1	–1,1	–0,9
–10	–11	–9	–2	–3	–4	–5	–5,2	–4,8
–2	–1,8	–2,2	1,2	1	0,8	–1	–0,9	–1,1

Варіант 16			**Варіант 17**			**Варіант 18**		
Експериментальні значення досліджуваної функції			Експериментальні значення досліджуваної функції			Експериментальні значення досліджуваної функції		
Замір 1	Замір 2	Замір 3	Замір 1	Замір 2	Замір 3	Замір 1	Замір 2	Замір 3
–1,1	–0,9	–1	–7,5	–8	–8,5	–0,9	–1	–1,1
–1	–1,2	–0,8	–11	–10	–9	7	7,5	8,5
–1,2	–0,8	–1	–3,7	–4	–4,3	3	2,8	3,2
–9	–8	–10	–16	–17	–21	19	20	18
–3,2	–3	–2,8	–6	–8	–7	6	5	7
–7	–6,8	–7,2	–9	–8	–10	12	13	17
1	1,1	0,9	–12	–14	–16	7	5	9
5	5,2	4,8	–8	–9	–10	3	2,8	3,2
1	0,9	1,1	–10	–9	–11	8	9	7

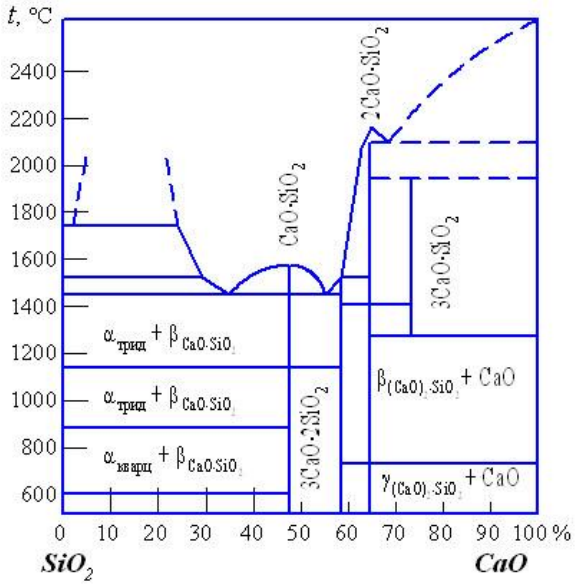
Варіант 19			**Варіант 20**		
Експериментальні значення досліджуваної функції			Експериментальні значення досліджуваної функції		
Замір 1	Замір 2	Замір 3	Замір 1	Замір 2	Замір 3
–5,9	–6	–6,1	39	41	40
–20	–22	–18	25	24	26
–2	–1,9	–2,1	23	22	24
–7,9	–8	–8,1	16	17	18
–8	–9	–13	20	21	19
–2	–2	–2	8	7	9
–9	–8	–10	25	26	27
–12	–12	–15	21	22	23
–8	–9	–7	12	13	11

Кожний варіант завдань є результатом експерименту за ортогональним планом другого порядку.

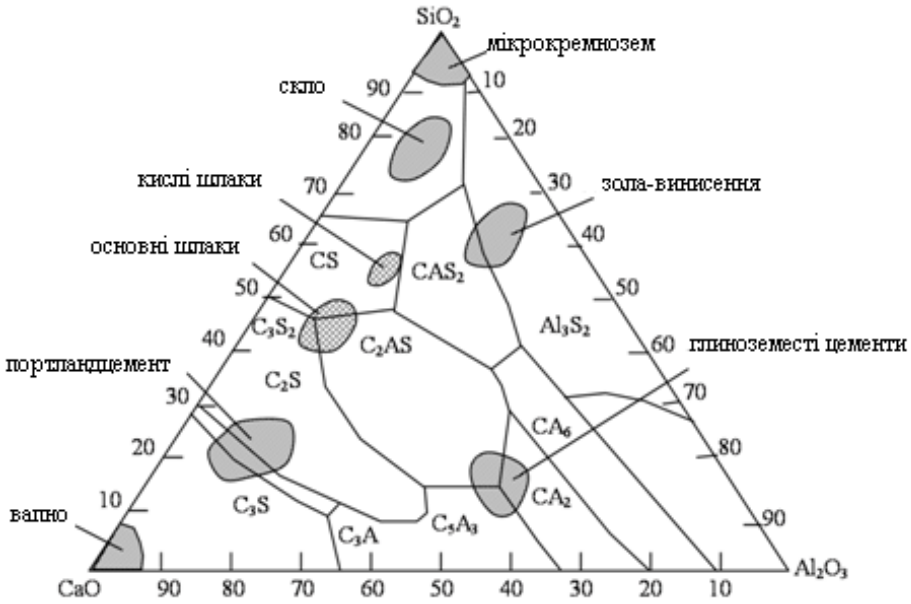
ДОДАТОК В



Діаграма стану однокомпонентної системи SiO_2



Діаграма стану двокомпонентної системи $CaO \cdot SiO_2$



Діаграма стану системи CaO - SiO_2 - Al_2O_3

Навчальне видання

УШЕРОВ-МАРШАК Олександр Володимирович
СОПОВ Віктор Петрович
БУЦЬКА Лариса Миколаївна
КАБУСЬ Олексій Васильович

Навчально-методичний посібник

Роботу до видання рекомендував Ю. В. Журавльов

Редактор В.І. Пуцик

План 2013, поз. 29	Формат 60х84 1/16.	Папір друк. №2.
Підп. до друку	Обл.-вид. арк. 2.8.	Безкоштовно.
Надруковано на ризографі.	Умов. друк. арк. 2.6.	
Тираж 50 прим.	Зам. № 2361	

ХНУБА, Україна, 61002, Харків, вул. Сумська, 40

Підготовлено та надруковано РВВ Харківського національного університету будівництва та архітектури