

**Міністерство освіти і науки України**  
**Національний технічний університет України**  
**„Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського”**

**ІНСТРУМЕНТАЛЬНІ МЕТОДИ ХІМІЧНОГО АНАЛІЗУ**  
**СИЛКАТНИХ СИСТЕМ**

**Навчальний посібник**

*Затверджено Вченою радою КПІ ім. Ігоря Сікорського як навчальний посібник для студентів, які навчаються за спеціальністю «Хімічна технологія та інженерія»*

**Київ - 2017**

Свідерський В.А., Черняк Л.П., Сальник В.Г., Сікорський О.О., Дорогань Н.О. Інструментальні методи хімічного аналізу силікатних систем [Текст] навчальний посібник / В.А. Свідерський, Л.П. Черняк, В.Г. Сальник, О.О. Сікорський, Н.О. Дорогань: – К.: КПІ імені Ігоря Сікорського, 2017. – 169 с.

*Рекомендовано Вченою радою Національного технічного університету України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського» (Протокол № 5 від 15 травня 2017 р.)*

*Автори – Свідерський Валентин Анатолійович, д.т.н., професор  
Черняк Лев Павлович, д.т.н., професор  
Сальник Валерій Григорович, д.т.н.  
Сікорський Олексій Олексійович, асистент  
Дорогань Наталія Олександрівна, к.т.н., асистент*

*Рецензенти: Андрієвська Олена Ростиславівна, д.х.н., с.н.с., завідувач відділом Інституту проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАН України ;*

*Пітак Ярослав Миколайович, д.т.н., професор, заступник завідувача кафедри технології кераміки, вогнетривів, скла та емалей Національного технічного університету «Харківський політехнічний інститут».*

У навчальному посібнику подано зміст дисципліни підготовки бакалаврів спеціальності «Хімія технологія та інженерія». Розглянуто основні інструментальні методи фізико-хімічного аналізу складу і структури силікатних матеріалів. Показано застосування лабораторного устаткування і приладів як інструментів науково-дослідницької діяльності в області хімічної технології силікатів. У відповідності з діючими стандартами наведено терміни та визначення щодо методів термічного, рентгенофазового, оптичного і спектрального аналізу природної та техногенної сировини, її структурних перетворень в технологічних процесах, силікатних матеріалів і виробів. Надано приклади сучасного устаткування і обладнання, вказано особливості методичної роботи з їх використанням. Як важливу методичну частину вивчення дисципліни викладено зміст лабораторних робіт, перелік основних літературних джерел і стандартів України.

Навчальний посібник призначено для студентів і аспірантів спеціалізації «Хімічні технології тугоплавких неметалевих і силікатних матеріалів», слухачів системи підвищення кваліфікації, науковців і спеціалістів силікатних виробництв промисловості будівельних матеріалів.

© В.А. Свідерський, Л.П. Черняк,  
В.Г. Сальник, О.О. Сікорський,  
Н.О. Дорогань. 2017

## ЗМІСТ

Вступ	5
1 Метод термічного аналізу	8
1.1 Фізико-хімічні засади методу	8
1.2 Різновиди термічного аналізу	9
1.3 Обладнання та методики термічного аналізу	14
1.4 Практичне застосування термічного аналізу	21
Контрольні запитання і завдання до розділу 1	23
2 Рентгенівський аналіз силікатів	24
2.1 Основні методи рентгенівського аналізу	26
2.2 Обладнання для рентгенівського аналізу силікатів	29
2.3 Методичне забезпечення рентгенівського аналізу	35
2.4 Застосування рентгенофазового аналізу в дослідженнях силікатів	36
Контрольні запитання і завдання до розділу 2	43
3 Оптичні методи аналізу	44
3.1 Оптична мікроскопія	45
3.2 Прилади для оптичної мікроскопії	46
3.3 Підготовка зразків для мікроскопічного аналізу	53
3.4 Методи оптичної мікроскопії	56
3.5 Оптичний аналіз структури матеріалу та її складових	57
3.6 Будова цементного клінкеру.	68
Контрольні запитання і завдання до розділу 3	71
4 Електронна мікроскопія	72
4.1 Електронний мікроскоп	72
4.2 Методи електронної мікроскопії та підготовка зразків	80
4.3 Перспективні напрями розвитку електронної мікроскопії	84
4.4 Застосування електронної мікроскопії в дослідженнях силікатів	86

Контрольні запитання і завдання до розділу 4	90
5 Інфрачервона спектроскопія	91
5.1 Історія та основи методу	91
5.2 Прилади для інфрачервоної спектроскопії	93
5.3 Застосування інфрачервоної спектроскопії в дослідженнях силікатів	98
Контрольні запитання і завдання до розділу 5	117
Лабораторні роботи	118
Лабораторна робота № 1. Комплексний термічний аналіз	118
Лабораторна робота № 2. Рентгенофазовий аналіз	126
Лабораторна робота № 3. Інфрачервона спектроскопія	132
Лабораторна робота № 4. Оптична та електронна мікроскопія гранулометричного складу	137
Лабораторна робота № 5. Дослідження кута змочування поверхні за допомогою оптичної мікроскопії	143
Бібліографічний список	149
Додаток А	153

## ВСТУП

Під терміном **інструмент** розуміють предмет, прилад, механізм, машину або алгоритм, що використовуються для впливу на об'єкт: його зміни або вимірювання з метою досягнення корисного ефекту. При цьому основи конструкції та методики застосування інструмента базуються на знаннях законів матеріального світу, відповідних до області наукових досліджень, та специфіки технологічних тестувань в різних сферах виробництва.

**Кількісний фізико – хімічний аналіз (quantitative physical and chemical analysis)** побудований на вимірюванні складу, структури та властивостей речовин, сполук, матеріалів з використанням як інструментів відповідного устаткування, апаратів та приладів.

Сукупність заходів або операцій для розв'язання конкретного завдання при роботі на певному обладнанні складає сутність терміну **метод (method)**.

В дослідженнях природної та техногенної сировини, її сумішей та мас, силікатних матеріалів і виробів найбільше застосування знайшли методи термічного аналізу, рентгенівської дифрактометрії, оптичної та електронної мікроскопії, інфрачервоної спектроскопії, на яких робиться наголос при вивченні даної навчальної дисципліни.

При вивченні курсу «Інструментальні методи хімічного аналізу» студенти **одержують уявлення:** про сучасні методи і можливостей інструментального аналізу силікатів, фізико-хімічні основи цих методів, історію створення та вдосконалення відповідного наукового обладнання; **отримують вміння:** обирати методи аналізу, що забезпечують достовірну оцінку складу і структури силікатів, підготовки зразків для дослідження у відповідності з обраним методом аналізу, станом і властивостями матеріалу; розшифровувати та аналізувати отримані результати одного чи комплексу методів аналізу.

Вивчення курсу складається з наступних видів занять:

- лекції та консультації по основним розділам дисципліни;

- самостійне вивчення учбового матеріалу;
- лабораторні заняття;
- контрольні роботи.

В процесі вивчення дисципліни студенти виконують дві модульні контрольні роботи та домашню контрольну роботу, в якій самостійно обирають методи інструментального аналізу хіміко-мінералогічного та фазового складу сировини, силікатних матеріалів і виробів.

### ***Програма вивчення дисципліни***

1. Термічний аналіз. Методи термічного аналізу і сфери їх застосування.

Диференційно-термічний аналіз. Фізико-хімічні засади та визначення характеристик термічних ефектів.

Термічний аналіз сировинних матеріалів в технології силікатів.

2. Фактори, що впливають на результати ДТА. Апаратура і техніка проведення ДТА. Сфери застосування ДТА.

Термічний аналіз сировинних сумішей в технології в'язучих речовин.

3. Розшифровка кривих диференційно-термічного аналізу. Якісний фазовий аналіз. Кількісний фазовий аналіз. Застосування ДТА в хімії цементів.

Термічний аналіз цементних мінералів і продуктів їх гідратації.

4. Метод термогравіметрії. Метод диференційних термогравіметричних кривих. Комплексний термічний аналіз. Термогравіметрія при вивченні кінетики процесу.

Дилатометричний метод.

5. Спектральний аналіз. Молекулярна спектроскопія.

Загальні положення. Електромагнітний спектр. Молекулярні спектри. Закони поглинання. Спектри поглинання. Коливання багатоатомних молекул. Характеристичні частоти.

Емісійний спектральний аналіз. Молекулярні спектри.

6. ІЧ-спектроскопія. Апаратура та принцип її дії. Приготування зразків для аналізу. Інтерпретація ІЧ-спектрів.

ІЧ-спектри силікатів з різною будовою кремнійкисневого радикалу.

7. Якісний та кількісний ІЧ-аналізи. Застосування ІЧ-спектроскопії при вивченні силікатних матеріалів. ІЧ-спектри силікатів з гідроксильними групами

8. Загальні відомості. Дифракція рентгенівських променів. Якісний рентгенофазовий аналіз. Рентгенотехніка. Основні методи рентгеноструктурного аналізу.

9. Кількісний рентгенофазовий аналіз. Визначення типу та параметрів кристалічної ґратки. Рентгенографічне дослідження твердих розчинів.

Виготовлення препаратів для рентгеноструктурного аналізу

10. Основні характеристики оптичних мікроскопів та їх устрій. Виготовлення препаратів. Методи дослідження препаратів. Технічна петрографія. Визначення мікротвердості.

11. Загальні відомості. Основні характеристики електронних мікроскопів та їх устрій. Типи електронних мікроскопів.

Методи підготовки проб для електронно-мікроскопічного аналізу.

12. Растровий або скануючий електронний мікроскоп. Можливості та напрямки застосування. Основні частини електронних мікроскопів та їх призначення. Методи досліджень. Спеціальні методи електронно-мікроскопічного аналізу.

13. Приготування препаратів для електронно-мікроскопічних досліджень. Метод ультратонких зразків, метод реплік, двоступінчаті репліки. Посилення контрастності препаратів. Напилююча вакуумна установка. Застосування електронної мікроскопії при дослідженні тугоплавких неметалевих і силікатних матеріалів. Ідентифікація мінералів під електронним мікроскопом.

Навчальний посібник складається складається з вступу, 5 розділів, протоколів лабораторних робіт, бібліографічного списку, додатків.

## 1. МЕТОД ТЕРМІЧНОГО АНАЛІЗУ

Термічний аналіз (thermoanalysis) є методом дослідження фізико-хімічних перетворень, що проходять в мінералах та гірських породах в умовах заданої зміни температури. Вперше був застосований французьким вченим А. Л. Ле Шательє (1886).

Метод дозволяє виявлення і дослідження фазових і структурних перетворень за відповідними тепловими ефектами. Найбільш ефективним є застосування термічного аналізу для вивчення мінералів, у яких мають місце фазові перетворення при нагріванні, які містять  $H_2O$ ,  $CO_2$  та інші летучі компоненти або приймають участь в окислювально-відновлювальних реакціях (оксиди, гідроксиди, сульфідни, карбонати, галогеніди, природні вуглецеві речовини та ін.).

### 1.1. Фізико-хімічні засади методу

Унаслідок хімічних реакцій руйнуються і утворюються нові зв'язки у реагентах, з'являються нові речовини - продукти реакції. Ці процеси супроводжуються виділенням або поглинанням енергії. Хімічні реакції супроводжуються не тільки зміною складу та будови речовин, а й зміною їхньої внутрішньої енергії.

Енергію, виділену або поглинуту системою під час перебігу в ній хімічної реакції, називають *енергетичним ефектом реакції*. Він становить різницю між внутрішньою енергією реагентів і продуктів реакції. Кількість виділеної або поглиненої теплоти називають *тепловим ефектом хімічної реакції*.

**Термохімічне рівняння** - рівняння хімічної реакції, у якому зазначають агрегатні стани речовин і для якого наводять числове значення теплового ефекту. Тепловий ефект відповідає тій кількості речовини, яка визначена рівнянням реакції.



За тепловими ефектами реакції поділяють на Екзотермічні та ендотермічні. **Екзотермічні реакції супроводжуються виділенням теплоти, а ендотермічні - поглинанням теплової енергії.**

**Ендотермічна реакція: реагенти + тепла енергія → продукти.**

**Екзотермічна реакція: реагенти → продукти + тепла енергія.**

Екзо- та ендотермічні реакції широко використовують у промисловості та побуті.

## **1.2. Різновиди термічного аналізу**

**Термічний аналіз поєднує ряд експериментальних методів:** термогравіметрію, диференціальну термогравіметрію, диференціальний термічний, термоділатометрію, термохроматографію та ін.

Найбільш поширеним і точним є ДТА, при якому за заданою програмою змінюється температура середовища та реєструється різниця температур між досліджуваною і еталонною речовинами як функція часу (швидкість нагрівання) або температури. Результати вимірювання відображають кривою ДТА, де по осі ординат відкладають різницю температур, по осі абсцис — час або температуру.

Згідно ДСТУ Б А.1.1-7-94 «Метод термічного аналізу матеріалів. Терміни та визначення» **диференційний термічний метод (differential thermal analysis)** дозволяє виявляти при нагріванні (охолодженні) фазові перетворення та фізико-хімічні процеси за термічними ефектами, що супроводжують ці зміни.

Графік різниці температур диференційного термічного аналізу в системі координат: різниця температур - температура або різниця температур - час являє собою **криву диференційного термічного аналізу (differential thermal analysis curve)**. Крива диференційного термічного аналізу при нульовій різницевої температурі в усьому діапазоні запису називається **нульовою лінією (zero line)**.

Лінія ходу кривої диференційного запису з незначним відхиленням від нульового положення у зв'язку з різними теплофізичними властивостями досліджуваного зразка та еталона називається **базисною (base line)**.

Частина кривої диференційного термічного аналізу, яка відповідає максимальному відхиленню температури досліджуваного зразка при реєстрації ендо- та екзотермічного ефекту, характеризується терміном **пік (peak)**.

При цьому **ендотермічний пік (endothermic peak)** являє собою температурний інтервал на кривій диференційного термічного аналізу, в якому зафіксовано від'ємне відхилення температури зразка в порівнянні з температурою еталона, характерне для процесів із вбиранням тепла.

**Екзотермічний пік (exothermic peak)** - температурний інтервал на кривій диференційного термічного аналізу, в якому зафіксовано відхилення температури зразка в порівнянні з температурою еталона, характерне для процесів з виділенням теплоти.

Мірою ендо- і екзотермічних ефектів, визначених при ДТА, слугують характеристики відповідних піків:

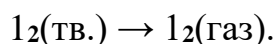
- **площа піку (peak area)**, що обмежена піком і нульовою лінією;
- **висота піку (peak height)** - відстань, перпендикулярна до осі часу або температури між нульовою лінією і вершиною піку;
- **ширина піку (peak width)** - інтервал часу або температури між точками відхилення кривої від нульової лінії і повернення до неї;
- **екстрапольована точка початку процесу (extrapolated onset)** - точка перетину дотичних, які проведені до точки максимального нахилу початкової гілки піку і до нульової лінії.

**Термогравіметричний метод (thermogravimetric method)** є різновидом термічного аналізу, який дозволяє реєструвати масу зразка як функцію температури або, при лінійному режимі нагрівання, як функцію часу. В основу термогравіметрії покладено принцип, за яким при нагріванні

враховуються зміни, що приводять до зменшення або збільшення маси досліджуваної речовини.

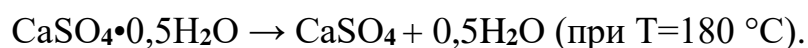
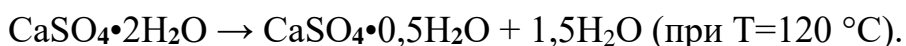
Зменшення маси речовини при нагріванні є можливим в ході наступних процесів:

1. При сублімації, наприклад:

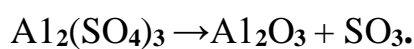
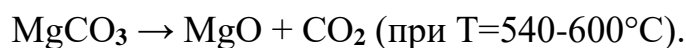


2. При випаровуванні, наприклад, при видаленні міжпакетної води з глинистих мінералів монтмориллонітового і гідрослюдистого типу.

3. При дегідратації, наприклад:

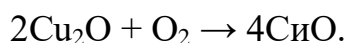


4. При дисоціації, наприклад:



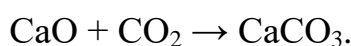
5. При десорбції, наприклад, видаленні води та газів при нагріванні цеолітів.

Збільшення маси речовини є можливою при адсорбції газів, при окисненні і карбонізації досліджуваної речовини. Наприклад, при нагріванні куприту в інтервалі 300 – 900 °С можлива наступна реакція:



Теоретично, за розрахунком цієї реакції, прибавка маси повинна становити 10,4 %.

До температури 900°С можлива наступна реакція:



У більшості речовин при нагріванні проходять кілька перетворень, які відображаються на термогравіметричній кривій при відповідних температурах. Наприклад, при нагріванні гідромагнезиту  $\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{MgCO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  в інтервалі 420-450°С має місце його дегідратація та розклад, при 505°С - утворення  $\text{MgCO}_3$  з  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ , який дисоціює в інтервалі температур 550-600°С.

Графік, який відображає масу зразка як функцію часу або температури, являє собою **термогравіметричну криву (thermogravimetric curve)**, аналіз якої проводиться за наступними характеристиками:

- **площинка (plateau)** - частина термогравіметричної кривої в інтервалі постійної маси;
- **початкова температура реакції (initial reaction temperature)** - температура, зафіксована на термогравіметричній кривій, при якій сумарна зміна маси досягає межі чутливості термовагів дериватографа;
- **кінцева температура реакції (final reaction temperature)** - температура, зафіксована на термогравіметричній кривій, при якій зміна маси зразка досягає максимуму;
- **температурний інтервал реакції (temperature reaction range)** - різниця початкової і кінцевої температур реакції.

Для отримання термогравіметричних кривих визначаються втрати в масі речовини в процесі нагрівання до високих температур.

Термогравіметрична крива викреслюється в координатах абсциса - температури, ордината - втрати маси в грамах зміна маси або процентах. Така крива називається простою або інтегральною і показує всі втрати маси від початку до завершення нагрівання.

Для кожної одностадійної реакції можна вибрати дві характерні точки на ТГ кривій (рис. 1.1):

а) **начальну температуру розкладу  $T_n$** , - при якій сумарна зміна маси досягає чутливості термовагів;

б) **кінцеву температуру  $T_k$** , - при якій сумарна зміна маси досягає максимального значення, що означає завершення реакції. Різниця  $T_k - T_n$  називається інтервалом реакції.

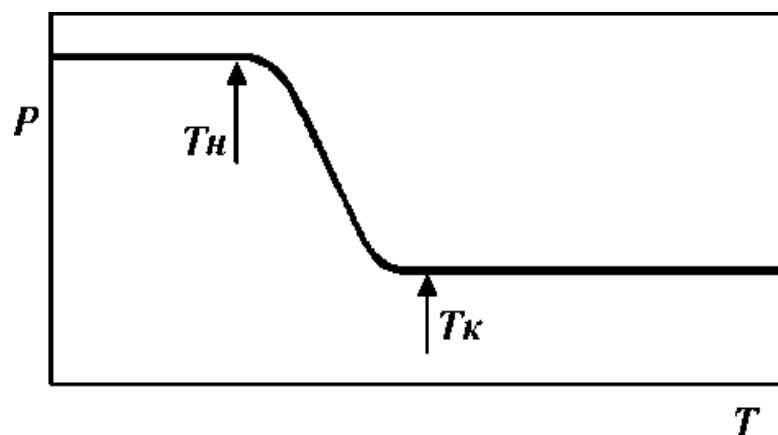


Рис. 1.1. Характеристика ТГ кривої в випадку одностадійної реакції  
<http://portal.tpu.ru/SHARED/k/KULINICH/work/Tab2/TG.pdf>

Кількісне визначення змін маси проводиться шляхом вимірювання відстані між двома точками на кривій в напрямку від осі маси або між двома горизонтальними рівнями маси.

Поглибленню кількісної інтерпретації простої кривої втрати маси дає отримання диференційної кривої (рис. 1.2). Математично диференційна крива втрати маси є графічним виразом похідної по температурі від функції зміни маси досліджуваної речовини  $P = A(T)$ .

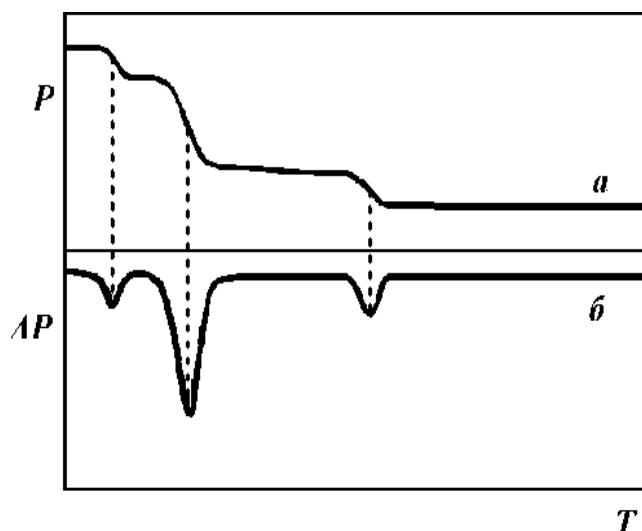


Рис. 1.2. Проста (а) і диференційована (б) криві втрати маси  
<http://portal.tpu.ru/SHARED/k/KULINICH/work/Tab2/TG.pdf>

Термогравіметрія (ТГ) знаходить широке застосування для аналізу хімічних процесів, в мінералогії, металургії, лакофарбовій промисловості,

виробництві силікатних матеріалів.

### 1.3. Обладнання та методики термічного аналізу

Одним з найбільш поширених різновидів обладнання для проведення термічного аналізу є **дериватограф** (рис. 1.3, 1.4 ).

В 1955 р. Ф. Паулік, І. Паулик і Л. Ердеї (Угорщина) запропонували конструкцію апарату для комплексного термічного аналізу, з застосуванням якого усередині однієї проби вимірювалась температура одночасно із зміною маси, швидкістю зміни маси та зміною ентальпії досліджуваної речовини. Цей апарат, в якому були поєднані різні варіанти термічного методу аналізу – ДТА, ТГ, ДТГ, отримав назву дериватографа.

Пізніше в апарат була додана можливість проведення квазіізотермічних і квазіізобарних ТГ досліджень до температур 1300 К.



Рис. 1.3. Поліцільовий вимірювальний прилад «Derivatograph Q-1000»

Згідно ДСТУ Б А.1.1-7-94 **дериватограф (derivatograph)** – це термічна установка для синхронної реєстрації температури, термічних ефектів, маси і

швидкостей зміни маси при нагріванні (охолодженні) водночас на одному зразку.

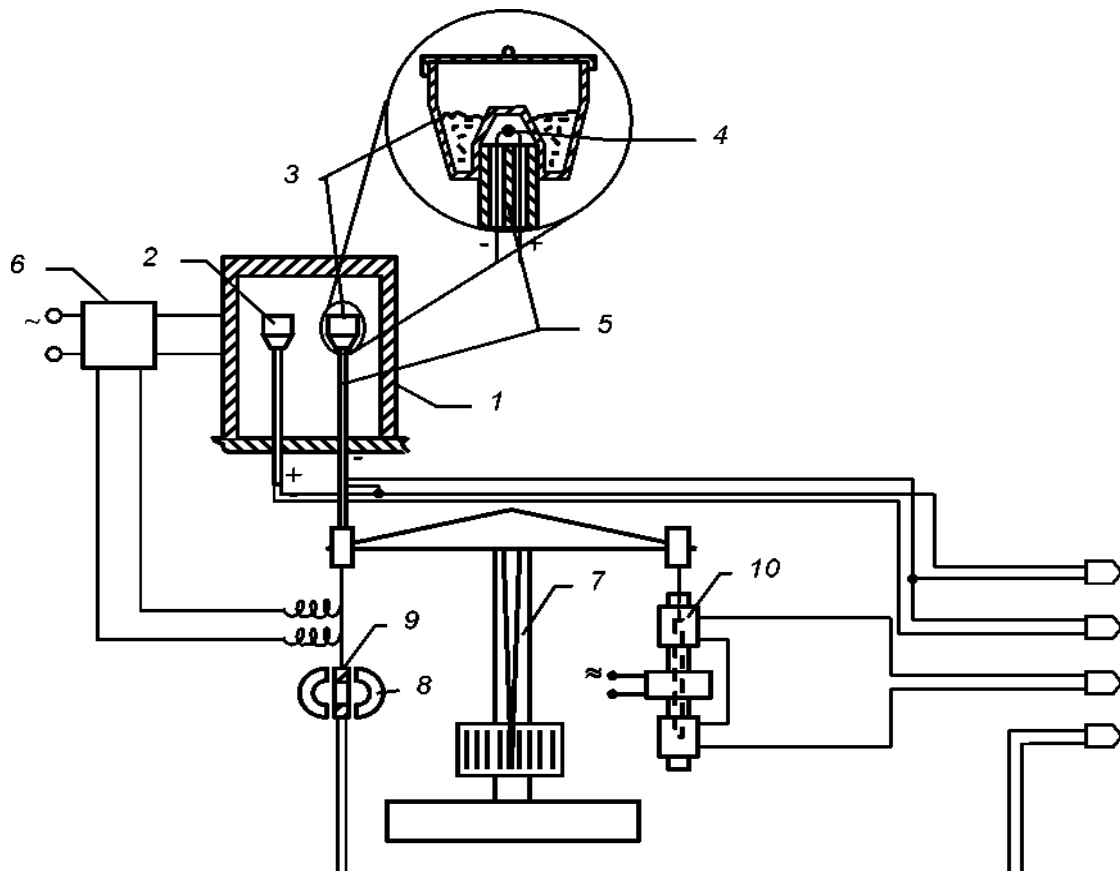


Рис. 1.4. Принципова схема дериватографа: 1 – піч; 2 – утримувач інертної речовини (еталону); 3 – утримувач зразка; 4 – термопара; 5 – керамічна трубка; 6 – регулятор нагріву; 7 – ваги; 8 – магніт; 9 – катушка; 10 – диференційний трансформатор перетворення ТГ.

<http://eltech.chemdm.ru/thermo1999.pdf>

Згідно ДСТУ Б А.1.1-7-94:

- **зразок** (sample) є частиною матеріалу, який використовується для досліджень;
- **еталон** (standart) - матеріал порівняння, термічно неактивний в межах температур даного термічного аналізу;

- **тигель** (crucible) - це посудина певної форми для розміщення в ній зразка або еталона при проведенні термічного аналізу;
- **термоваги дериватографа** (thermal balance of derivatograph) - прилад, який забезпечує безперервне зважування досліджуваного зразка при його нагріванні.

Устаткування працює в автоматичному режимі. Криві ДТГ, ТГ, ДТА записуються універсальним мікрвольтовим регістратором.

Сигнал ТГ, що відповідає зміні маси зразка, в запропонованій схемі виробляється диференціальним трансформатором, прикріпленим до другого коромисла вагів. Швидкість зміни маси вимірюється за допомогою котушки з високим числом витків, що підвішена до коромисла вагів і рухається в гомогенному полі постійного магніту. Силове поле магніту наводить в котушці, що рухається, струм, сила якого пропорційна відхиленню коромисла вагів. Фіксація напруги на клеммах котушки формує криву деривативної термогравіметрії (ДТГ).

Дно тигля, де міститься досліджувана проба, має западину та подвійний отвір, через який спайна точка термопар розташовується усередині зразка. Ця термопара включена назустріч другій, розташованій в центрі тигля, заповненого інертною речовиною, завдяки чому вимірювання напруги на вільних кінцях термопар дає можливість побудови кривої ДТА.

Для фіксації зміни температури зразка із затисків термопар, протягнутої усередині проби, знімається сигнал для побудови температурної кривої (Т).

Квазіізотермічний режим роботи дериватографа створюється за допомогою регулятора нагріву, підключеного до котушки термовагів. При цьому нагрівом керує сигнал ДТГ. Цей режим роботи забезпечує підвищену селективність методу. Вигляд кривих при такому режимі роботи практично не залежить від умов дослідження. Квазіізотермічний режим забезпечується наступною послідовністю операцій:



- швидке підвищення температури проби до початку зміни маси;
- край повільне збільшення температури (з постійною швидкістю) до завершення перетворень, що мають місце із зміною маси проби.

У ранніх моделях сигнали, що поступають з вимірювальної системи дериватографа, реєструвались на фотопапері або за допомогою самописців на папері, що рухається з постійною швидкістю. Сучасні моделі дериватографа управляються за допомогою комп'ютера, який забезпечує миттєве виведення результату і обробку даних (рис. 1.5).



Рис. 1.5. Дериватограф типу TGA/DSC1

Сучасний дериватограф типу TGA/DSC1 крім інформації про зміну маси зразка (ТГА) в автоматичному режимі надає дані про теплові процеси при фізико-хімічних перетвореннях у досліджуваній пробі — сигнал диференційної скануючої калориметрії (ДСК).

Нагрів проби до високих температур здійснюється в електричних печах. Обмотки з проволочки, із сплавів заліза, хрому та алюмінію (кантал) використовуються для температур до 1600 К. Використання благородних

металів дозволяє підняти цю межу до 1900 К (платина), 2100 К (родій) і 2400 К (іридій). Більш високі температури забезпечують молібден (порядку 2500 К), тантал (2800 К) і вольфрам (3000 К), проте нагрівальні елементи з них можуть працювати лише у вакуумі або в атмосфері, що не містить кисню. Стрижні та трубки з карбіду кремнія або дисиліциду молібдена (скперконтал  $\text{MoSi}_2$ ) можуть використовуватися у повітряній атмосфері до температури 1800....2000 К.

Прилади ДТА, які серійно виробляються, мають верхню межу температури 1850 К.

Слід приділяти увагу матеріалу, з якого виготовляються тиглі. Це має особливе значення при термічному аналізі хімічно активних речовин або матеріалів, що містять летучі компоненти. Відомо про використання кварцових тиглів до температур порядку 1800 К, проте визнано, що температура їх надійної експлуатації не перевищує 1500 К. При більш високих температурах кварцові тиглі замінюють на виготовлені з вогнетривких оксидів або металів.

### ***Основні фактори, що впливають на результати ДТА***

Результати термічного аналізу речовини суттєвим чином залежать від:

- методики підготовки зразків - залишкової вологості, кількості речовини, що аналізується, ступеню закристалізованості частинок речовини та їх розмірів, густини зразків, теплоємності та теплопровідності досліджуваних матеріалів і еталонної речовини, збільшення або зменшення об'єму зразка при нагріві;
- техніки проведення експерименту - різновиду, форми та розмірів утримувачів зразків; конструктивних відмінностей печей, характеристик і місця розташування термопар, швидкості нагріву, чутливості приборів реєстрації ефектів.

### ***Підготовка зразків***

Наважки по 2 г досліджуваних матеріалів сушать до постійної маси,

подрібнюють у ступці до проходу через сито № 006 (10000 отв/см<sup>2</sup>), відбирають зразок масою 0,3 та 0,5 г і кладуть у тигель.

Для отримання відтворюваних результатів маса наважки досліджуваного матеріалу, ступінь його ущільнення і еталону в тиглі мають бути однаковими.

### ***Маса наважки та швидкість нагрівання***

Маса наважки визначається тепловим ефектом реакції у досліджуваному діапазоні температур і залежить від швидкості підйому температури в печі. При цьому між швидкістю нагріву та масою наважки існує залежність:

$$\tau = k \cdot m$$

де:  $\tau$  - тривалість аналізу при нагріві від кімнатної температури до 1000 °С, хв;  $k$  - константа, що дорівнює 0,3;  $m$  - маса наважки кінцевого продукту в мг. Для ДТА використовують наважки матеріалу від 0,05- 0,3 до 10 - 12 г, добра чутливість досягається при масі наважки 0,2 – 0,5 г.

Маси досліджуваного та еталонного матеріалів мають бути однаковими.

**Більша** у порівнянні з еталоном наважка або підвищена теплоємність досліджуваної речовини викликають відхилення диференційної кривої до осі абсцис.

**Менша** у порівнянні з еталоном наважка зразка або більша теплопровідність речовини викликають відхилення кривої ДТА у протилежному напрямку від осі абсцис.

**Зменшення маси** наважки підвищує роздільну здатність методу, дозволяє отримати рівномірний розподіл температурного поля у зразку та скоротити термін фізико – хімічних перетворень. При цьому термoeфекти набувають більш загострену форму, а їх площа зменшується.

**Збільшення маси** наважки матеріалу супроводжується розширенням піків, збільшенням їх площі, зсувом інтервалів температур та накладанням

ефектів.

Для отримання відтворюваних результатів **швидкість нагрівання** має бути постійною в досліджуваному діапазоні температур.

**При збільшенні** швидкості нагрівання зростає інтенсивність, змінюється форма термоефектів - вони становляться більш вузькими та чіткими і зсуваються в бік більш високих температур. При цьому може спостерігатися злиття піків, близьких один до одного.

**При зменшенні** швидкості нагрівання на кривій ДТА утворюються більш широкі піки, зміщені в бік менших температур.

Звичайно при термічному аналізі глин (маса наважки 0,2 - 0,5 г), швидкості нагрівання – 10 °С/хв., при аналізі гідратованого цементного каменю (маса наважки 0,2 - 0,5 г), швидкості нагрівання - 7 - 15 °С/хв.

#### ***Розмір частинок і ступінь закристалізованості.***

На площу і температури термоефектів суттєво впливають розмір частинок досліджуваного зразка та ступінь їх закристалізованості. Чим більша дисперсність частинок матеріалу, тим при більш низьких температурах протікають реакції, змінюються інтенсивність та площа піків, має місце їх зміщення в бік більш низьких температур.

В деяких випадках при збільшенні тонкості помелу внаслідок часткового руйнування кристалічної ґратки можуть зникати певні піки. Наприклад тривалий помел карбонату кальцію призводить до руйнування кристалічної ґратки та розкладу, а помел доломіту у вібротліні до розмірів частинок 0,06 – 0,09 мкм, супроводжується майже повним зникненням ендоефекту розкладу  $MgCO_3$ .

У випадку речовин з низьким ступенем кристалічності термічні ефекти зміщуються в бік більш низьких температур.

Для отримання відтворюваних результатів, необхідно, аби гранулометричний склад був однорідним, що забезпечує підготовку зразків з постійною щільністю. Зразки необхідно подрібнювати до повного

проходження через сито № 006.

### ***Вибір еталону.***

Основною вимогою до еталонної речовини є відсутність в неї фізико - хімічних перетворень у досліджуваному інтервалі температур.

Теплопровідність і теплоємність еталонної та досліджуваної речовин мають бути приблизно однакові.

Звичайно як еталон використовують  $\alpha$  -  $\text{Al}_2\text{O}_3$  і  $\text{MgO}$ , прожарені при температурі 1300 °С.

## **1.4. Практичне застосування термічного аналізу**

**Термічний аналіз** дозволяє ідентифікувати окремі мінерали та визначати їх кількісний вміст в суміші, досліджувати механізм і швидкість перетворень речовини: фазові переходи або хімічні реакції дегідратації, дисоціації, окислення, відновлення. Цим методом реєструється наявність процесу, його тепловий (ендо- або екзотермічний) характер і температурний інтервал, в якому він протікає. За допомогою термічного аналізу вирішується широке коло геологічних, мінералогічних, технологічних задач.

За результатами дисертаційної роботи Н.О. Дорогань «Білий портландцемент на основі збагаченої сировини при комбінованому способі виробництва» при повному термічному аналізі сумішей на основі новгород – сіверської крейди з мінералізатором показано зміщення максимуму ендотермічного ефекту руйнування ґратки кальциту до області менших температур: максимум фіксується при 860 - 870°С проти 890°С для проби без мінералізатору (рис. 1.6).

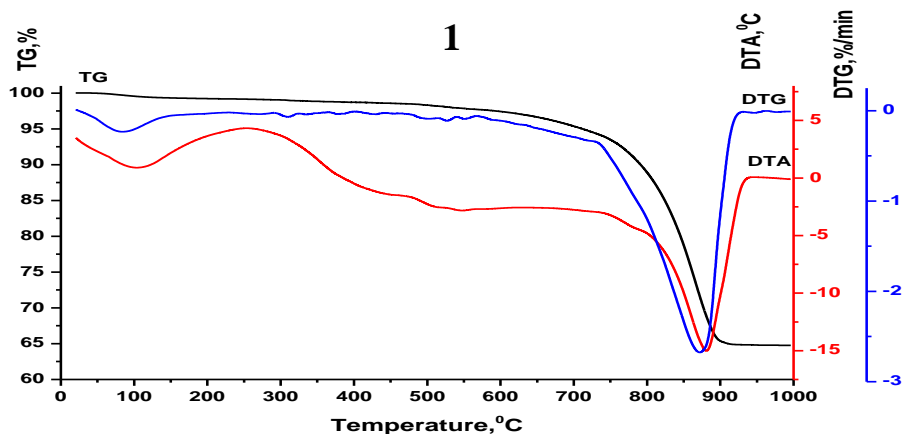


Рис. 1.6. Результати термічного аналізу сировинної суміші на основі крейди для виготовлення портландцементного клінкеру

### *Диференційний термічний аналіз гіпсу при помелі цементу*

Встановлено, що добавка двоводного гіпсу суттєво поліпшує помел цементу. При температурі помелу менше 105 °С двоводний гіпс зменшує налипання цементу на мелючі тіла, та загальну тривалість помелу до досягнення необхідної дисперсності.

Диференційний термічний аналіз дозволив вивчити певні особливості дегідратації гіпсу в процесі помелу цементу. В цементі після помелу протягом 40 хв. при 85 °С утворюється суміш двоводного та напівводного гіпсу, що має місце при температурі до 105 °С. При помелі протягом 40 хв. при 105 °С фіксується лише напівводний гіпс.

Після помелу протягом 80 хв. при 130 °С цемент містить суміш напівводного гіпсу та розчинного ангідриду.

В результаті перетворення двоводного гіпсу у напівводний вже при 105°С при помелі цементу до питомої поверхні більше 3000 см<sup>2</sup>/г спостерігається поступове збільшення налипання на мелючі тіла та відповідне погіршення його розмелюваності.

При температурі понад 130 °С в результаті швидкого зневоднення гіпсу різко підсилюється налипання цементу на мелючі тіла, розмелювальність його сильно погіршується.

## Контрольні запитання і завдання до розділу 1

1. Як ви розумієте терміни *інструмент* і *вимірювання*?
2. Якому методу приділяють найбільшу увагу при термічному аналізі речовин – дайте визначення цього методу?
3. Яким фізико-хімічним процесам відповідають ендотермічні та екзотермічні ефекти при термічному аналізі речовин?
4. Що може означати різниця в параметрах однакового ендо- або екзо ефекту при ДТА досліджуваних проб?
5. На якому устаткуванні проводиться комплексний термічний аналіз речовин. Назвіть основні параметри та можливий діапазон їх змін при проведенні термічного аналізу на цьому устаткуванні. Як відзначається зміна цих параметрів на результатах термічного аналізу?
6. Який метод при термічному аналізі речовин є пов'язаним із зміною маси досліджуваної проби – дайте визначення цього методу, якими графічними кривими він відображається?
7. Дайте визначення терміну *пік* ефекту при ДТА. Якими параметрами характеризується пік ефекту при ДТА?
8. Дайте визначення терміну *зразок*. Яким вимогам має відповідати методика підготовки зразків для термічного аналізу? Як відзначаються відмінності підготовки зразків на результатах термічного аналізу?

## 2. РЕНТГЕНІВСЬКИЙ АНАЛІЗ СИЛКАТІВ

Рентгенівський аналіз включає методи дослідження структури речовини по розподілу в просторі та інтенсивності рентгенівського випромінювання, розсіяного на об'єкті, що вивчається. Основу цих методів аналізу складає взаємодія рентгенівського випромінювання з електронами речовини, в результаті якого виникає дифракція рентгенівських променів.

**Рентгенівське випромінювання** — це короткопроменеве електромагнітне випромінювання з частотами в діапазоні від  $3 \cdot 10^{16}$  до  $3 \cdot 10^{20}$  Гц. Це випромінювання було відкрито в 1895 р. німецьким фізиком Вільгельмом Рентгеном (Wilhelm Conrad Röntgen), який став першим Нобелівським лауреатом з фізики.

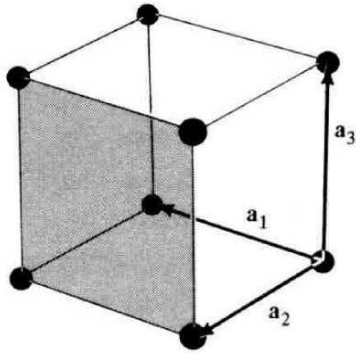
Виникло припущення, що рентгенівські промені являють собою електромагнітні хвилі, які випромінюються при різкому гальмуванні електронів. Більшу проникливу здатність рентгенівських променів та інші їх особливості пов'язувались з малою довжиною хвилі. Підтвердженням цього стало відкриття ефекту дифракції рентгенівських променів.

**Дифракція рентгенівських променів** вперше спостерігалась в 1912 р. М. Фон Лауэ (M. von Laue), В. Фридрихом (W. Friedrich) і П. Книппингом (P. Knipping). В 1913 р. У. Л. Брэгг (W. L. Bragg) і Г. В. Вульф інтерпретували дифракцію рентгенівських променів як інтерференційне відбиття випромінювання від системи паралельних атомних площин кристалу (рис. 2.1).

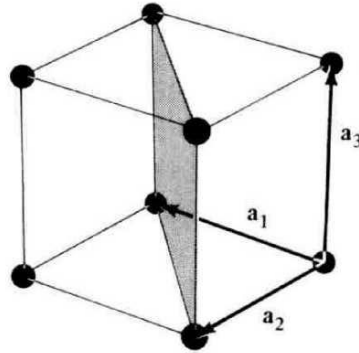
При пропусканні рентгенівських променів через кристал, за яким була розміщена фотопластинка, на останній поряд з великою центральною плямою, яку створюють промені що поширюються по прямій, виникли концентричні кола плям суттєво меншого розміру, поява яких пояснюється саме дифракцією рентгенівських променів на впорядкованій структурі кристала (рис. 2.2).



площина (010)



площина (110)



площина (111)

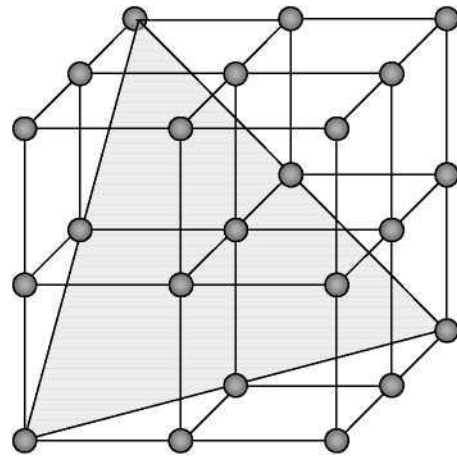
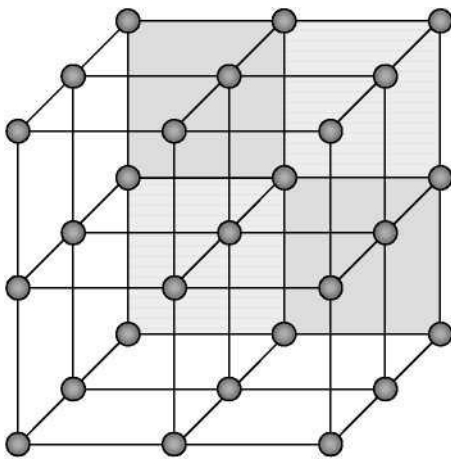
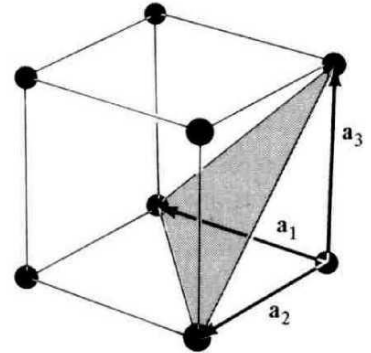


Рис. 2.1. 3D - гратка кристалу: індекси (h k l).

Virginia Commonwealth University, кристаллографія (Baski, Phys 661)

Дослідження дифракційної картини дозволило визначити довжину хвилі рентгенівських променів, що виявилась меншою за довжину хвилі ультрафіолетового випромінювання та близькою до розмірів атома.

Дифракція рентгенівських променів є результатом розсіювання рентгенівських променів кристалами, при якому з вихідного пучка променів виникають вторинні відхилені пучки тієї ж довжини хвилі, що з'являються в результаті взаємодії первинних рентгенівських променів з електронами речовини. При цьому напрям та інтенсивність вторинних пучків залежать від будови досліджуваного об'єкту.

Ці відкриття поклали початок розвитку цілому напрямку в фізико-хімічних

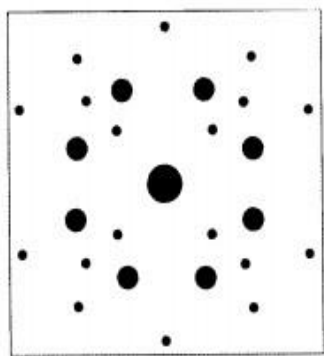


Рис. 2.2. Ефект дифракції рентгенівських променів

методах дослідження речовин. Рентгенографічний аналіз став найбільш поширеним з методів дослідження, що базується на отриманні та вивченні дифракційної картини, яка виникає в результаті інтерференції рентгенівських променів, розсіяних електронами атомів опромінюваного об'єкту.

По дифракційній картині вдається встановити порядок розташування атомів у просторі — структуру кристалів, розшифрувати будову складних органічних сполук.

## 2.1. Основні методи рентгенівського аналізу

Залежно від завдань дослідження розрізняють два **основних види рентгенографічного аналізу** – рентгеноструктурний та рентгенофазовий.

**Рентгеноструктурний аналіз (РСА)** застосовується для визначення параметрів і якісних характеристик кристалічної ґратки досліджуваної речовини.

За ДСТУ Б А.1.1-8-94 «Метод рентгеноструктурного аналізу матеріалів. Апаратурне оформлення. Терміни та визначення» **метод рентгеноструктурного аналізу (method of X-ray)** призначений для визначення кристалічної структури досліджуваної речовини, процесів, які пов'язані з перебудовою атомів у кристалічній ґратці, за дифракційною картиною, що виникає при розсіюванні рентгенівських променів кристалічною ґраткою.

При рентгенівському дослідженні кристалічної речовини вирішуються наступні задачі:

- визначення розміру та форми елементарної комірки кристалічної ґратки;
- визначення закону симетрії, за яким атоми мають розміщуватися в комірці;
- визначення координати симетрично незалежних атомів комірки;
- визначення констант теплових коливань атомів і розподілу електронної густини по атомам та між ними.

**Параметром комірки (cellular parameter)** є міжплощинні відстані для ряду ліній з відомими індексами відбиття.

Рентгеноструктурний аналіз вважається одним з найбільш інформативних методів вивчення кристалічних речовин.

Більшість матеріалів складаються з кількох фаз. Розшифровка якісного фазового складу та кількісного співвідношення окремих фаз є задачами рентгенофазового аналізу.

**Рентгенофазовий аналіз (РФА)** застосовується для визначення наявності фаз (якісний аналіз) та їх відносного вмісту в досліджуваній речовині (кількісний аналіз).

**Загалом рентгенофазовий аналіз заснований на двох положеннях:**

- кожна фаза дає властивий тільки їй (не залежний від присутності інших фаз) набір дифракційних ліній;
- інтенсивність ліній пропорційна вмісту фази.

За ДСТУ Б А.1.1-8-94 **аналітична лінія (analytical line)** це лінія мінералу, вільна від накладання і з відомим значенням величини міжплощинної відстані.

Характеристикою аналізу є його чутливість, що визначає мінімальну кількість речовини за якої помітна найбільш сильна аналітична лінія. В основному чутливість рентгенофазового аналізу не перевищує кількох відсотків.

Дифрактограма поліфазної системи являє собою результат накладання рентгенограм окремих фаз. У випадку якщо кількісний вміст фази є незначним, вона буде подана обмеженим числом найбільш інтенсивних ліній. Бажано проводити якісний рентгенофазовий аналіз по наявності трьох реперних ліній для кожної з фаз.

**Максимум дифракційного піка (maximum diffraction peak)**  
Вимірювання інтенсивності дифракційного циклу в точках, розділених проміжком 2-5, визначення центру тяжіння.

Пошук та ідентифікацію фаз можна проводити з допомогою картотеки ASTM із застосуванням порошкового дифракційного файлу **PDF (Powder Diffraction File)**. Також використовують комп'ютерну базу даних **ICDD (International Centre for Diffraction Data)**.

За ДСТУ Б А.1.1-8-94 **якісний рентгенівський фазовий аналіз (qualitative X-ray phase)** призначений для визначення природи кристалічних фаз мінералів зразка за характерним для кожної фази набором ліній або піків набором міжплощинних відстаней та інтенсивностей.

**Кількісний рентгенівський фазовий аналіз (quantitative X-ray phase analysis)** - для визначення залежності інтенсивності дифракційного відбиття від кількості відповідної фази обчислення її відсоткового вмісту з урахуванням масового коефіцієнту вбирання речовин і кожної фази.

**Рентгенівський кількісний фазовий аналіз оснований** на порівнянні інтенсивності ліній фаз, що визначаються, між собою або з інтенсивністю лінії еталонного зразка, отриманої на дифрактограмі методом внутрішнього еталону. При цьому необхідні якомога точні вимірювання інтенсивності ліній.

ДСТУ Б А.1.1-8-94 кваліфікує вказані різновиди кількісного аналізу:

- визначення приблизного вмісту кристалічних фаз шляхом вимірювання відношення інтенсивностей аналітичних ліній зразка, який складається

тільки з кристалічних фаз - **метод відношення інтенсивностей аналітичних ліній (intensity relation method of analytical lines);**

- встановлення співвідношення фази, що визначається, та введеної стандартної фази за різницею інтенсивностей фракційних відбитків - **метод внутрішнього стандарту (method of an interior standard).**

Для дослідження фазового складу в малих ділянках при використанні первинного пучка малого перерізу діаметром 100 мкм застосовують **локальний фазовий аналіз (local phase analysis).**

**Метод дослідження при малих кутах (test method with small angles)** використовують для фазового аналізу речовини при кутових поворотах зразка і детектора в межах від декількох хвилин до градусів.

Для вивчення кінетики високо- і низькотемпературних реакцій в спеціальних високо- і низькотемпературних камерах з подальшою реєстрацією відбитків рентгенівських променів при заданих температурних параметрах застосовують **метод дослідження при різних температурах (testing method at different temperatures).**

Для визначення хімічного складу речовини за селекцією та реєстрацією рентгенівського характеристичного спектра, який випромінюється атомами при опромінюванні їх рентгенівськими променями використовують **метод рентгеноспектрального аналізу (method of analysis by X-ray spectrometry).** При цьому ділянка хімічних елементів із гранично малими та гранично великими атомними номерами, в якій вони можуть бути визначені, складає **діапазон аналізуючих хімічних елементів (range of the analysed chemical elements).**

## 2.2. Обладнання для рентгенівського аналізу силікатів

Основним обладнанням, що використовується в наукових дослідженнях для розробки нових матеріалів із заданими властивостями, аналізу мінералогічного складу природної та техногенної сировини, фазового складу продукції є рентгенівські дифрактометри.

**Рентгенівський дифрактометр** призначений для вирішення широкого кола аналітичних, технологічних і науково-дослідницьких задач матеріалознавства, в тому числі для аналізу полікристалічних матеріалів. Він використовується.

За ДСТУ Б А.1.1-8-94 **рентгенівський дифрактометр (X-ray diffraktometer)** - це апарат, у якому для реєстрації, дифрагованих рентгенівських променів застосовуються лічильники квантів з реєструвальними електронними схемами та записом результатів на діаграмній стрічці або цифродрукувальному пристрої.

**До основних складових частин і пристроїв дифрактометру відносяться:**

- **рентгенівська камера (X-ray camera)** - прилад для реєстрації на рентгенівську плівку дифрагованого рентгенівського випромінювання;
- **детектор рентгенівського випромінювання (X-ray radiation detector)** - перетворювач квантів рентгенівського випромінювання в імпульси напруги або струму;
- **джерело рентгенівського випромінювання (source of X-ray radiation)** - сукупність пристроїв, які забезпечують одержання рентгенівського випромінювання з заданими параметрами. Для отримання пучка рентгенівських променів використовують рентгенівські трубки, в яких промені виникають в результаті гальмування електронів на металевому аноді.

- **рентгенівський спектрометричний канал (spectrometric X-ray channel)** - частина пристрою, яка забезпечує відокремлення і реєстрацію вибраної ділянки спектра;
- **рентгенівська гоніометрична приставка (X-ray goniometry adaptor)** - приставка, яка забезпечує усереднення кристалів обертанням зразка у власній площині. **Діапазоном робочих кутів гоніометричної приставки (working angle range of a metric adaptor)** є ділянки робочих кутів, у якій реєструється рентгенівське випромінювання.

Рентгенівські дифрактометри типу ДРОН використовуються у науково-дослідницьких і заводських лабораторіях з початку 80-х років ХХ віка і по цей час.

Рентгенофазовий апарат ДРОН-УМІ складається з окремих блоків і вузлів (рис. 2.3).

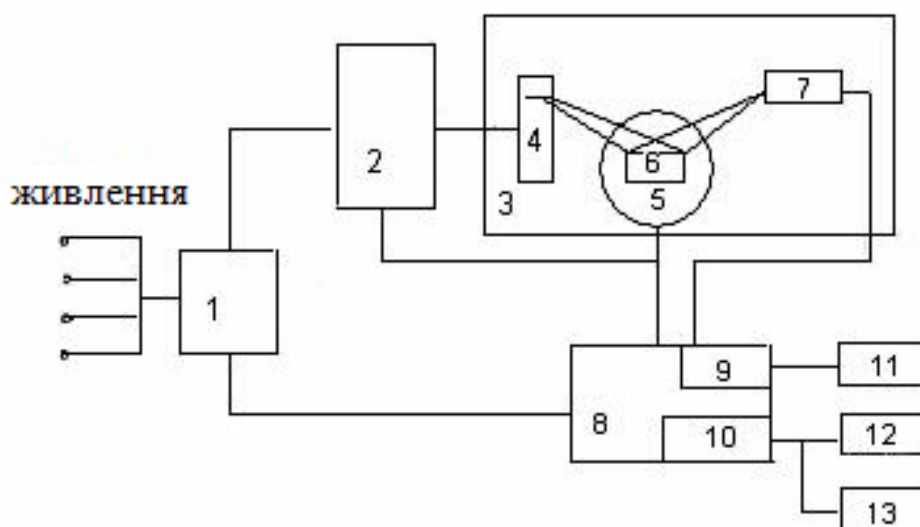


Рис. 2.3. Функціональна схема дифрактометра ДРОН-УМІ: 1 – блок електричного живлення; 2 – пристрій живлення; 3 – дифрактометрична стійка; 4 – рентгенівська трубка; 5 – гоніометр; 6 – гоніометрична приставка; 7 – блок детектування; 8 – керуючий комплекс; 9 – блок реєстрації; 10 – рахунковий комплекс; 11 – самописний пристрій; 12 – друкарський пристрій; 13 – перфатор.

<http://masters.donntu.org/2009/feht/kulik/diss/index.htm>

Наступні моделі дифрактометрів типу ДРОН відзначаються подальшою модифікацією конструкції (рис. 2.4 – 2.7).

Сучасний рентгенівський дифрактометр ДРОН-7 здатний вирішувати широке коло задач порошкової дифрактометрії. Незалежне управління  $2\theta$  і  $\theta$  поворотами дозволяє використовувати апарат у дослідженні монокристалів.



Рис. 2.4. Рентгенівський дифрактометр ДРОН-3.



Рис. 2.5. Рентгенівський дифрактометр ДРОН-3М.



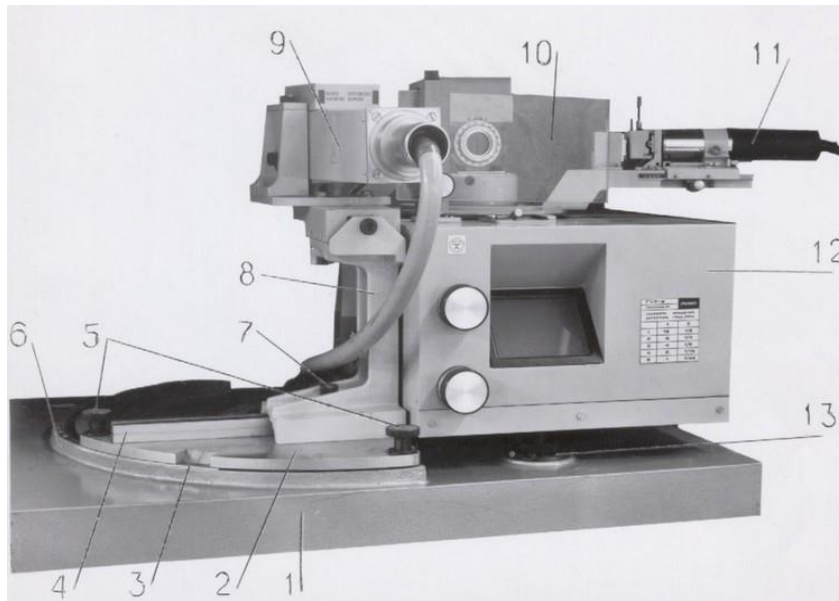


Рис. 2.6. Стійка дифрактометрична апаратів ДРОН-3, ДРОН-3М:

1 - основа, 2 - плита поворотна, 3 - індекс, 4 - напрямна, 5 - гвинт затискний, 6 - дуга, 7 - гвинт затискний, 8 - кронштейн, 9 - кожух захисний, 10 - скло захисне, 11 - блок детектування БДС, 12 - гоніометр ГУР-8, 13 - опора гоніометру.



Рис. 2.7. Рентгенівський дифрактометр ДРОН-7

В базову конфігурацію дифрактомера ДРОН-7 входять:

1. горизонтальний гоніометр на інтегрованих серводвигунах,
2. високовольтне джерело живлення з повітряним охолодженням,
3. блок детектування з каналом реєстрації рентгенівських квантів,
4. рентгенівська трубка в захисному кожусі,
5. блоки електронного управління,
6. захист від рентгенівського випромінювання і програмне забезпечення для управління і збору даних.

До серії настільних рентгенівських дифракційних аналізаторів відноситься новий 5-го покоління MiniFlex – багатофункціональний дифрактометр широкого призначення для проведення якісного та кількісного фазового аналізу полікристалічних матеріалів (рис. 2.8).



Рис. 2.8. Настільний дифрактометр типу MiniFlex

Дифрактометр забезпечує швидкість і чутливість за допомогою інноваційних технологічних вдосконалень. Інструмент комплектується пакетом комп'ютерних програм з повним набором функцій для обробки даних порошкової дифрактометрії з застосуванням відкритої кристало-графічної бази даних (COD).

Настільний дифрактометр MiniFlex відзначається простотою обслуговування, компактними розмірами та міцною конструкцією, що дозволяє встановлювати інструмент в обмеженому просторі.

Сучасний рентгенівський аналітичний комплекс (X-ray analytical complex) - це комплекс апаратури для автоматичного проведення рентгеноспектрального аналізу, який складається з рентгенівського спектрометра та ЕОМ.

### 2.3. Методичне забезпечення рентгенівського аналізу

Силікатна сировина та вироби з неї головним чином є полікристалічними матеріалами, при фазовому аналізі яких застосовують метод порошку або безпосередньо поверхню зразка.

За ДСТУ Б А.1.1-8-94 **метод порошку (powder method)** передбачає вимірювання відбиття монохроматичних рентгенівських променів від зразка з розмірами кристалів від 5 до 40 мкм.

Задачі, які вирішуються методами порошкової дифрактометрії:

- визначення параметрів елементарної комірки, типу ґратки та просторової групи;
- якісний і кількісний фазовий аналіз, дослідження фазових перетворень і хімічних реакцій;
- визначення середнього розміру кристалів, зерен у зразку або розподіл їх за розміром;
- вивчення внутрішніх напружень;
- вивчення текстур;
- структурний аналіз (розподіл атомів в елементарній комірці).

Необхідною умовою якісного виконання рентгенографічного аналізу є дотримання методики підготовки зразків.

Чутливість методу залежить від розмірів кристаликів досліджуваної речовини. В цьому зв'язку приділяється увага ступеню дисперсності порошку

при його розтиранні: наявність крупних кристалів може дати нечіткі, малоінтенсивні піки дифрактограм.

Порошок розтирають у фарфоровій або агатовій ступці до проходження через сито 10000 отв./см<sup>2</sup> (0063; 63 мкм). При цьому оптимальний розмір кристалів становить 5 – 10 мкм.

Для зйомки дифрактограми порошок насипають і фіксують в поглиблення спеціальної кювети з кварцового скла та ущільнюють пробу кварцовою пластинкою (рис. 2.9). Можливо також проводити зйомку відпресованої з порошку таблетки діаметром до 25 мм або плоского зразка у твердому стані.

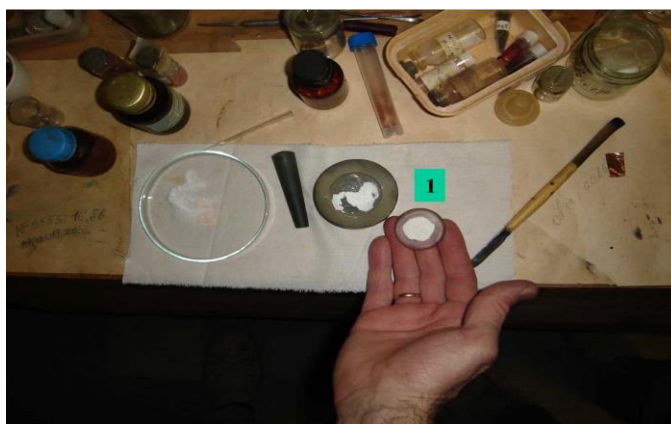


Рис. 2.9. Підготовка зразка для аналізу: 1 - кварцова кювета з порошком

#### **2.4. Застосування рентгенофазового аналізу в дослідженнях силікатів**

Рентгенофазовий аналіз ефективно застосований на кафедрі хімічної технології композиційних матеріалів НТУУ «КПІ імені Ігоря Сікорського» в дослідженнях сировинної бази виробництва та структуроутворення силікатної продукції різного призначення.

##### ***Визначення мінералогічного складу каолінів***

За хімічним складом незбагачений каолін типу КССК відноситься до підгрупи лужних і відрізняються від збагаченого типу КС-1 значно більшим вмістом  $K_2O+Na_2O$  ( 4,04 проти 1,12 мас.%) і  $SiO_2$ , значно меншим вмістом  $Al_2O_3$  та втрат при прожарюванні (табл. 2.1).

Таблиця 2.1.

## Хімічний склад каолінів

Каолін	Вміст оксидів, мас. %									
	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	CaO	MgO	SO <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	в.п.п.
глуховецький КС-1	47,20	36,22	0,32	1,26	0,31	0,22	0,24	0,65	0,47	13,0
глуховецький КССК	69,48	19,27	0,32	0,33	0,31	0,65	0,17	0,60	3,54	5,25

За даними рентгенофазового аналізу (рис. 2.10, 2.11) проби каоліну при аналогічному якісному вмісті основних породоутворюючих мінерів (каолініту, кварцу, польового шпату, гідрослюда) значно відрізняються інтенсивністю їх характерних піків та відповідно - кількісним співвідношенням (табл. 2.2).

Таблиця 2.2.

## Мінералогічний склад каолінів

Каолін	Вміст породоутворюючих мінералів, мас. %						
	каолініт	кварц	польовий шпат	гідрослюда	кальцит	гідроксиди заліза	рутіл
КС-1	87,0	4,5	3,0	4,0	0,6	0,4	1,3
КССК	37,8	38,2	20,0	1,7	0,6	0,4	0,3

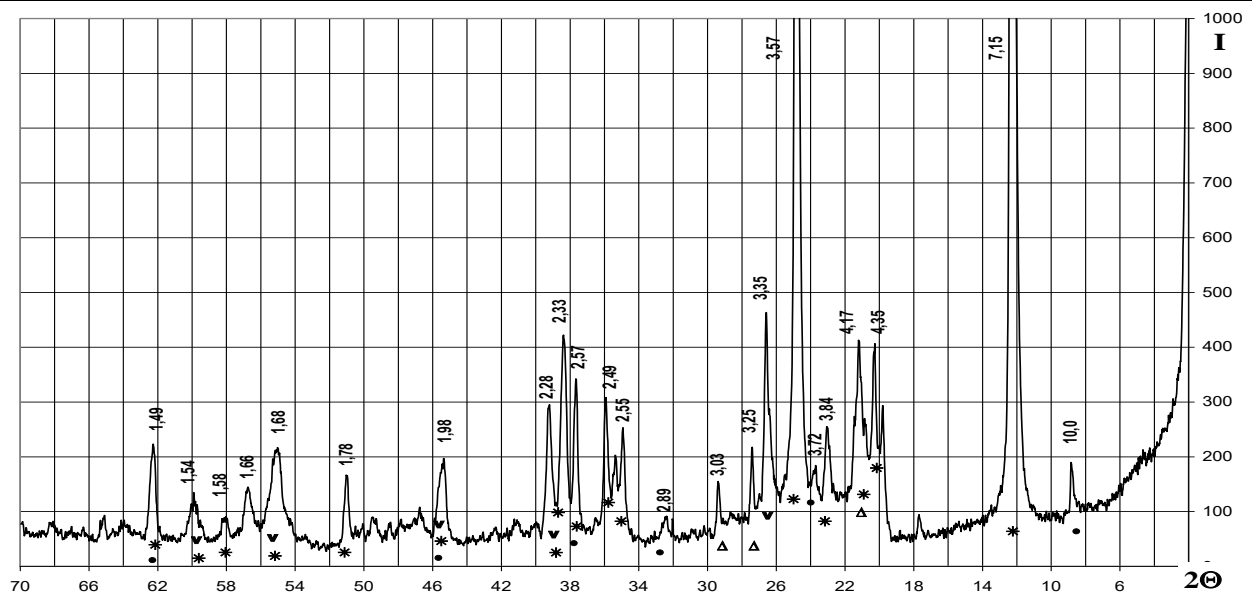


Рис. 2.10. Дифрактограма збагаченого каоліну КС-1 Глуховецького родовища.

Позначення: v кварц, \* каолініт, ● гідрослюда, Δ польовий шпат

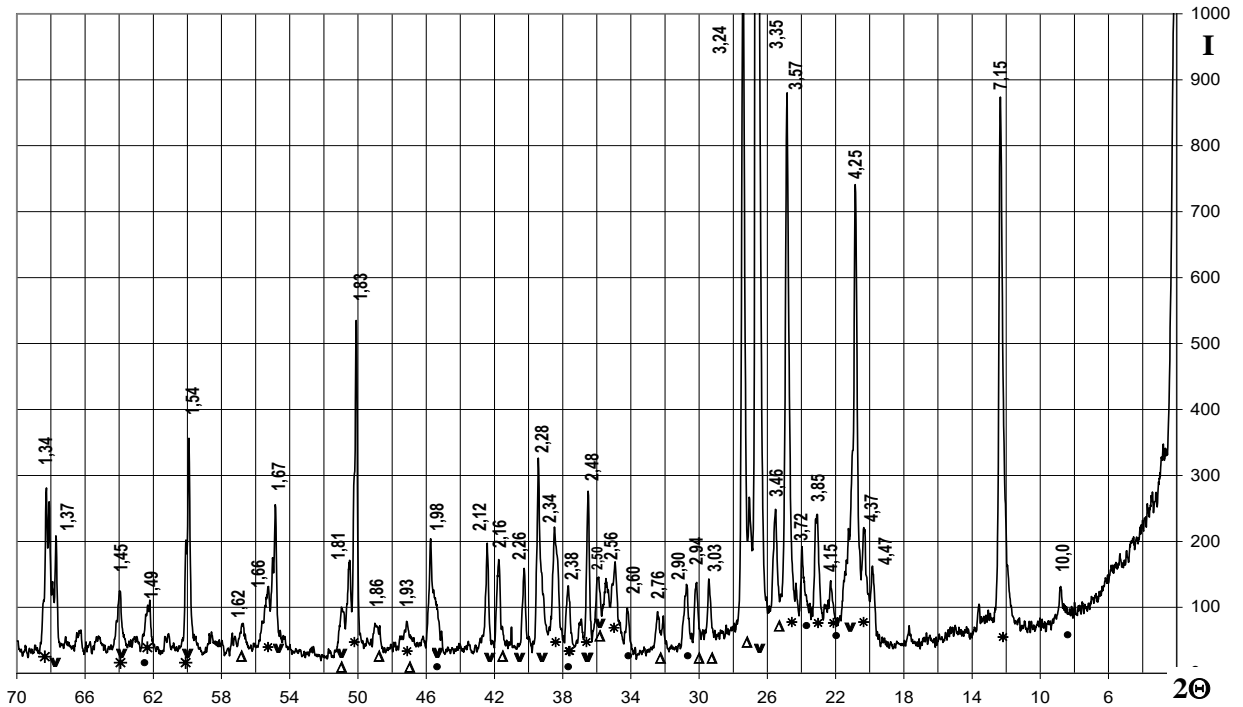


Рис. 2.11. Дифрактограма незбагаченого каоліну КССК Глуховецького родовища.

Позначення: v кварц, \* каолініт, ● гідрослюда, Δ польовий шпат

### *Визначення мінералогічного складу карбонатної сировини*

За хімічним складом проба крейди відрізняється від вапняку суттєво меншим вмістом  $\text{SiO}_2$  і  $\text{MgO}$ , більшою кількістю  $\text{CaO}$  (табл. 2.3):

Таблица 2.3.

### **Хімічний склад сировини**

Сировина	Вміст оксидів, мас. %									
	$\text{SiO}_2$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{TiO}_2$	$\text{CaO}$	$\text{MgO}$	$\text{SO}_3$	$\text{Na}_2\text{O}$	$\text{K}_2\text{O}$	в.п.п
крейда	0,77	0,25	0,13	-	55,0	0,25	0,08	-	-	43,49
вапняк	3,13	0,06	1,05	-	52,82	0,52	0,10	-	-	42,32

За даними рентгенофазового аналізу (рис. 2.11, 2.12) проби крейди та вапняку при аналогічному якісному вмісті основних породоутворюючих мінерів (каолініту, кварцу) відрізняються інтенсивністю їх характерних піків та відповідно - кількісним співвідношенням.

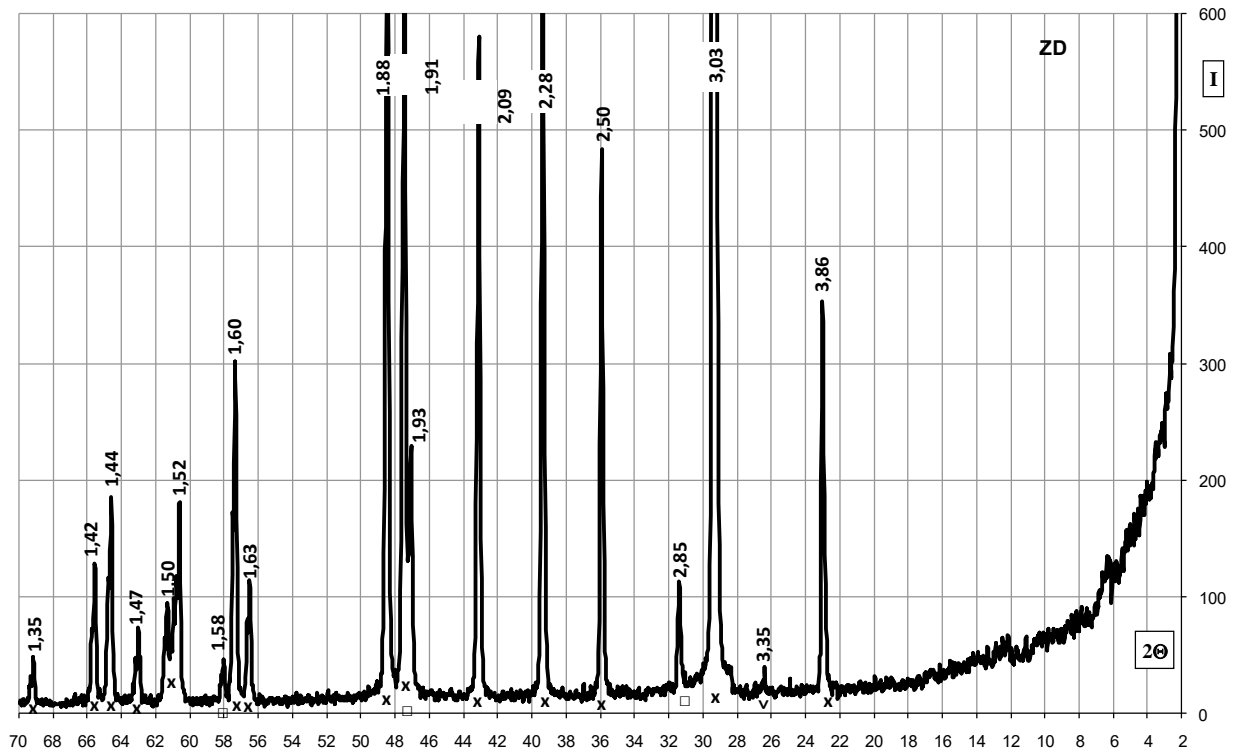


Рис. 2.11. Дифрактограма сировини Здолбунівської крейди.

Позначення: x кальцит, v кварц, □ доломіт

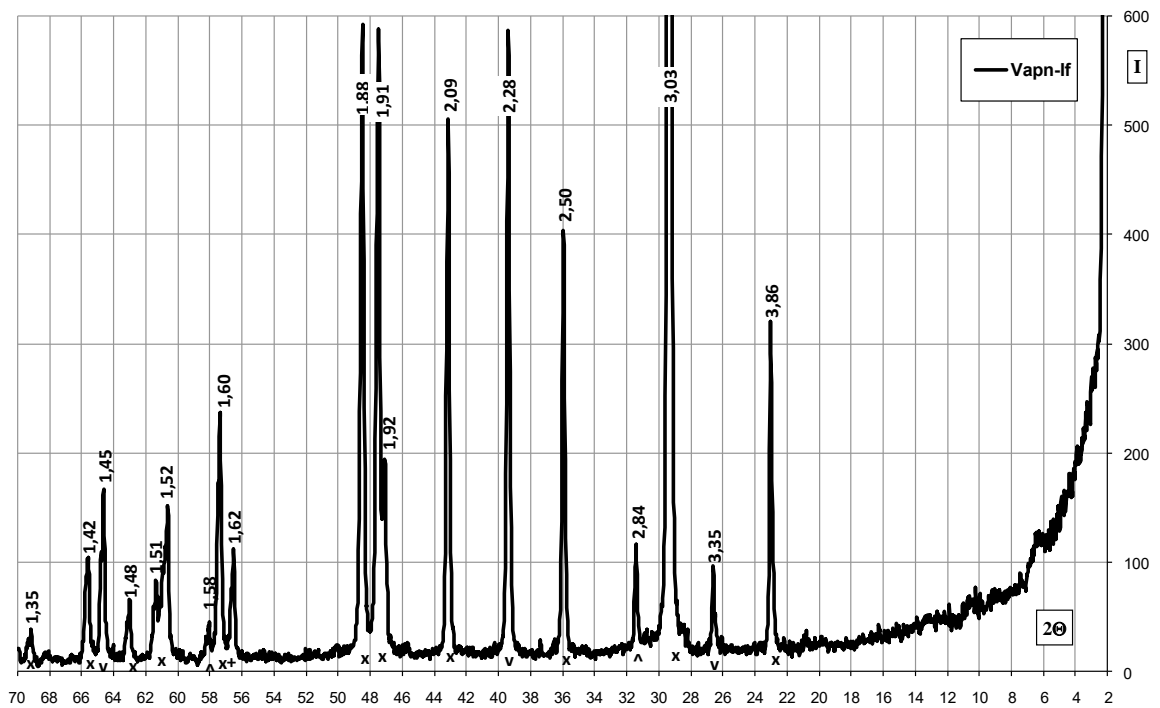


Рис. 2.12. Дифрактограма дубовецького вапняку

Позначення: v-кварц, x-кальцит, λ-гідроксида заліза

### Аналіз мінералогічного складу техногенної сировини

За хімічним складом досліджувана зола-виносу із вмістом, мас.‰: 46,12 SiO<sub>2</sub> і 4,03 CaO належить до типу кремнеземних або кислих, проба красного шламу – найбільшим вмістом Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>, суми лужноземельних і лужних оксидів типу RO + R<sub>2</sub>O = 8,62 мас.‰ (табл. 2.4).

Таблиця 2.4.

### Хімічний склад техногенної сировини

Сировина	Вміст оксидів, мас.‰									
	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	CaO	MgO	SO <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	в.п.п.
зола-виносу	46,12	18,00	22,17	1,78	4,03	1,46	0,21	-	2,10	1,49
червоний шлам	7,10	16,60	50,00	5,28	6,34	0,18	0,11	2,10	-	11,70

За даними рентгенофазового аналізу (рис. 2.13, 2.14) проба зола-виносу відзначається наявністю склофаз та кристалічних фаз, головним чином - кварцу, муліту.

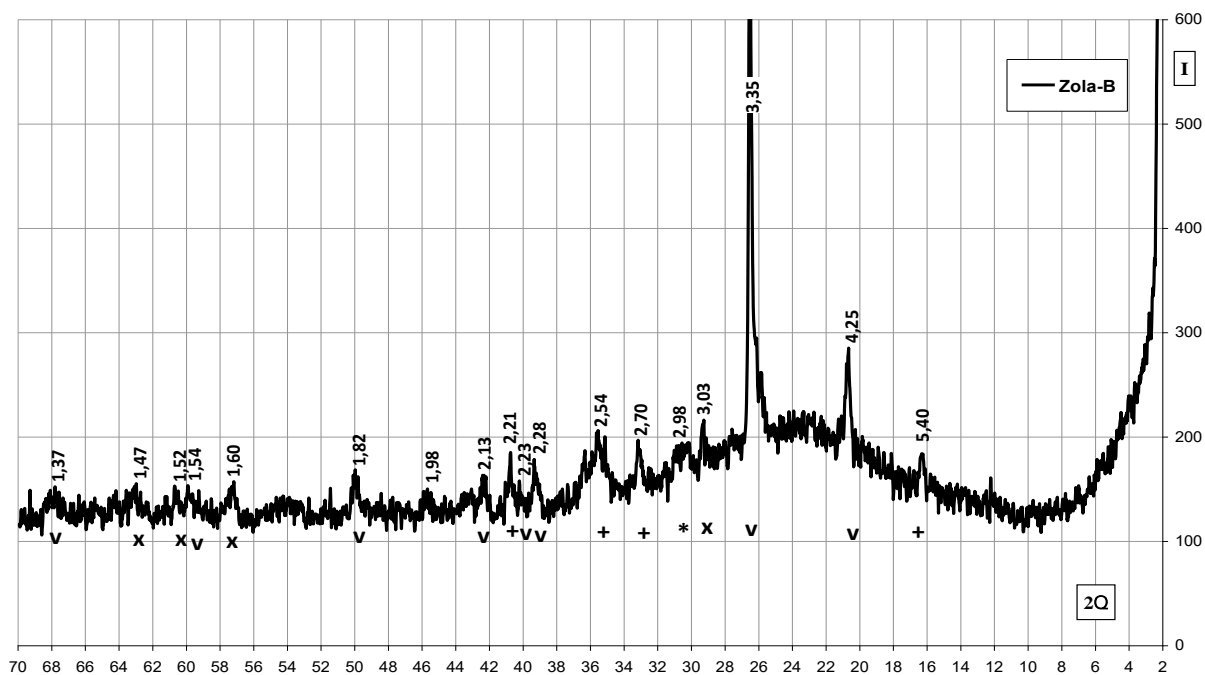


Рис. 2.13. Дифрактограма золи-виносу

Позначення: v-кварц, +-муліт, x-кальцит



Проби червоного шламу відрізняється наявністю гетиту  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , гематиту  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , гідраргеліту  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , рутилу  $\text{TiO}_2$  і ільменіту  $\text{FeTiO}_3$ .

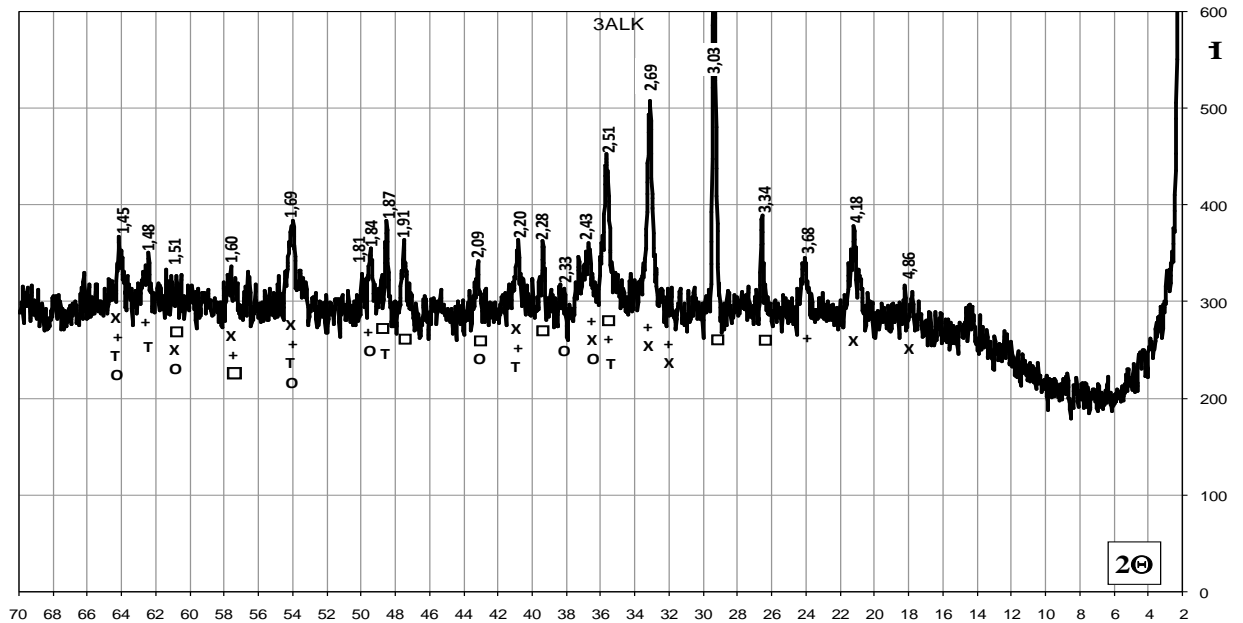


Рис. 2.14. Дифрактограма проби червоного шламу

Позначення: x гетит, + гематит, т рутил, о гідраргеліт

### *Аналіз мінералогічного складу портландцементного клінкеру*

Досліджувані суміші відрізняються основними сировинними компонентами різновидами кінцевого продукту: Zd - на основі системи крейда – полімінеральна глина для виготовлення клінкеру сірого цементу, H22 - на основі системи крейда – пило кварц – гідроксид алюмінію.

За даними рентгенофазового аналізу проба клінкеру білого цементу суттєво відрізняється від проби Zd відсутністю залізовмісних фаз, більшим розвитком алюмінатів і кальцію (рис. 2.15, 2.16).

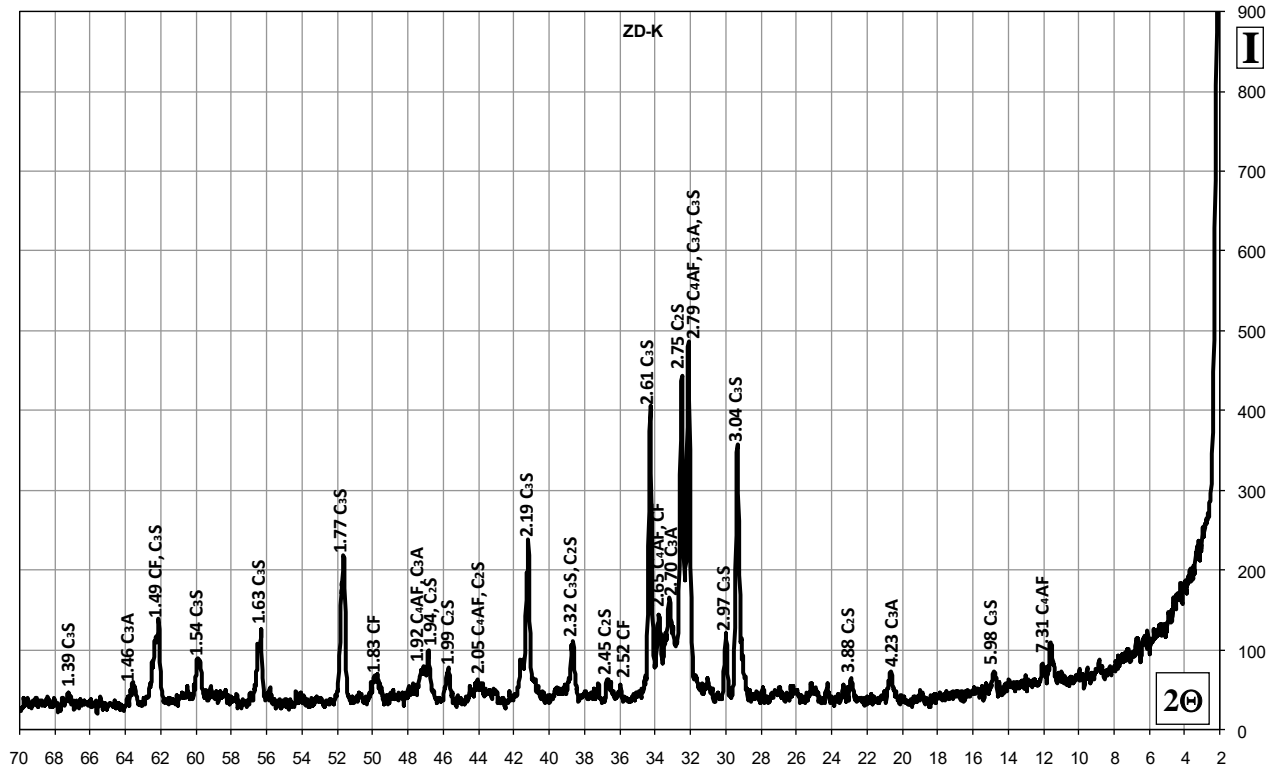


Рис. 2.15. Дифрактограма зразка клінкеру сірого цементу із суміші на основі здолбунівської крейди та кривинської глини

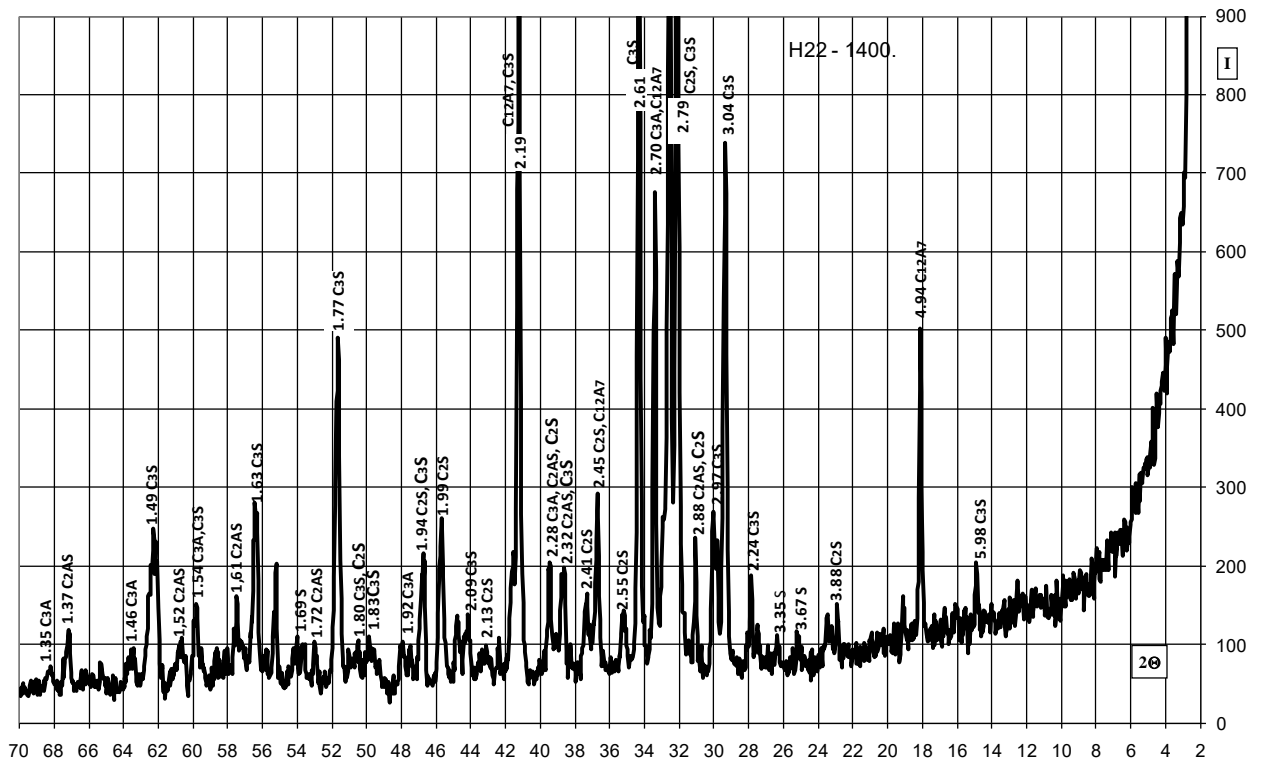


Рис. 2.16. Дифрактограма клінкеру білого цементу із суміші на основі новгород - сіверської крейди та каолін

## Контрольні запитання і завдання до розділу 2

1. На чому базується якісний інструментальний аналіз?
2. Яким чином відкриття фізика В.Рентгена пов'язане з розвитком інструментальних методів аналізу силікатів?
3. Який ефект має місце при проходженні рентгенівського випромінювання через ґратку кристалічної речовини?
4. Як визначається термін **якісний** рентгенівський фазовий аналіз за ДСТУ Б А.1.1-8-94, чому цей метод застосовується при дослідженні силікатів?
5. Як залежить точність рентгенофазового аналізу від методики підготовки досліджуваного зразка?
6. Як визначається термін **рентгенівський дифрактометр** за ДСТУ Б А.1.1-8-94, які різновиди дифрактометрів ви знаєте?
7. Що є спільного і чим відрізняються **два види** рентгенографічного аналізу?
8. Яку інформацію містить дифрактограма досліджуваної речовини?

### 3. ОПТИЧНІ МЕТОДИ АНАЛІЗУ

*Оптичні методи аналізу* базуються на вимірюванні оптичних властивостей речовини та випромінювання, взаємодії електромагнітного випромінювання з атомами та молекулами речовин, що викликає випромінювання, поглинання або відбиття променів. Вони включають в себе емісійні, люмінесцентні та абсорбційні спектральні методи.

*Емісійні спектральні методи* аналізу засновані на вивченні спектрів випромінювання. При цьому зразок речовини нагрівають до високих температур, внаслідок чого речовина дисоціює на атоми або іони з певним випромінюванням. У спектрографі випромінювання розділяється на компоненти у вигляді спектру кольорових ліній. Порівняння цього спектру із довідковими даними дозволяє визначити вид елемента та за інтенсивністю спектральних ліній оцінити кількість речовини. Метод дозволяє оперативно аналізувати мікрокількісні проби речовини.

*Люмінесцентні методи* аналізу засновані на світінні речовини під впливом ультрафіолетових (фотолюмінесценція), рентгенівських (рентгенолюмінесценція) та радіоактивних (радіолюмінесценція) променів. Люмінесцентний метод аналізу характеризується дуже високою чутливістю (до  $10^{-10} - 10^{-13}$  г домішок).

Абсорбційний спектральний метод заснований на випромінюванні: при проходженні світла через розчин воно поглинається чи відбивається – за величиною цього ефекту судять про природу та концентрацію речовини.

Визначення проводять за допомогою спектрофотометрів і фотоколориметрів.

В *спектрофотометрах* використовують монохроматичне випромінювання, у *фотоколориметрах* – видиме світло. Отримані при вимірюванні дані порівнюють з градуйованими графіками, що побудовані на стандартних розчинах.

Отже, використання законів електрохімії, сорбції, емісії, поглинання або відбиття випромінювання та взаємодії частинок з магнітними полями, забезпечило створення інструментальних методів аналізу, що характеризуються високою чутливістю, швидкістю і надійністю визначення можливістю аналізу багатокомпонентних систем, в тому числі силікатних.

### ***Мікроскопічний аналіз***

Мікроскопічний аналіз (*microscopic analysis*) базується на вимірюванні розмірів частинок під мікроскопом і класифікації їх на групи у вузьких межах певних розмірів (для матеріалів крупністю від 50 мкм до десятих частинок мкм).

Згідно ДСТУ Б А.1.1-10-94 «Метод мікроскопічного кількісного аналізу структури матеріалів. Терміни та визначення» термін **мікроскопія** (*microscopy*) це сукупність методів застосування мікроскопа і способів виготовлення мікроскопічних препаратів. Розрізняють: оптичну мікроскопію, електронну мікроскопію, багатофотонну мікроскопію, рентгенівську мікроскопію, рентгенівську лазерну мікроскопію.

### **3.1. Оптична мікроскопія**

За ДСТУ Б А.1.1-10-94 оптична мікроскопія (*optical microscopy*) являє собою сукупність методів спостереження мікрооб'єктів за допомогою різних оптичних мікроскопів, які дають можливість розглядати їх структур.

Людське око є природною оптичною системою, що характеризується певною роздільною здатністю, тобто найменшою відстанню між елементами спостережуваного об'єкта (сприйнятими як крапки або лінії), при якому вони ще можуть бути відрізані один від одного. Для нормального ока при віддаленні від об'єкта на відстань як найкращого бачення ( $D = 250$  мм) мінімальна роздільна здатність становить приблизно 0,08 мм (а у більшості людей — близько 0,20 мм). Розміри мікроорганізмів, більшості рослинних і тваринних клітин, дрібних кристалів, деталей мікроструктури металів та

сплавів тощо значно менше цієї величини. Для спостереження і вивчення подібних об'єктів і призначені мікроскопи різних типів. За допомогою мікроскопів визначають форму, розміри, будову та багато інших характеристик мікрооб'єктів. Мікроскоп дає можливість розрізняти структури з роздільною здатністю до 0,20 мкм.

### 3.2. Прилади для оптичної мікроскопії

**Мікроскоп (microscope)** являє собою оптичний прилад, який дозволяє одержувати збільшене зображення малих об'єктів та деталей їх структури, невидимих неозброєним оком. Винахідниками першого мікроскопу в 1590 р. вважаються голландські майстри Ханс Янссен і його син Захарія Янссен. До числа перших винахідників відносять Галілео Галілея, який у 1609 р. створив мікроскоп з опуклою та увігнутою лінзами. Надалі вдосконалення конструкцій оптичних мікроскопів пов'язане з іменами Крістіана Гюйгенса, Антона Ван Левенгука та інших винахідників. Важливим сучасним досягненням стало створення німецькими вченими Штефаном Хеллем (Stefan Hell) і Маріаном Боссі (Mariano Bossi) у 2006 р. наноскопу – оптичного мікроскопу, що дозволяє спостерігати об'єкти розміром біля 10 нм.

До найпоширених у практиці оптичної мікроскопії відносяться світловий, поляризаційний та стереоскопічний мікроскопи (рис. 3.1, 3.2).

**Світловий мікроскоп (light microscope)** - формує зображення об'єкта з використанням світлового випромінювання, має не менш ніж двоступеневе збільшення.

**Поляризаційний мікроскоп (polarizing microscope)** призначений для (якісного і кількісного вивчення) встановлення оптичних характеристик анізотропних мікрооб'єктів з використанням поляризації світла.

**Стереоскопічний поляризаційний мікроскоп (microscope stereoscopique polarizant)** призначений для дослідження об'єктів у прохідному, відбитому, звичайному і поляризованому світлі і забезпечує одержання об'ємного зображення об'єкта.

**Металографічний мікроскоп (metallographic microscope)**  
призначений для дослідження непрозорих об'єктів у відбитому світлі.



Best-Optics.com.ua

Рис. 3.1. Монокулярний мікроскоп Delta Optical Genetic Pro Mono



Рис. 3.2. Стереоскопічний бінокулярний мікроскоп Bresser Researcher ICD  
LED

### **Будова та основні частини оптичного мікроскопа**

Отримання сталого, максимально точного, збільшеного зображення об'єкту забезпечують функціональні та конструктивно-технологічні частини мікроскопа ( рис. 3.3).

**Функціонально мікроскоп поділяється на освітлювальну, відтворюючу та візуалізуючу частини.**

#### ***Освітлювальна частина***

Призначена для створення світлового потоку, що дозволяє освітити об'єкт і поліпшити умови його дослідження. До цієї частини конструкції мікроскопу входять джерело світла (лампа и електричний блок живлення) та оптико-механічна система (колектор, конденсор, діафрагми).



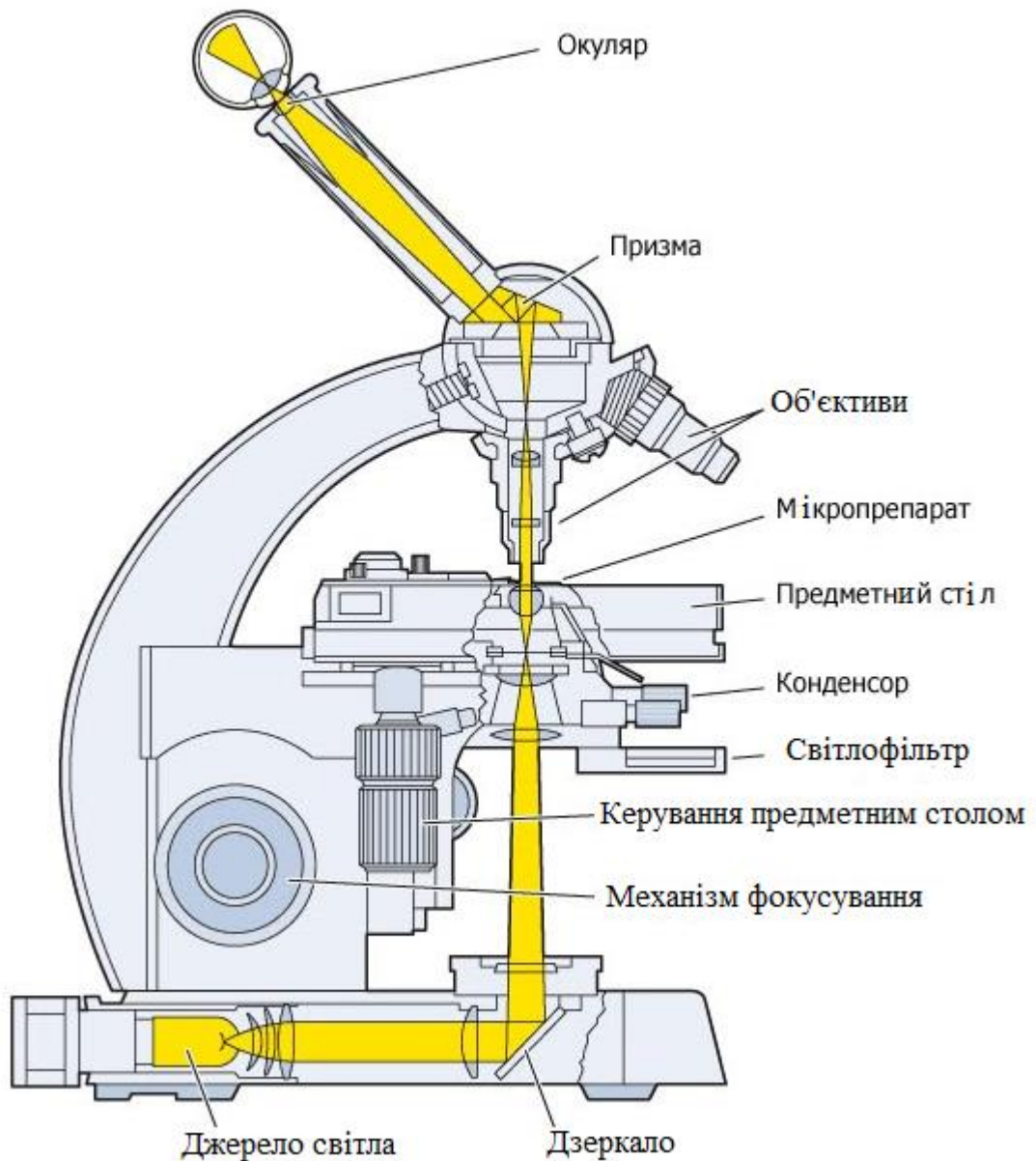


Рис. 3.3. Будова оптичного мікроскопа  
[http://altami.ru/articles/about\\_microscopes/main\\_parts1/](http://altami.ru/articles/about_microscopes/main_parts1/)

### ***Відтворююча частина***

Призначена для відтворювання об'єкту в площині зображення з необхідними для дослідження якістю та збільшенням. Відтворююча частина забезпечує першу ступінь збільшення, включає об'єктив і проміжну оптичну систему.

### ***Візуалізуюча частина***

Призначена для отримання реального зображення об'єкту на сітківці ока, фотоплівці, на екрані комп'ютерного монітору з додатковим збільшенням (друга ступінь збільшення).

Візуалізуюча частина включає монокулярну, біноклярну або тринокулярну візуальну насадку із системою спостереження. До цієї частини також відносяться системи додаткового збільшення, проєкційні насадки, системи аналізу та документування зображення з відповідними адаптерами для цифрових камер.

Конструктивно-технологічно мікроскоп складається з механічної, оптичної та електричної частин.

### ***Механічна частина***

Основним конструктивно – механічним блоком мікроскопу є **штатив**, що включає в себе основні блоки: **основу та тубосоутримувач**.

**Основа** являє собою блок, на якому встановлюють освітлювальні дзеркала або накладні освітлювачі, і поділяється на різновиди:

- з освітлювальним дзеркалом;
- із спрощеним освітленням;
- із освітленням по Келлеру.

**Тубосоутримувач** являє собою блок, на якому кріпляться:

- вузол зміни об'єктивів;
- фокусувальний механізм грубого і точного налаштування мікроскопу на різкість;
- вузол кріплення змінних предметних столиків;
- вузол кріплення фокусувального і центрувального переміщення конденсору;
- вузол кріплення змінних насадок.

Чисто механічним вузлом мікроскопу є **предметний столик**, призначений для кріплення або фіксації об'єкту спостереження. Столики бувають нерухомі, координатні та обертові.

### ***Оптична частина***

Оптичні вузли та приладдя забезпечують основну функцію мікроскопу – створення збільшеного зображення об'єкту з достатнім ступенем достовірності за формою, співвідношення розмірів складових елементів та по кольору.

Основні оптичні елементи мікроскопу складають освітлювальну (в тому числі конденсор), спостережну (окуляри) та відтворювальну (в тому числі об'єктиви) системи.

**Об'єктиви мікроскопу** – являть собою оптичні системи, призначені для побудови мікроскопічного зображення з відповідним збільшенням, розділенням елементів, точністю відтворення за формою та кольором об'єктів дослідження.

Об'єктиви мають складну оптику – механічну конструкцію, що включає кілька поодиноких лінз і компонентів які склеєних з двох або трьох лінз. Кількість лінз обумовлена колом завдань що вирішують – підвищення якості зображення, вимагає ускладнення оптичної схеми об'єктиву. Загальна кількість лінз у складному об'єктиві може досягати числа 14.

**Окуляри** є оптичними системами, призначеними для побудови мікроскопічного зображення на сітківці ока дослідника. Окуляри складаються з двох груп лінз: очної – найближчої до ока дослідника та польової - найближчої до площини, в якій об'єктив будує зображення об'єкту.

**Освітлювальна система** являє собою систему лінз, діафрагм і дзеркал, що забезпечує рівномірне освітлення об'єкту та повне заповнення апертури об'єктиву. Освітлювальна система мікроскопа прохідного світла складається з колектору та конденсору.

**Колектор** призначений для збільшення розміру освітленого зразка. Для забезпечення налаштування колектор може бути рухомим та зміщуватись впродовж оптичної осі.

**Конденсор** призначений для збільшення кількості світла, що подається в мікроскоп. Конденсор може бути незнімним і нерухомим або знімним, який переміщується впродовж оптичної осі. Конденсор забезпечує роботу мікроскопу при різних методах освітлення та контрастування: косе освітлення, темне поле, фазовий контраст.

### ***Електрична частина мікроскопа***

В сучасних мікроскопах застосовуються різні джерела освітлення, що живляться від електричної мережі: лампи накаливання, галогенні, ксенонові, ртутні, світлодіодні.

В спеціалізованих мікроскопах, в залежності від призначення, можуть застосовуватись додаткові прилади та системи.

**Мікрометр** (micrometer) - прилад для вимірювання лінійних розмірів з використанням мікрометричної гвинтової пари, мікрогвинти якої з'єднані з відліковим пристроєм.

**Мікроскопічний інтеграційний пристрій** (integral microscopic device) - прилад для кількісного аналізу структури матеріалу оптико-геометричним методом у прохідному і відбитому світлі при візуальному спостереженні.

Основними характеристиками мікроскопу є роздільна здатність і контраст.

**Роздільна здатність** означає мінімальну відстань, на якій знаходяться дві точки, що демонструються мікроскопом роздільно. Мінімальна відстань між двома елементами об'єкта, які ще розрізняються оком при спостереженні у мікроскоп, характеризує **границю розділення мікроскопа** (resolution limit of a light microscope). Можливості світлового мікроскопу обмежені хвильовою природою світла. При цьому до фізичних властивостей світла відносять – колір (довжина хвилі), яскравість (амплітуда хвилі), фазу, густину і напрям розповсюдження хвилі, що змінюється в залежності від властивостей об'єкту.

Саме ці відмінності використовуються у мікроскопах для створення контрасту зображення.

**Контраст** означає відмінності яскравості зображення та фону. Ця різниця має перевищувати 3 – 4 % на ступінь контрасту впливають як властивості об'єкту, що змінюють світловий потік у порівнянні з фоном, так і здатності оптики вловлювати відмінності променю.

**Глибина різкості мікроскопа** (depth of focus of the microscope) характеризує відстань вздовж оптичної осі мікроскопа, у межах якої забезпечується можливість спостереження різкого зображення об'ємного об'єкта.

### 3.3. Підготовка зразків для мікроскопічного аналізу

**Мікроскопічний кількісний аналіз структури (microscopic quantitative analysis of structure)** є методом, який побудований на вимірюванні під мікроскопом лінійних розмірів перерізів складових елементів структури (частинок і пор) у площині зрізу матеріалу (**шліфа, аншліфа**) і обчислення на підставі одержаних результатів вимірювання параметрів структури.

За ДСТУ Б А.1.1-10-94 **шліф** (micro, section metallographic specimen) являє собою препарат у вигляді тонкої прозорої пластинки досліджуваного матеріалу завтовшки 0,02 - 0,03 мм, що вклеєна спеціальною смолою - бальзамом між предметним і накривним склом і призначений для вивчення під мікроскопом у прохідному світлі. Розмір стандартного шліфа становить приблизно 2 x 4 см.

**Аншліф (opaque (micro) section metallographic specimen)** є препаратом у вигляді зразка матеріалу, одна сторона якого відшліфована та відполірована до дзеркального блиску, призначений для вивчення під мікроскопом у відбитому світлі.

## ***Підготовка зразків для мікроскопічного аналізу***

Підготовка зразків для мікроскопічного аналізу включає поетапне виконання наступних робіт:

- попереднє різання;
- вакуумне просочення;
- підготовка предметних стекол;
- закріплення зразка на предметному склі;
- шліфування;
- тонке доведення зразка;
- полірування;
- захист зразка (при необхідності).

### ***Попереднє різання***

Різання проводиться з метою надання зразкам необхідного розміру для подальших робіт та досліджень. В залежності від розміру зразка застосовують станки різних типів і спеціальними пристосуваннями та алмазними відрізними дисками.

Інструментом для одержання тонких зрізів із зразка матеріалу для вивчення під мікроскопом є **мікротом (microtome)**.

### ***Вакуумне просочення***

Процес просочення має на мету видалення газу з пор і тріщин крихких зразків, що можуть призвести до руйнування при наступній обробці – шліфування та різання, а також заповнення пор просочуючою смолою і зміцнення зразка. Просочення виконується за допомогою вакуумного устаткування та епоксидної смоли. Перед просоченням смолу нагрівають до 60 °C за допомогою термопластини для підвищення плинності при заповненні пор і тріщин. Процес полімеризації смоли після просочення також може бути пришвидшений шляхом нагрівання до 60 °C за допомогою термопластини.

Складна суміш ефірних мастил, смол, яка нерозчинна у воді і твердне

на повітрі, що застосовується для склеювання при виготовленні шліфів називається **бальзамом (balsam)**.

### ***Підготовка предметних стекол***

За ДСТУ Б А.1.1-10-94 **предметне скло (slide)** є скляною пластинкою, на яку наклеюється зріз зразка матеріалу при виготовленні шліфа або розміщується порошок матеріалу для вивчення його у імерсійних рідинах. Предметне скло має бути попередньо відшліфоване та мати чисту поверхню. Така підготовка поверхні скла з контролем товщини та шорсткості забезпечує краще кріплення.

### ***Закріплення зразку на предметному склі***

Закріплення зразків на склі виконується за допомогою епоксидної смоли та пресу. Смолу наносять на поліровану поверхню зразка та накривають склом, яке посувають для видалення можливих бульбашок повітря. Для отримання однорідного і паралельного цементуючого шару зразки поміщають в прес.

### ***Шліфування***

Шліфування проводиться на спеціальному устаткуванні для доведення товщини зразка до 35 мкм.

### ***Тонке доведення***

Тонке доведення до заданої товщини 30 мкм виконується вручну або на спеціальному устаткуванні з використанням абразивного паперу з зерном Р320, Р600, Р1200 або алмазних шліфувальних і полірувальних дисків з зерном Р400, Р600, 10 мкм.

### ***Полірування***

Полірування є необхідним для досягнення прозорості та можливості дослідження зразка в поляризованому світлі. Полірування поверхні зразка проводять на спеціальному обладнанні з застосуванням сукна та суспензії 1 мкм.

Захист передбачає накривтя підготованої поверхні зразка склом для запобігання окиснення або руйнування.

**Накривне скло (cover glass)** являє собою скляну пластинка, для захисту препарату, що вивчається.

Мікроскопічні дослідження портландцементу мають методичні особливості, пов'язані із дрібнозернистістю, малою прозорістю та високим коефіцієнтом заломлення світла частинок клінкеру. При цьому значна увага приділяється методиці підготовки зразків.

Прозорі шліфи товщиною 0,03 мм, є стандартними для аналізу гірських порід, проте є надто товстими для протландцементного клінкеру, тому що дрібні кристали перекривають одне одного та мають високі показники заломлення світла. Товщина тонкого шліфа клінкеру має складати біля 0,015 мм. При цьому зображення в шліфах, виготовлених на смолі є більш чітким, ніж при застосуванні бальзаму.

### **3.4. Методи оптичної мікроскопії**

При проведенні аналізу на світловому мікроскопі використовуються методи світлового поля, темного поля, фазового контрасту, інтерференційного контрасту, люмінесцентний, спостереження в ультрафіолетових та інфрачервоних променях.

**Метод світлового поля в прохідному світлі** використовується при вивченні прозорих препаратів з включеннями поглинаючих світло частинок.

**Метод світлового поля у відбивному світлі** використовується при вивченні непрозорих об'єктів, відбиваючих світло (шліфів, металів або руди). В зображенні, структури препарату проявляється через відмінності у відбивній здатності світла структурними елементами. При цьому на світлому полі виділяються також неоднорідності, що розсіюють падаюче на них світло.

**Поляризаційна мікроскопія** є методом спостереження у поляризованому світлі препаратів, що включають оптично анізотропні



елементи, до яких відноситься більшість мінералів. Оптичні властивості анізотропних мікрооб'єктів відрізняються в різних напрямках та проявляються в залежності від орієнтації об'єктів відносно напрямку спостереження та площини поляризації світла яке падає на них. Спостереження можна проводити в прохідному та відбивному світлі, який пропускають через поляризатор. Надана при цьому поляризація змінюється при наступному проходженні світла через препарат або при відбитті від нього. Ці зміни вивчаються за допомогою аналізатора та оптичних компенсаторів.

**Метод спостереження інфрачервоних (ІЧ) променів** дає можливість вивчати внутрішню структуру об'єктів, що є непрозорими у видимому світлі – темного скла, кристалів і мінералів.

Метод, побудований на порівнянні кількості складових частин структури в полі зору мікроскопа з нормативними таблицями, застосовується для **візуального підрахунку параметрів структури** (visual calculation of structural parameters).

Метод, побудований на підрахунку суми площ складових частин структури (у шліфі або аншліфі) за допомогою планіметричної сітки у квадратному сітчастому окуляр-мікрометрі, застосовується для **планіметричного підрахунок параметрів структури** (planimetric calculation of structural parameters).

Метод, побудований на підрахунку суми площ складових частин структури (у шліфі або аншліфі) за допомогою лінійного окуляр-мікрометра або лічильних приладів, застосовується для **лінійного підрахунку параметрів структури** (linear calculation of structural parameters).

Метод, побудований на вимірюваннях інтенсивності сумарного потоку відбитого випромінювання на фотоелектронних установах, застосовується для **фотоелектронного підрахунку параметрів структури** (photoelectron calculation of structural parameters).

### 3.5. Оптичний аналіз структури матеріалу та її складових

**Структура** матеріалу (material structure) є узагальнюючою назвою характеристик макро- і мікробудови. Будова матеріалу визначається абсолютним та відносним розмірами, формою і характером поверхні елементів структури та їх просторовим взаємовідношенням.

Структура матеріалу, елементи якого розпізнаються неозброєним оком, класифікується як **макроструктура** (material macrostructure). Структура матеріалу, елементи якого розпізнаються тільки під мікроскопом, класифікується як **мікроструктура** (material microstructure)

Ідентифікація та аналіз окремих мінеральних складових досліджуваного об'єкту здійснюється відмінностями оптичних властивостей, форми та спайності.

Мінерал, який має різні фізичні властивості у різних напрямках, і зокрема, характеризується подвійним променезаломленням при проходженні світла відноситься до **анізотропних (anisotrop mineral)**.

Мінерал, який має однакові фізичні властивості у різних напрямках і при проходженні світла не має подвійного променя заломлення, відноситься до **ізотропних (isotrop mineral)**.

#### **Форма**

Різноманітні форми мінералів можливо поєднати у чотири головних морфологічних типи (рис. 3.4):

- Ізометричні – гранат, олівін, лейцит, флюорит;
- Подовжені в одному напрямку: а) призматичні піроксени, амфіболи, апатит, турмалін, волостоніт, дистен; б) голчасті – актиноліт, силіманіт, егірін.
- Подовжені одночасно в двох напрямках при наявності третього короткого: а) таблитчасті – польові шпати, б) листові або лускаті – слюди, хлорити, серпентин, тальк.
- Неправильної форми: кварц, кальцит.



Рис. 3.4. Типові форми мінералів:

1 – гранат;

2 – олівін;

3 – рогова обманка;

4 – силіманіт;

5 – плагіоклаз;

6 – біотит;

7 – кварц;

8 – кальцит.

<http://vunivere.ru/work84679/page8>

### *Спайність*

Здатність мінералів розколюватися по певним кристалографічним площинам, що відповідають їх просторовим ґраткам, характеризується терміном **спайність**. У шліфі спайність спостерігається в вигляді серії тріщин, що перетинають мінерал (рис. 3.5).

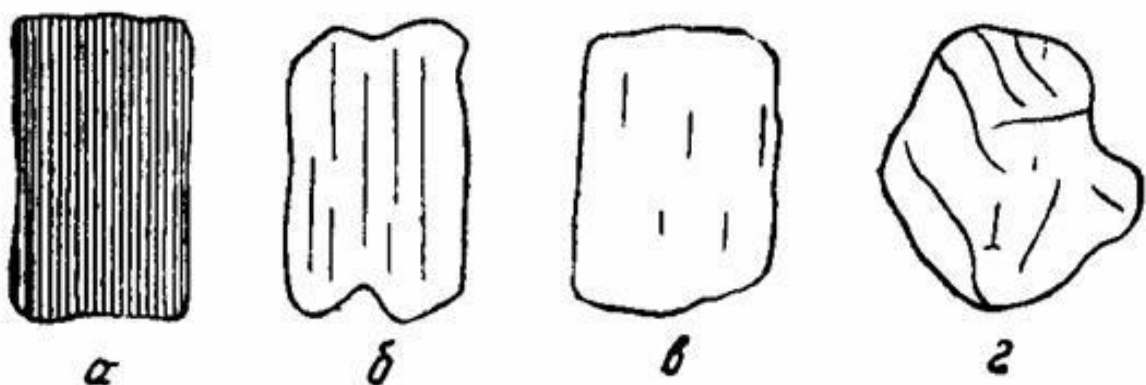


Рис. 3.5. Різновиди спайності за напрямом тріщинуватості

<http://portal.tpu.ru/SHARED/s/SMB/uchebnaya/Tab1/MethodMineral.doc>

Прояви спайності залежать від напрямку зрізу мінералу площиною шліфа. Так, слюди в розрізах, що є перпендикулярними площинам спайності, характеризуються тонкими чіткими тріщинами, а в розрізах, що проходять паралельно площинам спайності, тріщини не проявляються.

**Терміном тріщини (cracks)** характеризують розриви у матеріалі, видимі неозброєним оком, а **мікротріщини (microcracks)** - розриви у матеріалі, видимі тільки під мікроскопом.

В залежності від прямолінійності тріщин, взаємної паралельності та протяжності поділяють спайність вельми досконалу, досконалу та недосконалу. Вельми досконала відрізняється наявністю чітких, тонких паралельних тріщин, які проходять через зерно мінералу (слюди, карбонати). Досконала спайність характеризується розвитком переривчастих тріщин (польові шпати, амфіболи, піроксени). Недосконала спайність проявляється у вигляді дуже коротких тріщин (олівін, нефелін).

Деякі мінерали не відзначаються спайністю – кварц, гранат. Для них характерна неправильна тріщинуватість: тріщини можуть розвиватися в одному напрямку (слюди), в двох напрямках (амфіболи, піроксени), в трьох напрямках (карбонати, флюорит). Важливими діагностичними ознаками мінералів є ступінь досконалості спайності та числа кутів між тріщинами.

### ***Аналіз структури уламкових і карбонатних порід***

**Уламковими** вважають осадові породи з уламковою структурою та кварц – силікатного складу (за виключенням тонкодисперсних глинистих порід).

**Уламковою** називається структура, компонентом якої є уламки мінералів або гірських порід. Уламкові структури мають не тільки уламкові породи, а й інші, в тому числі вапняки, боксити, фосфоритоліти. **Уламкові зерна** в них подані відповідно карбонатами, мінералами та фосфатною речовиною.

Уламки мають кварц – силікатний склад, поданий кварцом, польовими шпатами, слюдами та іншими силікатними мінералами, а також є магматичними, метаморфічними та осадовими породами.

Згідно з принципами класифікації осадових порід уламкові зерна кварц – силікатного складу мають складати понад 50 % об'єму породи та, відповідно, площі шліфа.

**Серед уламкових порід за розміром зерен виділяють чотири роду:**

- Мачиніти (> 10 м) - утесові породи.
- Псефітоліти (2 мм-10 м) - грубоуламкові породи.
- Псамітоліти (2-0,05 мм) - піски та піщаники, піщані породи.
- Алевроліти (0,05-0,005 мм) - алевритові породи.

***Піщані породи* складаються з трьох основних структурних компонентів:**

- уламкові зерна;
- цементуюча маса, або цемент;
- поровий простір, або пустоти.

***Уламкові зерна*** визначаються за наступними ознаками:

- чіткі контури зерен, добре видимі в паралельних або схрещених ніколях, що різко відділяє уламки від цементуючої маси;
- підкреслювання контурів зерен плівками або каймами;
- специфічна форма зерен, що змінюється від кутової до округлої.

Цементуюча маса, або **цемент уламкових порід** є речовиною, що заповнює проміжки між зернами та уламками, перетворюючи рихлий осад в породу. Цемент виглядає однорідною масою, проте до його складу можуть входити кілька мінералів, кожний з яких характеризується своїм структурним типом. В природі зустрічаються також безцементні породи.

***Поровий простір, або пустоти, пори*** – це проміжки між окремими зернами, що складають породи.

За ДСТУ Б А.1.1-10-94 **пори** (pores) - простір в об'ємі матеріалу, не зайнятий речовиною матеріалу. Сумарний відносний об'єм пор і порожнин, що містяться у матеріалі, складає **пористість загальну** (total porosity),

Сукупність з'єднаних між собою пор і порожнин, які сполучені з зовнішнім середовищем, характеризують **пористість відкриту** (open porosity), а сукупність пор, які не мають сполучення між собою і зовнішнім середовищем - **пористість закрити** (closed porosity).

Пори порід поділяються на первинні та вторинні. В процесі відкладання чистий пісчаний осад є сильно пористим. Сформовані пісчані породи добре зцементовані і не мають пор або є малопористими.

### ***Структури уламкових зерен***

**Кількісна оцінка структури** (quantitative evaluation of a structure) передбачає визначення числових значень параметрів структури.

Головною структурною характеристикою пісчаних порід є розмір уламків. Дослідження розподілу уламків за розмірами та по фракціям вважається одним із важливих напрямків їх вивчення.

### ***Структури та структурні типи цементів***

Структурна класифікація і визначення структури цементів проводиться за рядом ознак відповідно принципу паралельних класифікацій та здійснюється послідовно від першої ознаки до останньої.

Структурні типи цементів пісчаних порід розділяють за наступними ознаками:

#### ***За кількістю і розподілом в породі*** (рис. 3.6).

**Базальний.** Є наслідком високого вмісту цементу (40 – 50 %), в якому зерна не стикаються одне з одним.

**Відкритий поровий.** При вмісті цементу (30 – 40 %) зерна частково стикаються одне з одним.

**Закритий поровий.** При вмісті цементу (25 – 30 %), що розташовується в проміжках між дотичними зернами.

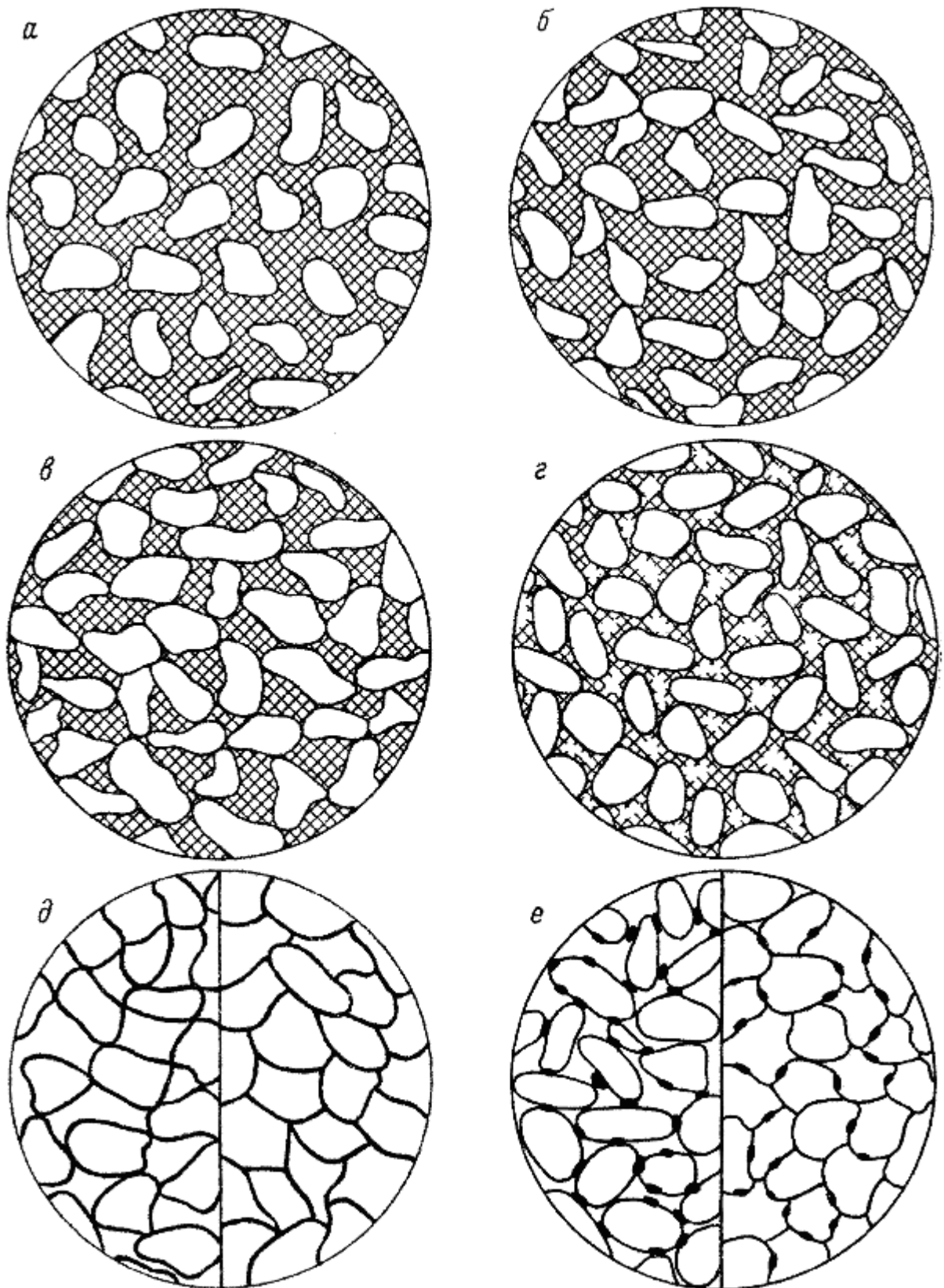


Рис. 3.6. Типи цементів за їх концентрацією та розподілом в породі (Шванов В.Н., 1987)

*a* - базальний; *б* - відкритий поровий; *в* - закритий поровий; *г* - неповний поровий; *д* - контурний; *е* - переривчастий контурний.

*Неповний поровий.* Характеризується частковим заповненням порового простору цементом.

*Контурний.* Розвинений лише навколо уламкових зерен, вздовж їх контуру. При цьому часто зерна, що дотикаються одне до одного, розділені цементом.

*Переривчастий контурний.* Спостерігається у вигляді ізольованих згустків на поверхні зерен.

***За рівномірністю заповнення порового простору*** (рис. 3.7).

*Суцільний рівномірний.* Містить в однаковій кількості та однаково розміщений по відношенню до уламкових зерен по всій площі шліфа.

*Суцільний нерівномірний.* Зустрічається по всій площі шліфа, але на різних ділянках характеризується різним вмістом або різним розташуванням відносно уламкових зерен.

*Несуцільний.* Характеризується наявністю ділянок, вільних від цементу.

*Плямистий.* Утворює плями, згущення, що включають багато уламкових зерен.

*Острівний.* Являє собою дрібні згущення та ізольовані ділянки, близькі за розміром з уламковими зернами.

*Крапковий.* Відокремлюється у вигляді дрібних утворень, менших за уламкові зерна.

- За ступенем кристалічності: аморфний, мікрокристалічний, дрібнокристалічний, мозаїчний, агрегатний, пойкилітовий.
- По взаємовідношенню з уламковими зернами. Поділяються на різновиди незалежної цементації, конструктивні і деструктивні.



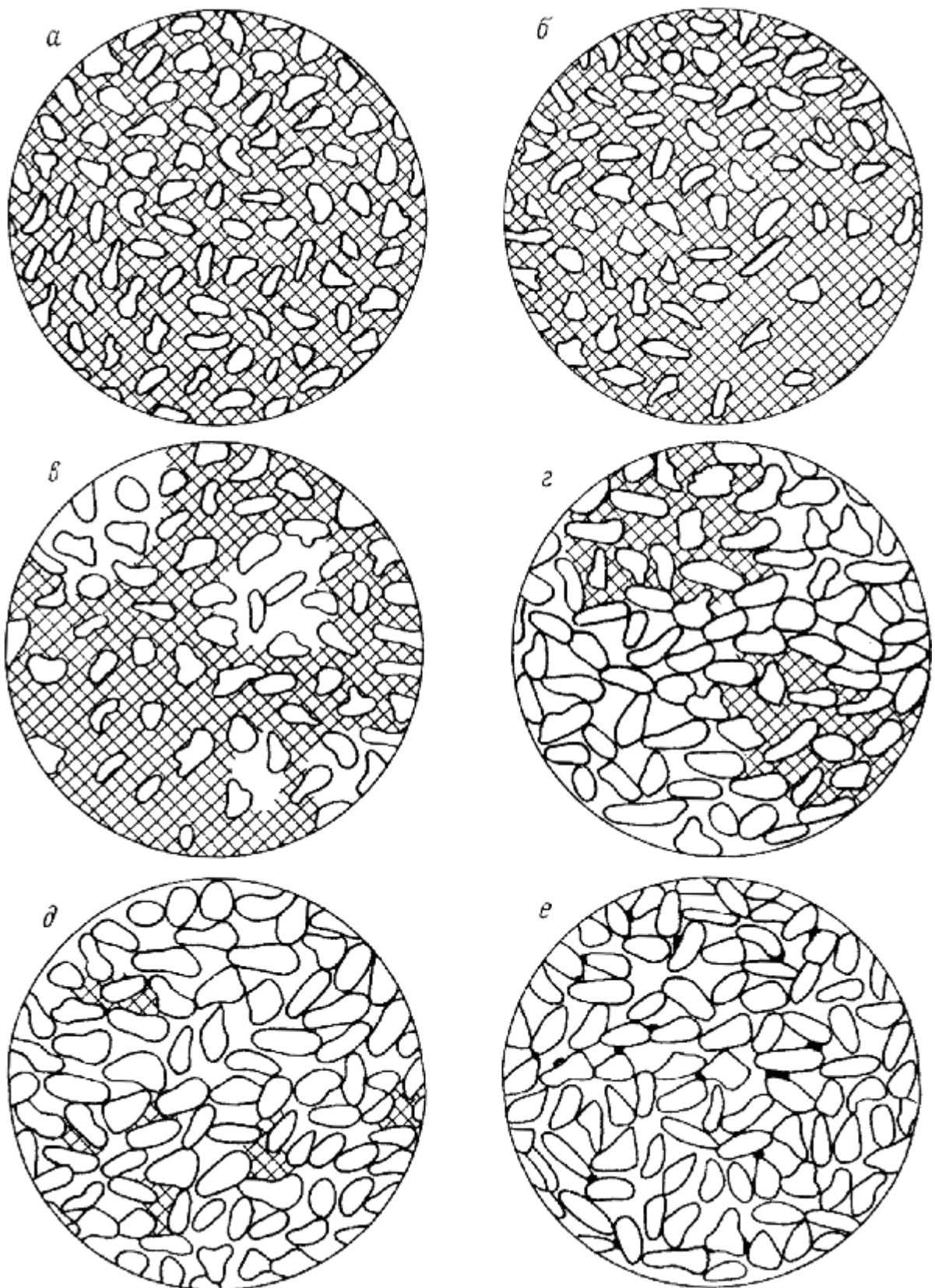


Рис. 3.7. Типи цементів за рівномірністю заповнення міжзернового простору (Шванов В.Н., 1987)

*a* – суцільний рівномірний; *б* - суцільний нерівномірний; *в* - несучільний; *г* - плямистий; *д* - острівний; *е* - крапковий.

*Конструктивні цементи* поділяються на чотири типи (рис. 3.8, 1- 4).

*Деструктивні цементи* поділяються на три групи (рис. 3.8, 5 – 7).

- За терміном утворення. Поділяються на шість різновидів: седиментаційні, сингенетичні, діагенетичні, катагенетичні, метагенетичні, гіпергенні цементи.
- За кількістю мінеральних типів можуть бути моно – та полімінеральними.

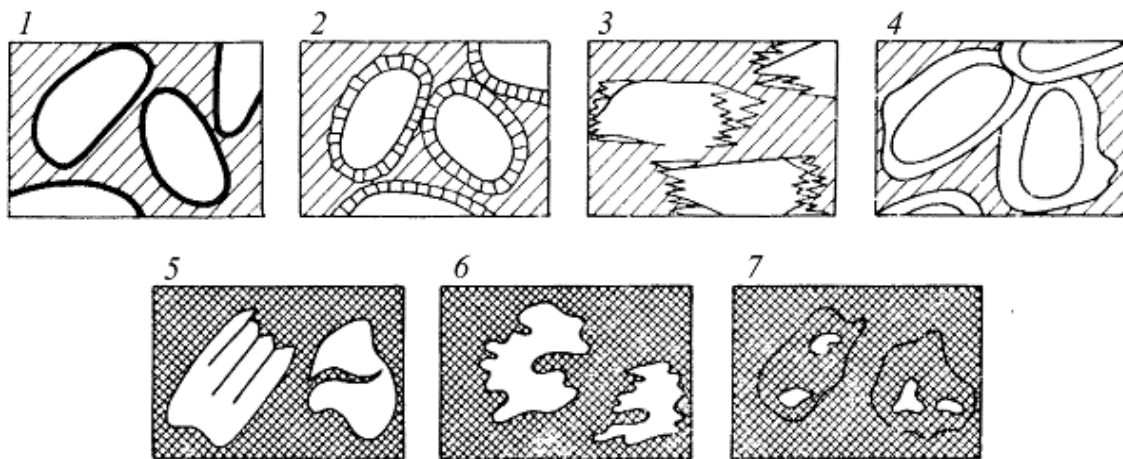


Рис. 3.8. Типи цементу по взаєвідношенню з уламковими зернами (Шванов В.Н., 1987)

- 1 – плівковий; 2 – крестофікаційний; 3 – нерівномірного нарощення;  
4 – регенеративний; 5 – проникнення; 6 – корозійний; 7 – заміщення.

Сформульовано **діагностичні ознаки мінералів** уламкових порід при оптичній мікроскопії.

Основними формами кремнезему в пісчаних породах є кварц, халцедон, опал. Виявлено, що кварц є присутнім у вигляді уламкових зерен різної окатаності.

**Кварц  $SiO_2$**  діагностують в шліфах за ознаками:

- відсутність забарвлення та видимих двійників;
- низький рельєф, практично рівні показники заломлення світла з канадським бальзамом;
- в паралельних ніколях кварцові зерна чисті, часто тріщинуваті;

- у схрещених ніколях у більшості зерен можна побачити хвильове згасання.

**Польові шпати** можливо діагностувати в шліфах за загальними ознаками:

- всі польові шпати мають досконалу спайність по двох напрямках, що пересікаються під кутом близьким до 90 °;
- в уламках польові шпати нерівномірно окатані, мають сліди спайності в огранці зерен;
- в шліфі прозорі, але несуть сліди змін на поверхні;
- інтерференція в сірих, але більш блідих, у порівнянні з кварцом, тонах;
- не мають хвильового згасання.

**Карбонатні породи** є осадовими утвореннями, що понад 50 % складені карбонатними мінералами. Найбільш широко розповсюдженими карбонатними породами є вапняки та доломіти. Специфіка карбонатних порід полягає у великій кількості структурних різновидів, що пояснюється різним генезисом їх формування.

Можливість визначення різних карбонатних мінералів в шліфах обмежена через схожість їх оптичних ознак. Ці мінерали є безбарвними або з жовтуватим, рожевим забарвленням, мають сильне двозаломлення світла, досконалу спайність по ромбоєдру.

Практично карбонатні мінерали в шліфах можна діагностувати по кристалізаційній силі, що відтворюється в формі зерен, за наявністю або відсутністю двійників, за показниками заломлення світла, осності кристалів. Сила кристалізації найменша у кальциту, значно більша у доломіту і максимальна у сидериту. Форма зерен кальциту неправильна, в шліфі можна спостерігати кристали різної розмірності. Для доломіта характерна ромбоєдрична форма зерен, що мають незначні відмінності за розмірами. Для сидериту характерні субромбоєдричні форми зерен, кристали досягають відносно великих розмірів.

Різноманітність карбонатних мінералів в шліфах часто вимагає спеціальних методів діагностики, до яких належить метод забарвлення. Поширеним є забарвлення алізариновим червоним із соляною кислотою. При цьому кальцит забарвлюється в рожевий колір, а доломіт лишається безбарвним. У забарвлених шліфах можливо оцінити процентне співвідношення цих мінералів.

### **3.6. Будова цементного клінкеру**

Цементний клінкер подібно складним гірським породам являє собою конгломерат кількох різних речовин, що утворилися під час випалу. В цьому випадку мікроскопічний аналіз ускладнюється дисперсністю зерен і важкістю їх відокремлення одне від одного.

Мікроскопічний аналіз будови цементного клінкеру було розпочато Ле – Шательє, який знайшов крім склоподібної маси 4 кристалічні речовини. Дані Ле Шательє і Торнебома були частково підтвержені Ранкіним і Райтом, які систематично вивчали систему  $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ .

Мікроскоп став ефективним засобом дослідження цементного клінкеру та продуктів його гідратації. При цьому особливості структури портландцементу визначають вимоги до техніки його мікроскопічного аналізу.

Складові частини клінкеру дрібнозернисті, деякі з них темнозабарвлені і прозорі лише в тонких зернах. Крім того, високі показники заломлення світла окремих складових дуже близькі, що ускладнює визначення їх відмінностей.

Важливе значення має підготовка препаратів: проводиться тонкий помел проби клінкеру. При цьому перекривання меж різних фаз в одному і тому ж зерні не заважатиме визначенню їх за допомогою показників заломлення світла або інтерференційних фігур.

Прозорі шліфи товщиною 0,03 мм - стандартні для гірських порід, є надто товстими для портландцементного клінкеру. В цьому випадку товщина тонкого шліфа становить біля 0,015 мм.

Зображення клінкеру в шліфах стає більш чітким при застосуванні для їх виготовлення смоли з більш високим показником заломлення світла, ніж у звичайного бальзаму.

**Мікроскопічне дослідження клінкеру** дозволяє встановити характер, форму і розподіл фаз клінкеру. Як правило, проводять аналіз полірованих і протравлених шліфів у відбивному світлі при збільшенні 50 – 1000 раз. Для ідентифікації фаз і встановлення їх якості використовують форму, колір, відбивну здатність мінералів, проводять травлення поверхні. При цьому використовують наступні петрографічні характеристики складових частин клінкеру.

**Аліт** — поліморфні кристали шестикутного перерізу, або у вигляді паличок чи округлих зерен, або неправильної форми; безбарвний, іноді жовтуватий. Слабо впливає на поляризоване світло. В полі мікроскопу зерна мають вигляд кристалічного зростка.

**Беліт** - зерна досить великі, різної форми, з сильно помітними шарами.

**Целіт** — забарвлений колоїдальним оксидом заліза, в залежності від кількості якого має в поляризованому світлі або яскраві інтерференційні кольори, або мутне буро-червоне забарвлення.

**Шлак** — аморфний, оптично інертний; колір від жовто-червоного до жовто-бурого, внаслідок забарвлення залізом. Служить плавнем і основою, що заповнює масою проміжки між усіма іншими мінералами клінкеру.

**Скло** — аморфне, не безбарвне; іноді зустрічається як замітник шлаку.

В результаті мікроскопічного вивчення аншліфа отримано дані про якісні відмінності зразків цементного клінкеру (рис. 3.9).



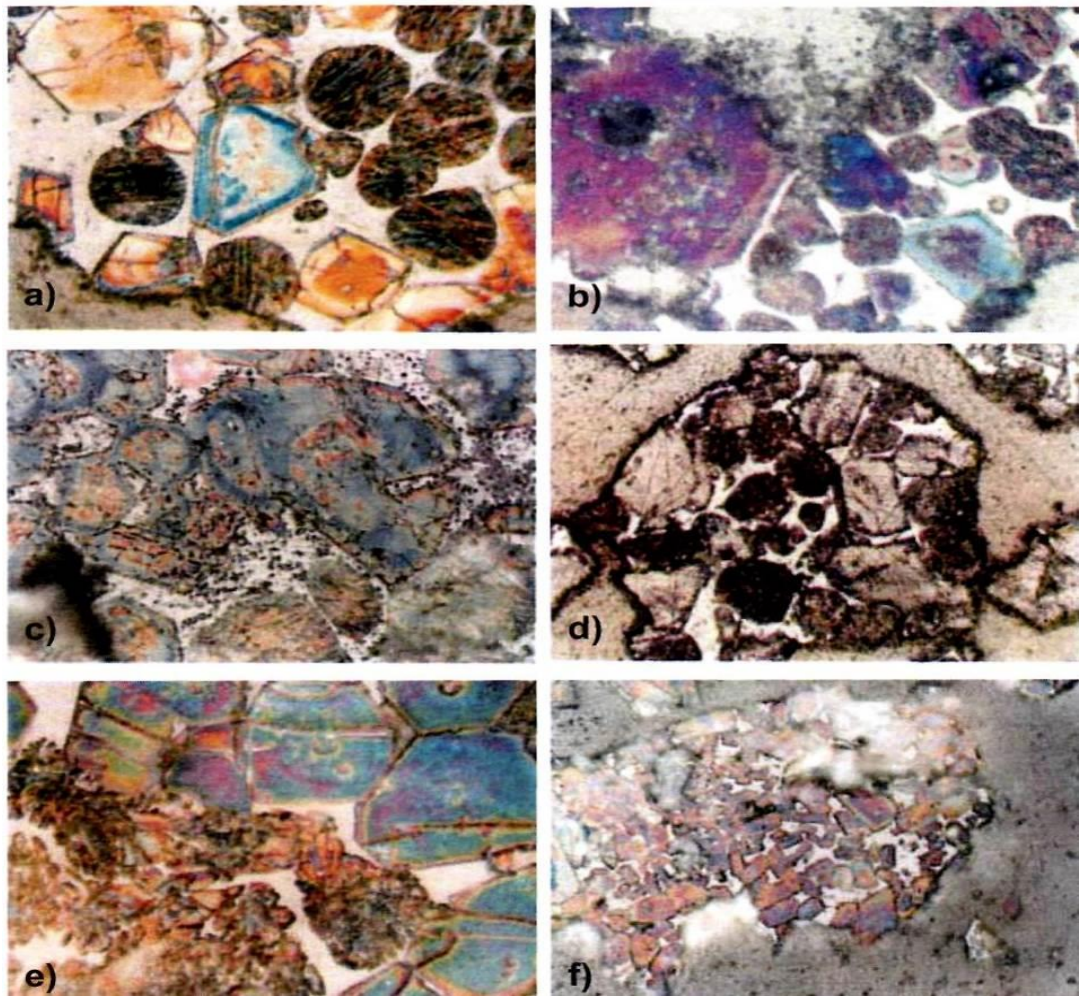


Рис. 3.9. Результати мікроскопічного аналізу зразків цементного клінкеру:  
 а) якісний цемент; б) цемент тривалого зберігання; с) цемент насичений  
 вологою; д) недовипалений клінкер; е) алітовий клінкер; ф) цемент з  
 дрібними кристалами аліту.

<http://poznayka.org/s69098t1.html>

Зразки для аналізу виготовляли шляхом закріплення в термореактивній смолі, затвердження, шліфування і полірування поверхні. Визначенню різних фаз сприяє травлення поверхні, внаслідок чого проявляються поверхневі контури кристалів або має місце їх часткове розчинення.

Мікроструктура якісного клінкеру характеризується наступними ознаками. Окремі клінкерні мінерали мають гострі краї (прямі грані, кути), показують характерне забарвлення та мають звичайні розміри.

### **Контрольні запитання і завдання до розділу 3**

1. Перелічіть основні методи інструментального аналізу речовин.
2. На чому базуються оптичні методи аналізу?
3. Назвіть різновиди мікроскопічних методів аналізу.
4. Які різновиди приладів для оптичної мікроскопії ви знаєте?
5. Назвіть основні частини будови оптичного мікроскопу.
6. Що є спільного і чим відрізняються шліф аншліф?
7. Назвіть порядок підготовки зразків для мікроскопічного аналізу.
8. За якими ознаками характеризують мінерали та зерна гірських порід?

## 4. ЕЛЕКТРОННА МІКРОСКОПІЯ

Електронна мікроскопія є методом дослідження структур, що знаходяться поза межами видимості світлового мікроскопа та мають розміри менше одного мікрона (від 1 мк до 1—5 Å). Це сукупність методів дослідження мікроструктур тіл (до атомно-молекулярного рівня), їх локального складу за допомогою електронних мікроскопів.

Електронна мікроскопія включає також вдосконалення та розробку нових мікроскопів і приставок до них; розробку методик підготовки досліджуваних зразків, вивчення механізмів формування електронно-оптичних зображень; розробку способів аналізу отримуваної інформації.

Розрізняють два головні напрями електронної мікроскопії: **трансмісійну (просвітлювальну) і растрову (скануючу)**, основані на використанні відповідних типів мікроскопів. Вони дають якісно різну інформацію щодо об'єкта дослідження і часто застосовуються спільно. Відомі також відбивна, емісійна та інші різновиди електронної мікроскопії, що реалізуються за допомогою приставок до трансмісійних та растрових мікроскопів.

**Електронна мікроскопія поділяється на три технологічних різновиди:**

- трансмісійна (TEM, TEM)
- скануюча (SEM, SEM),
- скануюча трансмісійна (STEM, STEM).

### 4.1. Електронний мікроскоп

Успіхи в області теоретичної та експериментальної фізики призвели до створення основ електронної оптики – електронного мікроскопу, побудованого за аналогом оптичного, але з використанням електричних магнітних полів для фокусування електронних променів.



За ДСТУ Б А.1.1-9-94 «Метод електронної мікроскопії матеріалів. Терміни та визначення» електронний мікроскоп (electron microscope) це мікроскоп, який формує збільшене зображення об'єкта електронними пучками і засобами електронної оптики. Електронні мікроскопи мають більшу роздільну здатність порівняно з оптичними мікроскопами, окрім того вони можуть застосовуватися також для отримання додаткової інформації щодо матеріалу й структури об'єкта.

Перший трансмісійний електронний мікроскоп створили німецькі інженери М. Кнолль і Е. Руска (1928-1931 р.); перші скануючі (растрові) - М. фон Арденне (1937 р.) і В.К. Зворикін (1942 р.); скануючий тунельний мікроскоп - Т. Бенніч і Х. Рорер (1981 р.), які разом із Е. Руска отримали Нобелівську премію (1986 р.).

**Принцип дії електронного мікроскопу** базується на використанні спрямованого потоку електронів, що виконує роль світлового променя в світловому мікроскопі, а роль лінз відіграють магніти (магнітні лінзи). **Електронний промінь** є спрямованим пучком пришвидшених електронів, що застосовується для просвічування зразків або збудження в них вторинних випромінювань (наприклад, рентгенівського).

Внаслідок того, що різні ділянки досліджуваного об'єкту затримують електрони різною мірою, на екрані електронного мікроскопа виникає збільшене чорно-біле зображення. Для отримання зображення використовуються фокусуючі пучки електронів, якими бомбардується поверхня досліджуваного об'єкта. Зображення можна спостерігати різними способами — в променях, які пройшли через об'єкт, у відбитих променях, реєструючи вторинні електрони або рентгенівське випромінювання.

Електронні мікроскопи можуть збільшувати зображення до 2 млн разів. Висока роздільна здатність електронних мікроскопів досягається за рахунок малої довжини хвилі електрона. В той час, як довжина хвилі видимого світла лежить в діапазоні від 400 до 800 нм, довжина хвилі електрона, прискореного

у потенціалі 150 В, становить 0,1 нм. Таким чином, в електронні мікроскопи можна теоретично розглядати об'єкти розміром з атом, хоча практично здійснити це важко.

**Роздільна здатність мікроскопа** визначається як найменша відстань між двома елементами мікроструктури, що є видимі на зображенні окремо.

Роздільна здатність кожного мікроскопа, обмежена дифракцією оптичної системи, яка, в свою чергу, залежить від довжини хвилі випромінювання та характеристик оптичних елементів. Найкраща роздільна здатність, яка може бути досягнута з використанням видимого світла, становить порядку 200 нанометрів. Електрони, що застосовуються в електронній мікроскопії, мають довжину хвилі в 100,000 раз меншу за видиме світло, їх роздільна здатність обмежена властивостями магнітних лінз і складає кілька ангстрем, що у тисячу разів краще, ніж у оптичних мікроскопів.

### ***Різновиди електронних мікроскопів***

Існують різні типи і конструкції електронних мікроскопів.

**Просвічуючий** електронний мікроскоп — прилад, в якому електронний пучок просвічує предмет наскрізь. За ДСТУ Б А.1.1-9-94 **просвічувальний електронний мікроскоп (transmission electron microscope)** формує зображення об'єкта пучками, що проходять через цей об'єкт.

Спрямований пучок пришвидшених електронів, які застосовують для просвічування зразків або збудження в них вторинного випромінювання (рентгенівського) називають **електронним променем**, напруга між електродами електронної гармати, що визначає кінетичну енергію електронного променю, носить назву **прискорюючої**.

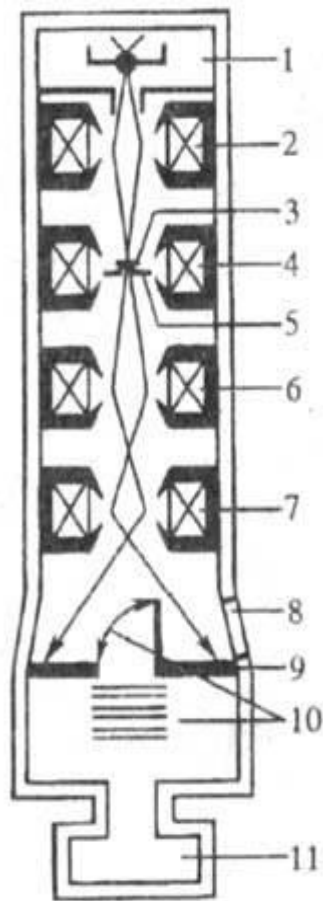
Трансмісійна мікроскопія реалізується за допомогою електронних мікроскопів (рис. 4.1, 4.2), у яких тонкоплівковий об'єкт просвічується пучком пришвидшених електронів з енергією 50 – 200 кеВ. Електрони, відхилені атомами об'єкту на малі кути після проходження скрізь нього з незначними

енергетичними втратами попадають в систему магнітних лінз, що формують на люмінесцентному екрані (та на фотоплівці) світлопольне зображення структури.



Рис. 4.1. Просвічуючий електронний мікроскоп JEOL JEM-3200FS.

Діапазон збільшення:  $\times 100 - \times 1500000$



При цьому досягається роздільна здатність порядку  $0,1 \text{ нм}$ , що відповідає збільшенню зображення до  $1,5 \cdot 10^6$  разів.

**Світлопольне зображення** означає збільшене зображення мікроструктури, що сформоване електронами, які пройшли через об'єкт, та відтворюється на екрані електроннопроменевої трубки темними лініями та плямами на світлому фоні.

Рис. 4.2. Схема будови трансмісійного електронного мікроскопа: 1 – електрона гармата; 2 – конденсор; 3 – зразок; 4, 5- об'єктив і його діафрагма; 6, 7- проміжна і проєкційна лінзи; 8 – оглядове вікно; 9 – люмінесцентний екран; 10 – фотокамера із затвором; 11 – вакуумна система.

<http://www.xumuk.ru/encyklopedia/2/5313.html>

Розсіяні електрони затримуються діафрагмами, від діаметру яких залежить контраст зображення. При вивченні об'єктів, що відзначаються сильним розсіюванням електронів, більш інформативним є темнопольне зображення.

**Темнопольне зображення** формується розсіяними електронами та використовують при вивченні кристалів, при цьому у порівнянні із світлопольним воно виглядає як негативне.

Висока контрастність матеріалів, яка забезпечується трансмісійним електронним мікроскопом, дозволяє отримати чіткі структурні межі та підвищити точність вимірювань. Застосування аналітичних методик типу «Спектроскопія характеристичних втрат енергії електронів (EELS), «Енергодисперсійна рентгенівська спектроскопія» (EDS) дозволяють

визначати електричні властивості та локальну композицію з просторовою роздільною здатністю на рівні субнанометрів.

**Скануючий електронний мікроскоп** (рис. 4.3) використовує для дослідження поверхні об'єкта, вибиті електронним пучком вторинні електрони. За ДСТУ Б А.1.1-9-94 скануючий (растровий) електронний мікроскоп (scanning electron microscope) формує зображення об'єкту при скануванні його поверхні електронним зондом.



Рис. 4.3. Скануючий (растровий) електронний мікроскоп JEOL JSM-7600F.

Діапазон збільшення: x25 - x1 000 000

На відміну від трансмісійного мікроскопу, в якому вся поверхня опромінюється одночасно, у скануючому зображенні формується за

допомогою розгортки сигналами, які генеруються послідовно за мірою того, як тонко сфокусований пучок електронів сканує поверхню зразка.

**Розгортка** означає періодичне відхилення електронного променя по осях X і Y з метою формування електронного растра. **Растр** являє собою систему ліній сканування на поверхні зразка та на екрані електронно-променевої трубки.

В скануючих мікроскопах (рис. 4.4) електронний промінь, стиснутий магнітними лінзами в тонкий (1-10 нм) зонд, при скануванні поверхні зразка формує на ній растр з кількох тисяч паралельних ліній.

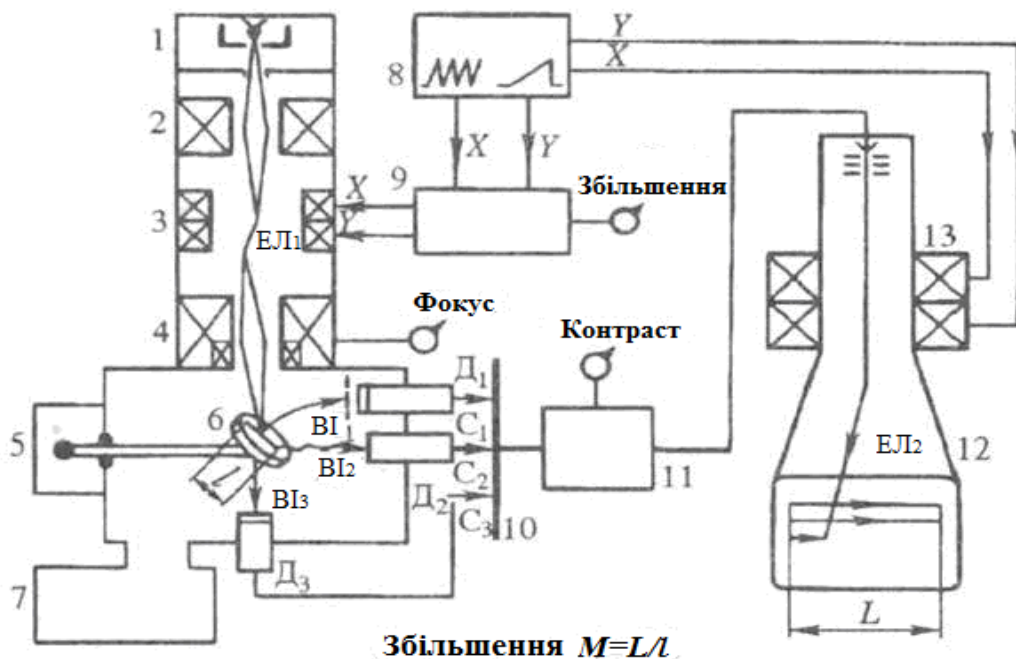


Рис. 4.4. Схема будови скануючого електронного мікроскопа:

1 - електронна гармата; 2 - конденсор; 3 - відхилююча система; 4 - кінцева лінза з коректором астигматизму; 5 – об'єктний столик; 6 - зразок; 7 - вакуумна система; 8 - генератор розгортки; 9 - блок управління збільшенням; 10 - селектор сигналів (для вибору вторинного випромінювання); 11 - відеопідсилювач; 12,13 – електронно-променева трубка та система її відключення; ВІ<sub>1</sub>-ВІ<sub>3</sub> - потоки вторинного випромінювання; С<sub>1</sub> - С<sub>3</sub> - електричні сигнали; Д<sub>1</sub>-Д<sub>3</sub> - детектори; ЕЛ<sub>1</sub>, ЕЛ<sub>2</sub> - електронні промені; X, Y - напрями сканування (рядкова і кадрова розгортки).

Вторинні випромінювання, які виникають при електронному бомбардуванні поверхні, реєструються детекторами та перетворюються у відеосигнали. На екрані електронно-променевої трубки з'являється зображення, що є картиною розподілу інтенсивності одного з вторинних випромінювань по поверхні об'єкту. **Збільшення** визначається як  $M = L/l$ , де  $L$  та  $l$  - довжина ліній сканування на екрані та на поверхні зразка. **Роздільна здатність** обмежена через розсіювання електронів.

За допомогою відповідних детекторних систем і спектрометру у скануючому мікроскопі можливо реєструвати електромагнітні випромінювання: катодолюмінісценцію, гальмівне і характеристичні рентгенівські. Отримані при цьому зображення та спектри дають кількісну інформацію про локальний елементний склад поверхневих шарів зразка та застосовуються в сучасному матеріалознавстві.

Роздільна здатність скануючого (растрового) мікроскопа залежить від конструкції приладу і природи досліджуваного об'єкта. Якщо зразок є електро- і теплопровідний, однорідний по складу і не має приповерхневої пористості, в мікроскопі з вольфрамовими електродами досягається роздільна здатність 5-7 нм, в мікроскопі з електронними гарматами на польовій емісії - 1,0-1,5 нм.

З часу виготовлення у 1964 р. першого промислового зразка скануючий електронний мікроскоп став визнаним інструментом вивчення характеристик матеріалів, важливим фактором прогресу в області матеріалознавства та нанотехнологій.

**Функціональні можливості** скануючого електронного мікроскопа постійно збільшуються. Він використовується для вивчення поверхні матеріалів з нанометричним рівнем роздільної здатності, незалежно від характеристик об'єкту дослідження (ступеню чистоти, вологості, температури). Прогрес в функціональності досягнутий завдяки новим технологіям — застосуванню джерел автоелектронної емісії, магнітних

імерсійних лінз, ефективних і чутливих детекторів, спеціальних камер і столів для підготовки зразків.

**Скануючий просвічуючий електронний мікроскоп** дозволяє вивчати окремі ділянки об'єкта.

Термін С/ТЕМ поєднує два види трансмісійної електронної мікроскопії — ТЕМ і СТЕМ, в яких використовуються сигнали, що генеруються електронами, які пройшли скрізь тонкий (менше 100 нанометрів) зразок.

Завдяки тому, що в технології С/ТЕМ зразки мають дуже малу товщину, значно зменшується розсіювання електронів, що проходять скрізь об'єкт, та підвищується роздільна здатність у порівнянні з скануючим мікроскопом.

Системи С/ТЕМ з коригованою оптикою демонструють високе розділення зображень на субангстремному рівні.

Електронний мікроскоп можна, також, спорядити системою детектування рентгенівських променів, які випромінюють сильно збуджені, при зіткненні з високоенергетичними електронами, атоми речовини. При вибиванні електрона з внутрішніх електронних оболонок, утворюється характеристичне рентгенівське випромінювання, досліджуючи яке можна встановити хімічний склад матеріалу.

Спектр можливостей сучасних скануючих електронних мікроскопів від аналізу різновидів матеріалів, в тому числі рідини, до виробництва наноструктур.

#### **4.2. Методи електронної мікроскопії та підготовка зразків**

Відповідно до різновиду мікроскопу, що використовується, та методики підготовки зразків методи досліджень матеріалів за допомогою електронних мікроскопів (**methods of electron micros copy**) поділяються на прямі та непрямі.



**Прямі методи досліджень (direct methods of analysis)** передбачають вивчення об'єкта у вигляді дрібних частинок або ультратонких зрізів, **невпрямі (indirect methods of analysis)** - вивчення відбитків об'єкта у вигляді реплік.

Роздільна здатність та інформативність зображень в електронній мікроскопії багато в чому визначаються характеристиками об'єкта та способом його підготовки. При дослідженні тонких плівок і зрізів контраст зростає пропорційно їх товщині з одночасним зменшенням роздільної здатності. Для підвищення контрасту при дослідженні тонких (не більше 0,01 мкм) плівок і зрізів застосовують їх обробку сполуками важких металів (Os, U, Pb та ін.), які вибірково взаємодіють з компонентами мікроструктури - **хімічне контрастування**.

Ультратонкі зрізи пористих і волокнистих матеріалів отримують при попередньому просоченні та заливають в епоксидні компаунди.

**Для вивчення форми та розмірів** мікрочастинок (мікрокристали) їх наносять у вигляді суспензій на плівки-підкладки з формвара (полівінілформаль) або аморфного вуглецю, проникні для електронного променя, та контрастують методом відтінення або негативного контрастування.

В просвічуючих мікроскопах електрони з енергіями від 1 кеВ до 5 меВ проходять крізь об'єкт, тому вивчаються зразки у вигляді тонких плівок, фольги, зрізів товщиною від 1 нм до 10 мкм.

Мікрокристали, порошки, аерозолі можливо вивчати шляхом попереднього нанесення їх на підкладку: тонку плівку для дослідження в просвітлювальному мікроскопі або масивну підкладку при аналізі в скануючому мікроскопі.

Структуру поверхні масивних тіл товщиною суттєво більше 1 мкм досліджують із застосуванням скануючих (растрових) мікроскопів, відбивних, дзеркальних електронних мікроскопів, іонних та електронних проекторів.

Структуру об'єкта вивчають також **методом реплік**: з поверхні зразка знімається відбиток в вигляді тонкої плівки вуглецю, колодія, формвара, яка повторює рельєф поверхні та аналізується в мікроскопі.

За ДСТУ Б А.1.1-9-94 **репліка (replica)** - копія, зліпок з рельєфу досліджуваного об'єкта. **Репліка** є тонкою, прозорою для електронів плівкою, яка повторює мікрорельєф масивного об'єкту або його скола.

За ДСТУ Б А.1.1-9-94 **методом реплік (method of replica)** називають дослідження об'єкта в електронному мікроскопі за допомогою відбитків, зліпків з його рельєфу. При цьому:

- репліка, яка знята безпосередньо з поверхні зразка і одержана окисленням поверхні, або нанесенням шару пластика чи напиленням металу на цю поверхню відноситься до **одноступінчастих (one stage replica)**;

- репліка, знята з контактного боку проміжного відбитка – до **двоступінчастих (two-stage replica)**;

- репліка, яка містить у собі вкраплення досліджуваного матеріалу – до **реплік з екстракцією (replica with extraction)**.

Як правило, попередньо на репліку в вакуумі напилюється під ковзаючим (малим до поверхні) кутом шар важкого металу (наприклад, Pt), що сильно розсіює електрони та відтінює виступи і западини рельєфа — **метод декорування (object decorating method)**.

**Відтінення** являє собою фізичне контрастування мікрочастинок, макромолекул, що полягає в напиленні на зразок в умовах вакууму тонкої плівки метала; внаслідок чого викреслюються контури частинок і стає можливим їх вимірювання.

За ДСТУ Б А.1.1-9-94 метод відтінення поверхні об'єкта шаром металу, напиленням його у вакуумі на досліджуваний об'єкт або репліку під деяким кутом до поверхні називають **методом збільшення контрастності об'єкта (method of object contrast range amplification)**.

При цьому використовується спеціальна вакуумна установка для розпилювання при нагріванні у вакуумі вуглецю, кварцу, різних металів та інших речовин (vacuum spraying device).

Хімічне та фізичне **контрастування** означає обробку досліджуваних зразків для підвищення загального контрасту зображення та вияву окремих елементів їх структури. **Негативне** контрастування передбачає обробку мікрочастинок розчинами сполук важких металів (U та ін.), в результаті чого частинки будуть видимі як світлі плями на темному фоні. При **позитивному** контрастуванні темними є самі частинки.

Структура гелів, суспензій, емульсій з великим вмістом води може бути досліджена методами кріореплікації: зразки піддають надшвидкому заморожуванню і поміщають у вакуумну установку, де робиться розколювання об'єкту і осадження на поверхню свіжого скла плівки аморфного вуглецю і відтіняючого металу. Виготовлена репліка, що повторює мікрорельєф поверхні скла, аналізується в ТЕМ.

Ряд вимог щодо зразка висуваються при дослідженні структури поверхні на скануючому (растровому) електронному мікроскопі. Поверхня зразка має бути електропровідною, щоб виключити перешкоди за рахунок накопичення поверхневого заряду при скануванні. Тому перед дослідженням на діелектричну поверхню шляхом вакуумного випару або іонного розпилю наносять тонку (15-20 нм) однорідну плівку металу з високим коефіцієнтом вторинної електронної емісії (Au, Au-Pd, Pt-Pd).

### ***Спеціальні методи досліджень***

До **спеціальних методів досліджень (special methods of analysis)** відносять методи вивчення об'єкта, що базуються на спеціальних способах впливу на нього.

Для дослідження перетворень об'єкта при його нагріванні до заданої температури в камері об'єктів електронного мікроскопа застосовують **метод нагрівання об'єкта (object heating method)**. При цьому використовують

**високотемпературний електронний мікроскоп (high temperature electron microscope)** - просвічувальний електронний мікроскоп з нагріванням об'єкта понад 300 °С.

Для аналізу зрізів матеріалу з підвищеною товщиною (1-3 мкм) використовують **високо- і надвисоковольтні TEM** з прискорюючою напругою відповідно до 200-300 і 1000-3000 кеВ. Це дозволяє понизити енергетичні втрати електронів при просвічуванні зразків і отримати чіткі зображення, вільні від хроматичної аберації.

#### **4.3. Перспективні напрями розвитку електронної мікроскопії**

До перспективних напрямків розвитку електронної мікроскопії відносяться:

- підвищення роздільної здатності мікроскопів;
- вдосконалення способів підготовки зразків;
- підвищення чутливості методів аналізу за допомогою спектрометричних систем;
- розробка методів комп'ютерної обробки отриманих зображень.

Ці розробки спрямовані на запобігання порушень структури та локального складу зразків.

В методах автоматизації процесу підготовки зразків знаходить застосування система фокусованого іонного пучка (**FIB**) або **FIB/SEM DualBeam**. Це дозволяє оперативно виготовити тонкий зразок досліджуваного об'єкту, в тому числі з попередньо виявленим дефектом. Такий підхід дозволяє використати TEM в типових промислових процесах контролю і операціях дефектоскопії..

Потужним проривом в трансмісійній електронній мікроскопії стало створення в 1980-1990 роках **мікроскопу з комп'ютерним аналізатором елементного складу** на базі спектрометра енергетичних втрат. Застосування при цьому нової спектрометричної системи дало можливість гнучко

регулювати контраст зображення, отримувати елементно-селективні зображення у діапазоні елементів від В до U з роздільною здатністю порядку 0,5 нм і чутливістю виявлення до  $10^{-20}$  г елемента (що відповідає 150 атомам Са). Таке поєднання характеристик створює переваги електронної мікроскопії перед методами рентгеноспектрального мікроаналізу при вивченні зрізів та плівок.

Можливості досліджень збільшились також завдяки створенню **низьковакуумного растрового електронного мікроскопа (НВРЕМ)**.

Розвиток комп'ютерної техніки обумовив значний прогрес в області математичної обробки електронних зображень (**комп'ютерна морфометрія**). Створені апаратно-програмні комплекси дозволяють: запам'ятовувати зображення, коригувати їх контраст і яскравість; виділяти деталі мікроструктури; проводити статистичну обробку зображень і будувати гістограми розподілу мікрочастинок по розмірам, формі та орієнтації; реконструювати об'ємні зображення структури **композиційних матеріалів** по мікрофотографіям серійних зрізів; реконструювати об'ємні зображення мікрорельєфу та будувати профілограми перерізів по стереомікрофотографіям; розраховувати локальні мікроконцентрації елементів по зображенням і спектрам; визначати параметри кристалічних ґраток та ін.

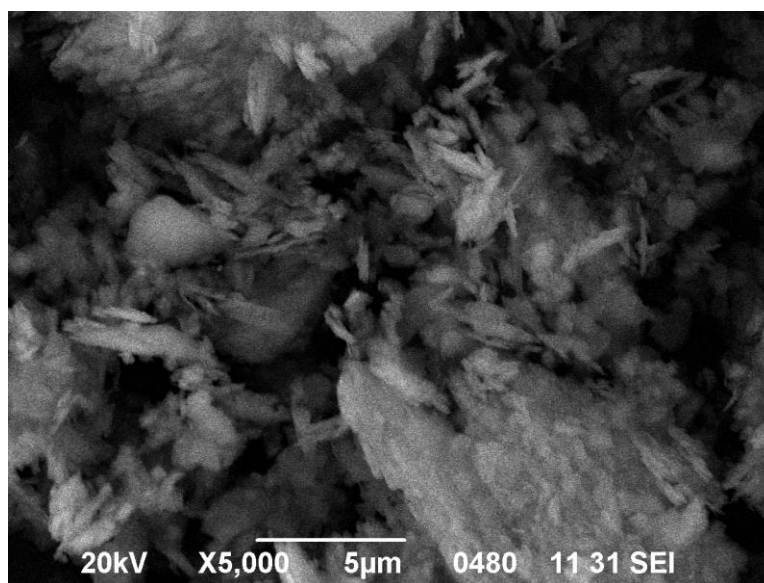
Вмонтовані у електронні мікроскопи процесори дозволяють гнучко управляти приладами, зменшують електронно-променеве ушкодження зразків, підвищують достовірність і відтворюваність результатів аналізу мікроструктури, полегшують працю дослідників.

Досягнення в технологіях електронного мікроаналізу відіграють важливу роль в прогресі нанотехнологій. Коригована оптика забезпечує зображення субангстремного рівня, необхідні фахівцям з матеріалознавства для розуміння фундаментальних атомних взаємодій, що дозволяє створювати нові матеріали з заданими властивостями.

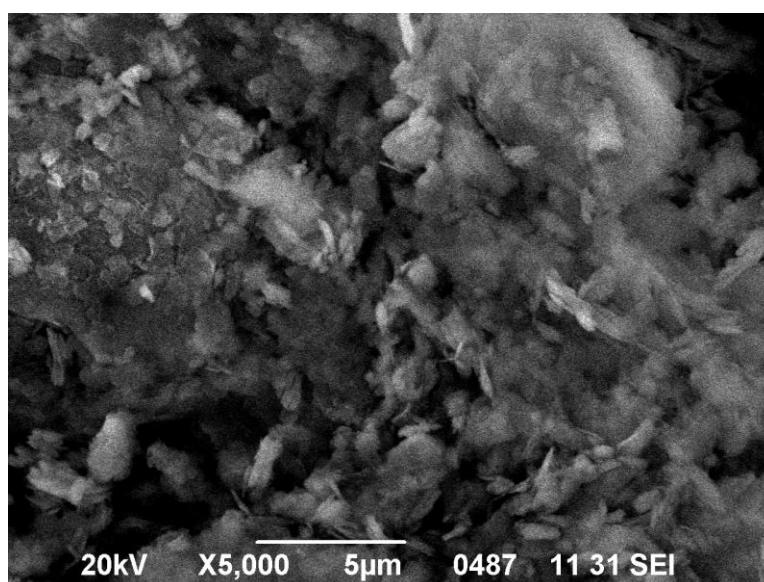
#### 4.4. Застосування електронної мікроскопії в дослідженнях силікатів

Електронна мікроскопія широко застосовується при дослідженнях силікатної природної та техногенної сировини, структури матеріалів і виробів (рис. 4.5 - 4.7).

Проведеними на кафедрі ХТКМ НТУУ «КПІ імені Ігоря Сікорського» дослідженнями показано особливості морфології, просторового розподілу та контактування мінеральних частинок різновидів силікатної сировини.



а



б

Рис. 4.5. Мікроструктура збагачених каолінів  
а – глуховецького, б – просянського.

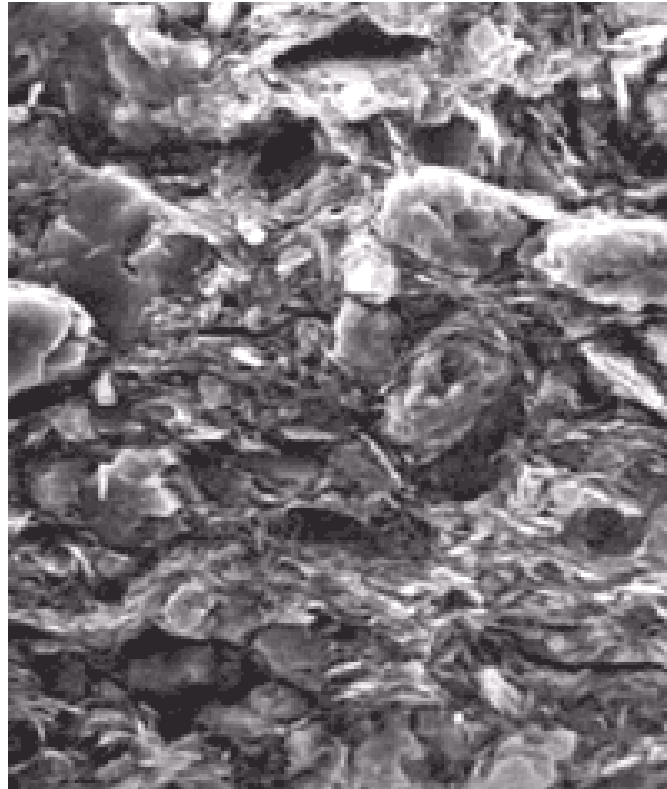


Рис. 4.6. Скануюча електронна мікроскопія полімінеральної кембрійської глини

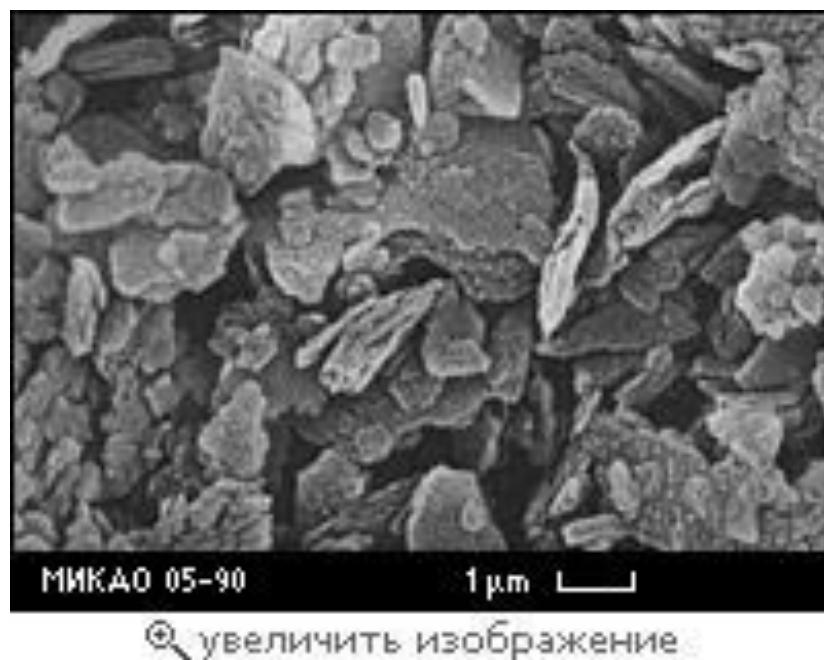


Рис. 4.7. Скануюча електронна мікроскопія тальку

За результатами дисертаційної роботи Л.П. Черняка «Структура та властивості хімічно стійкої кераміки, синтезованої з використанням техногенної сировини» встановлено особливості фазового складу доменного шлаку та кераміки з його застосуванням (рис. 4.8, 4.9). Показано, що **доменний шлак** має добре розвинену та розподілену у склофазі систему кристалів  $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ , двокальцієвого силікату  $\alpha\text{2CaO}\cdot\text{SiO}_2$  та бредигіту  $\text{Ca}_{13}(\text{SiO}_4)_8$ .



Рис. 4.8. Мікроструктура доменного шлаку після швидкісного випалу на 1040 °С (x 3000).

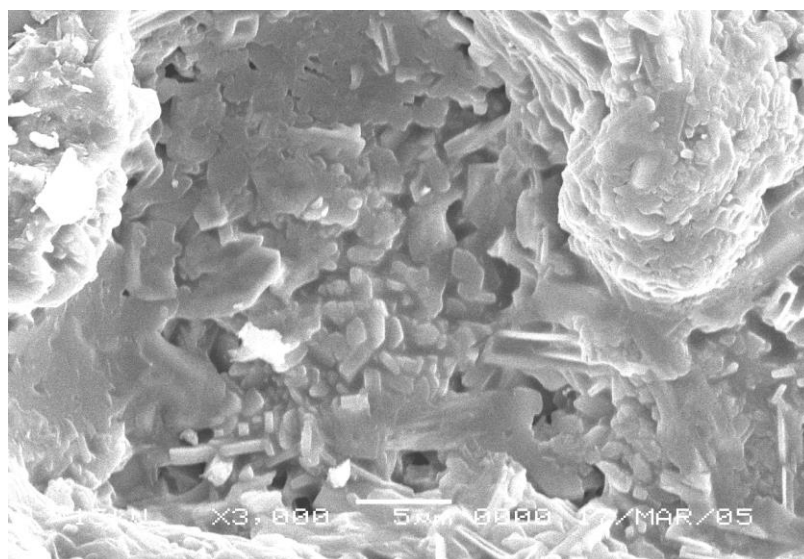


Рис. 4.9. Мікроструктура кераміки з доменним шлаком після випалу на 1150 °С (x 3000)



Виявлено особливості формування структури бетону з різновидами наповнювачів (рис. 4.10, 4.11).

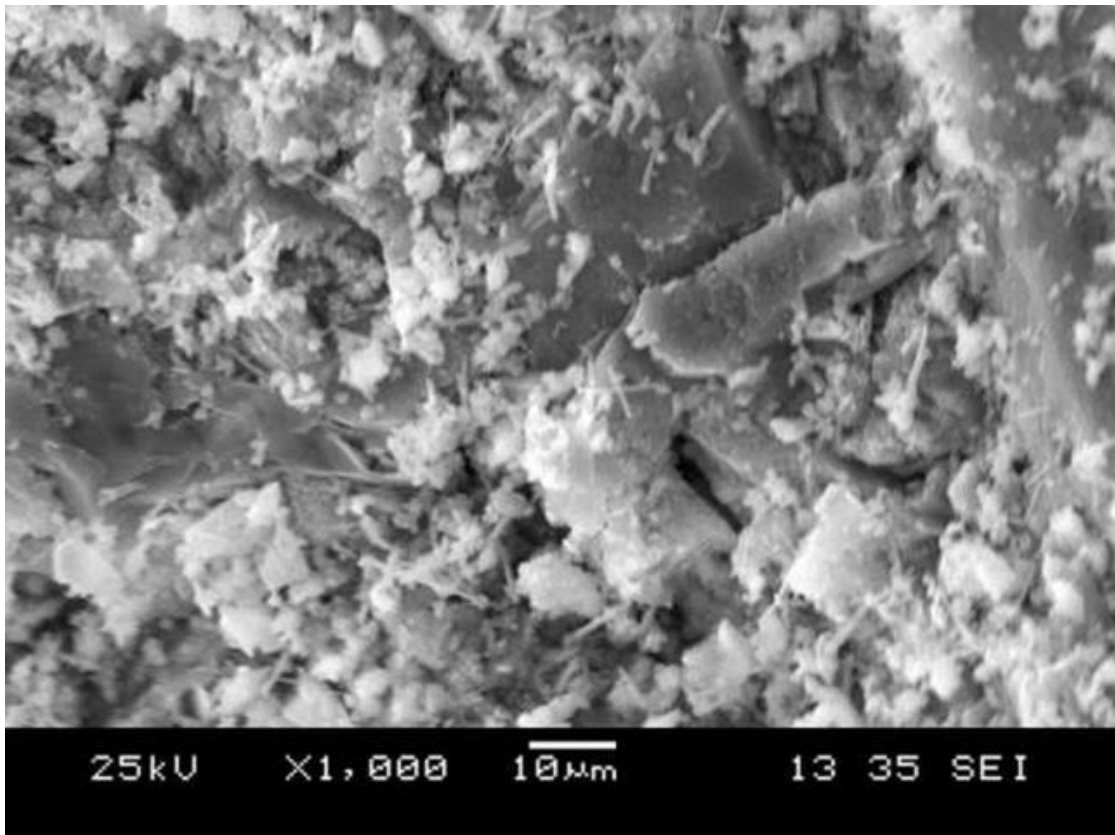


Рис. 4.10. Електронномікроскопічний аналіз кристалізації бетону



Рис. 4.11. Електронномікроскопічний аналіз структури бетону з різновидами наповнювача  
(Бикбау М.Я., 2013)

## Контрольні запитання та завдання до розділу 4

1. Які вимоги висувають при виборі методу інструментального аналізу?
2. Дайте визначення методу електронної мікроскопії.
3. В чому полягає різниця в можливостях використання оптичної та електронної мікроскопії?
4. Які ви знаєте основні напрями електронної мікроскопії та різновиди мікроскопів?
5. Що ви знаєте про історію створення та вдосконалення електронних мікроскопів?
6. Поясніть принцип дії електронного мікроскопу, відмінності від оптичного.
7. В чому полягають особливості та переваги скануючої (растрової) мікроскопії?
8. Як реалізуються прямі та непрямі методи електронномікроскопічного аналізу?

## 5. ІНФРАЧЕРВОНА СПЕКТРОСКОПІЯ

**Інфрачервона спектроскопія** є різновидом молекулярної оптичної спектроскопії, оснований на взаємодії речовини з електромагнітним випромінюванням в ІЧ діапазоні: між червоним краєм видимого спектра (хвильове число  $14000\text{ см}^{-1}$ ) і початком короткохвильового радіодіапазону ( $20\text{ см}^{-1}$ ).

### 5.1. Історія та основи методу

Інфрачервоне випромінювання було відкрито англійським астрономом Уільямом Гершелем в 1800 р. В 1882—1900 роках Уільям Ебни та Едвард Фестинг записали інфрачервоні спектри 52 сполук і співпоставили смуги поглинання з функціональними групами, присутніми в цих молекулах. Суттєвий внесок в розвиток методу зробив американський фізик Уільям Кобленц, який починаючи з 1903 року отримав ІЧ-спектри для органічних і неорганічних речовин. Вже в ранніх роботах було показано, що ІЧ-спектри сполук мають індивідуальний вид.

В 1940 р. в США створили однопроменеві прилади для вивчення вуглеводнів, у 1946 р. розпочалося виробництво спектрометрів. Доступність приладів призвела до створення таблиць кореляції смуг поглинання із структурою поглинаючих функціональних груп.

Інфрачервона спектроскопія займається головним чином вивченням молекулярних спектрів, тому що в ІЧ-області розташовано більшість коливальних і обертальних спектрів молекул.

Основу цього методу складають властивості різних органічних і неорганічних функціональних груп давати певні смуги поглинання або відображення (рис. 5.1).

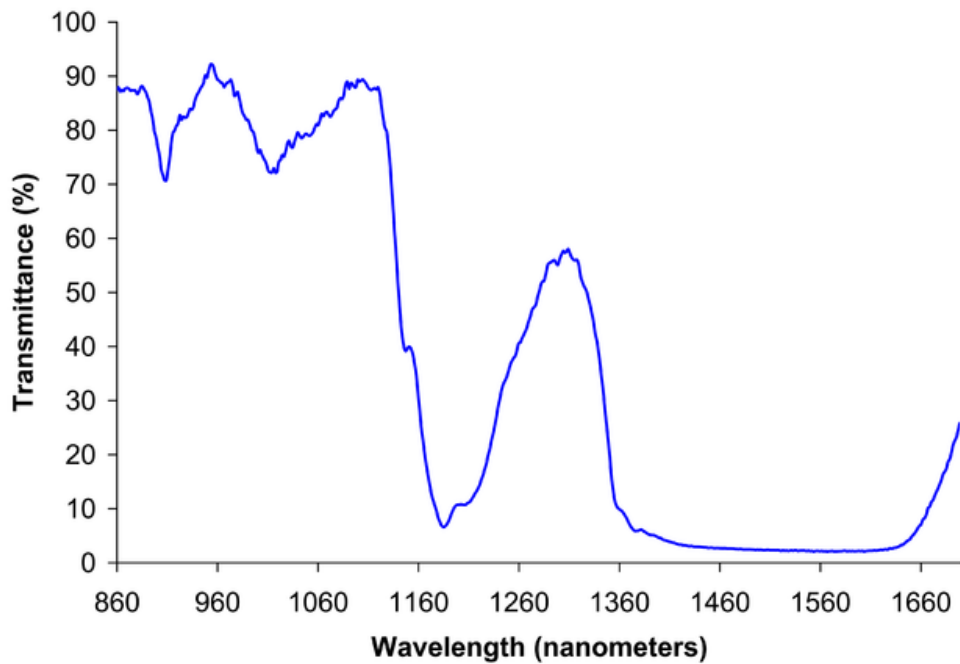


Рис. 5.1. Приклад сучасної ІЧ-спектрометрії  
<http://psychology.wikia.com/wiki/Ethanol>

Характеристичні смуги поглинання ІЧ-області спектра пов'язані з енергетичними переходами функціональних груп між коливальними і обертальними рівнями енергії, а також з переходами валентних електронів у стан збудження. Значна кількість смуг поглинання в ІЧ області спектра дозволяє здійснювати аналіз більш надійного, ніж при використанні інших областей спектру.

ІЧ спектри виникають при поглинанні ІЧ випромінювання на частотах, що збігаються з деякими власними коливальними і обертальними частотами молекул або з частотами коливань кристалічної ґратки.

На основі ІЧ спектрів можна проводити якісний та кількісний аналіз речовини, кожна з яких має певний набір власних коливальних і обертальних частот. Саме тому ІЧ-спектр поглинання є індивідуальною характеристикою речовини.

Інфрачервона спектроскопія дозволяє отримувати спектри речовини у всіх її агрегатних станах, вона — джерело інформації для вирішення таких

питань кристалохімії, як будова складних комплексних аніонів, ізоморфних заміщень у мінералах тощо.

У відмінності від хімічних методів аналізу, що дозволяють визначити емпіричну формулу сполуки, інфрачервона спектроскопія дозволяє встановити наявність окремих структурних (або функціональних) груп атомів, що містяться в молекулах і сполуках. Метод ІЧ спектроскопії застосовують для ідентифікації функціональних хімічних груп, наприклад  $\text{CO}_3$ ,  $\text{NO}_3$ ,  $\text{SO}_3$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{SiO}_4$ ,  $\text{PO}_4$ ,  $\text{MoO}_4$ ,  $\text{CrO}_4$ ,  $\text{ClO}_4$ ,  $\text{BrO}_4$ ,  $\text{OH}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ , для дослідження кількісного складу сумішей при визначенні продуктів хімічної реакції та кінетики реакцій.

Інфрачервона спектроскопія використовується при дослідженні твердих тіл, особливо монокристалів, для виявлення і оцінки фаз, для вивчення флотаційних реагентів, міжфазної зони «адгезив-субстрат», ідентифікації і кількісних вимірювань промислових забруднень, аналізу в польових умовах, вивчення реакцій в атмосфері та ін.

Розвиток методу ІЧ спектроскопії в області органічної та неорганічної хімії, в тому числі силікатних матеріалів, ставить цей метод поряд з такими важливими методами аналізу, як хімічний та рентгеноструктурний.

ІЧ спектроскопія дає можливість проводити аналіз при наявності навіть незначної кількості речовини. До переваг цього методу належить також можливість дослідження речовини в істотному стані без будь-яких руйнувань і змін.

## **5.2. Прилади для інфрачервоної спектроскопії**

ІЧ-спектри отримують і досліджують за допомогою спеціальних спектральних приладів - **спектрометрів** різних типів, робочий діапазон яких знаходиться в межах так званої фундаментальної ІЧ області ( **$400 \text{ см}^{-1}$  —  $4000 \text{ см}^{-1}$** ).

Вимір спектру ІЧ-поглинання зводиться до виміру інтенсивності ІЧ-випромінювання, що пройшло через речовину, в залежності від частоти випромінювання  $\nu$  або довжини хвилі  $K$ .

У класичній абсорбційній інфрачервоній спектроскопії випромінювання від джерела з безперервним ІЧ-спектром (рис. 5.2) пропускають через кювету з досліджуваною речовиною; випромінювання, що пройшло, спрямовують на вхідну щілину монохроматора, а з його вихідної щілини - на приймач випромінювання. Отриманий сигнал підсилюється та реєструється.

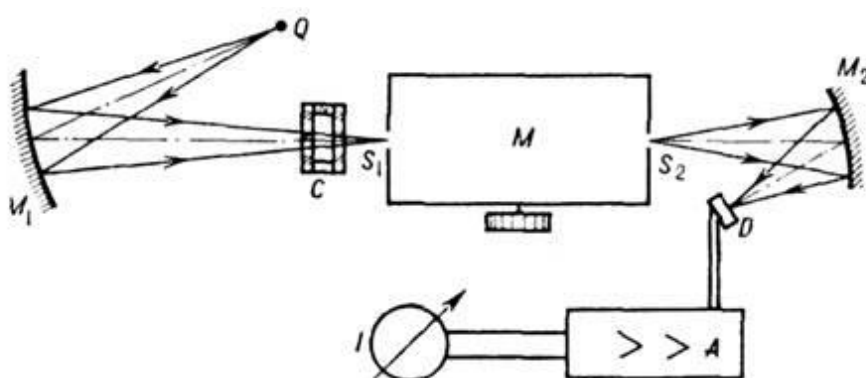


Рис. 5.2. Принципова схема однопроменевого ІЧ-спектрометра: Q - джерело безперервного ІЧ спектра;  $M_1$  - дзеркало освітлювача;  $M_2$  - дзеркало конденсора; C - кювета з досліджуваною речовиною; M - монохроматор;  $S_1$  та  $S_2$  - вхідна та вихідна щілини монохроматора; D - приймач випромінювання; A - підсилювач; I - вимірювальний або реєструючий прилад.

<http://ua.convdocs.org/docs/index-33829.html?page=10>

Для отримання та реєстрації ІЧ спектрів пропускання (або відображення) в області найбільш вживаних хвиль (0,75—25 мк) служать ІЧ спектрометри, точу числі типу ИКС-12, ИКС-14 і ИКС-21.

Ці прибори складаються з наступних основних вузлів (рис. 5.3): джерела ІЧ випромінювання; монохроматора з рядом дзеркал (серед яких особливо важливим є оберতальне дзеркало Літрова), призми та ряду діафрагм; приймача променистої енергії (термопары або балометра та фокусуєчого дзеркала);

підсилювача електричного сигналу від приймача та приладу, що записує числа пропускання (ордината) в залежності від частоти світла (абсциса).

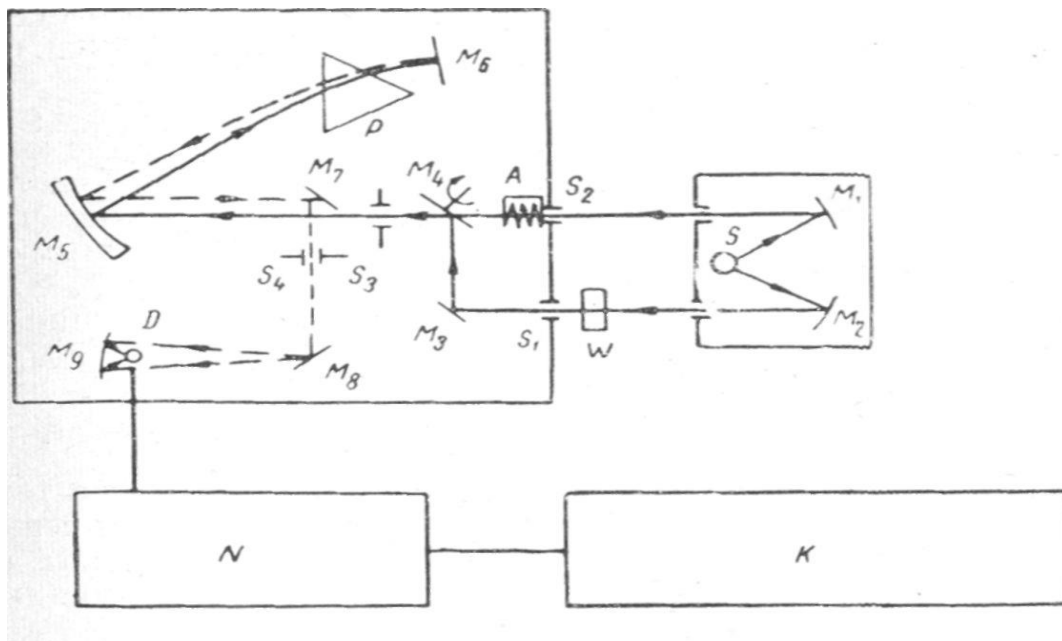


Рис. 5.3. Спрощена схема спектрофотометру:

S – джерело випромінювання;  $M_1, M_2, M_3, M_7, M_8$  - відбиваючі дзеркала;  $M_4$  – обертове секторне дзеркало;  $M_5$  – колекторне дзеркало;  $M_6$  – дзеркало Літрова;  $M_9$  – конденсатор;  $S_1, S_2, S_3$  – входні щілини;  $S_4$  – вихідна щілина; P – призма; D – приймач променевою енергії; N – підсилювач; K – записуючий прилад.

<http://www.himikatus.ru/art/newpow/infrakrasnay2.php>

Найпоширенішим способом підготовки зразків для інфрачервоної спектроскопії є пресування зразку в таблетку з KBr.

Для отримання спектрів пропускання речовин, які характеризуються значним пропусканням в ІЧ області спектра, зразки готують у вигляді тонких полірованих дисків. В речовин, які відзначаються високою тугоплавкістю або плавляться з розкладанням, препарати готують у вигляді таблеток (пігулок) або суспензій тонкомелених порошоків.

Радіація від джерела випромінювання проходить через досліджуваний зразок, частково відбиваючись і поглинаючись, і поступає в монохроматор, де

розкладається в спектр, окремі ділянки якого послідовно проектуються на приймальну площадку термоелементу (або балометра).

В результаті теплового впливу ІЧ променів у спаї термоелементу виникає електрорушійна сила - е. р. с. (у балометра змінюється опір), яка зростає у підсилювачі та фіксується приладом запису.

Послідовно проектуючи на термочутливий елемент різні ділянки спектру, отримують запис кривої спектрального поглинання досліджуваного зразка на фоні суцільного спектра джерела.

Для визначення числа пропускання зразка на спектрометрі ИКС-12, який працює по одноканальному методу, необхідно записати при рівних умовах спектр зразка і спектр джерела без зразка, а потім знайти відношення ординат отриманих кривих. ИКС-14 працює по двоканальному методу і записує число пропускання безпосередньо в процентах пропускання.

Для зняття кривих пропускання на різних ділянках ІЧ спектра встановлюють призми з різних матеріалів. Так, робочим інтервалом для призм з скла Ф-1 є область до 2,8 мк, з кварцу — до 3,5 мк, з CaF<sub>2</sub> — інтервал 2,4—7,7 мк, з NaCl — 2—15,4 мк, з KBr — 9—26 мк, з CsI — 10—50 мк.

Отримані для різних ділянок спектра числа пропускання дозволяють розрахувати деякі константи речовини по узагальненій **формулі Ламберта і Бера:**

$$\lg T = kcd,$$

де **T** — число пропускання; **k** — коефіцієнт поглинання; **c** — концентрація речовини, яка поглинає; **d** — товщина шару, що поглинає.

Для дослідження монокристалів і волокон отримав визнання метод поляризованого ІЧ випромінювання. За цим методом ІЧ випромінювання, отримане при відображенні від селенових дзеркал, пропускають через монокристал або волокно в двох взаємно перпендикулярних напрямленнях. Це дозволяє по кривим поглинання судити про просторове розташування груп атомів: поглинання буде найбільшим, якщо диполь, що коливається, лежить в площині поляризованого променя, та найменшим, якщо він лежить в площині, перпендикулярній променю. Таким чином, за допомогою цього методу можна



визначати не тільки наявність певних функціональних груп, але й їх просторове розташування.

Сучасні моделі ІЧ-спектрометрів відзначаються високою чутливістю та ступенем автоматизації, використанням комп'ютера для реєстрації та обробки результатів аналізу (рис. 5.4 - 5.6).

ІЧ Фур'є-спектрометр "ФТ-801" призначений для реєстрації спектрів поглинання твердих, рідких і газоподібних речовин у ближній та середній ІЧ області з їх наступною ідентифікацією, для якісного та кількісного аналізу сумішей кількох компонентів.



Рис. 5.4. ІЧ Фур'є - спектрометр типу ФТ-801



Рис. 5.5. Двоканальний ІЧ- спектрометр типу PMA 50



Рис. 5.6. ІЧ Фур'є спектрометр типу Scimitar 1000 з персональним комп'ютером

### **5.3. Застосування інфрачервоної спектроскопії в дослідженнях силікатів**

Визнано, що силікати характеризуються певними інфрачервоними спектрами. Смуги поглинання в області 8-12 і 20 мк є характеристичними для груп  $[\text{SiO}_4]^4$ .

Аналіз частоти та інтерпретація ІЧ-спектрів ланцюжкових і стрічкових силікатів за даними Плюсниної І.І. показав, що незважаючи на відмінності у хімічному складі мінералів, всі вони мають одну чи дві сильні смуги поглинання між 9,4-10,4 мк (табл. 5.1, 5.2).

Таблиця 5.1.

### Частоти смуг ІЧ-спектрів піроксенів

Соединение	Эгирин	Геденбергит	Диопсид	Бронзит	Жадеит
Деформаційні Si-O	467 с	466 оч.с	-	-	422
Валентні M-O	507 с	492 оч.с	511	-	263-500
	545 с	518 оч.с	519	523	532
	560 с	-	564	557	590
	-	616	-	-	-
Колебания тетраэдра					
SiO <sub>4</sub>	639 ср	624 ср	645	647	663
Цепь Si <sub>2</sub> O <sub>6</sub>					
$\nu_s$ (SiOSi)	725сл	663 ср	677	-	744
$\nu_{as}$ (OSiO)	864 с	860 оч.с	-	877	858
$\nu_{as}$ (OSiO)	897 с	912 оч.с	930	934	926
$\nu_{as}$ (OSiO)	950 оч.с	959 оч.с	970	970	-
$\nu_{as}$ (SiOSi)	1004 оч.с	1056 оч.с	1014	1014	995
$\nu_{as}$ (SiOSi)	1059 оч.с	1089 оч.с	1117	1004	1064

Таблица 5.2.

### Смуги поглинання в ІЧ-спектрах шаруватих силікатів

Мінерал	Довжина хвиль смуг поглинання в мк										
Каолініт	2,73	-	-	-	8,93	9,65	10,65	10,93	12,55	12,73	-
	2,80	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	2,93	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Хризотил	2,75	-	-	6,1	-	9,25	9,6-10,5	-	-	-	-
	2,95	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Монтморил- лонит	2,75	-	-	6,1	8,95	9,2	9,5-9,9	10,85	11,11- 11,25	11,6-11,85	12,6
Нонтроніт	2,83	2,90	3,28	6,1	8,9-9,15	-	9,5-10,3	11,7	-	-	12,2
Ілліт	2,73	2,75	2,95	6,1	8,95- 9,25	-	9,5-9,9	10,5- 10,9	-	-	12,05
Вермикуліт	2,75	2,95	-	6,1	-	-	9,9	8,5-11,5	-	-	-
Мусковіт	2,75	2,85	3,2	6,1	-	-	9,93	9,6- 10,25	-	10,65- 10,95	-
Біотит	2,75	2,95	-	6,1	-	-	9,9	-	-	-	-
Пірофілліт	2,75	-	-	6,1	-	-	8,9-9,1	10,5	-	11,70	11,95
Тальк	2,75	-	-	-	-	-	9,9	-	-	-	-

### *ІЧ-спектроскопія каолінів родовищ України*

Розробка науково обґрунтованих засад щодо використання каолінів в складі силікатних технічних дисперсій, потребує, виконання комплексного дослідження згаданих глинистих матеріалів з широким використанням сучасних методів інструментального аналізу.

Особливу увагу при цьому слід приділити можливості встановлення кількісного взаємозв'язку в ланцюгу хімічний склад каолінів → їх кристалохімічна структура та ступінь її досконалості → ліофільно–ліофобний баланс, енергетичний стан і будова поверхні. Наявність такої кількісної оцінки в свою чергу дозволить визначитись зі внеском каоліну в процесі формування адсорбційно – коагуляційної структури водних технічних дисперсій.

У виконаній на кафедрі ХТКМ НТУУ «КПІ імені Ігоря Сікорського» дисертаційній роботі В.Г. Сальника «Фізико-хімічні фактори структуроутворення та інтенсифікації лиття виробів з будівельного фарфору» як об'єкти досліджень були вибрані вітчизняні каоліни, що використовуються в складі типових шлікерів для виробництва санітарно – технічної кераміки способом лиття. Це збагачені каоліни марки КС–1 Глуховецького і Просянівського родовищ зі вмістом неглинистої складової відповідно 0.2 та 0.8 мас. % Незбагачені каоліни (обознівський КО–1, турбівський, глуховецький КССК і катеринівський Е 2013) мають вміст неглинистих компонентів в межах від 0.8 мас.% (КО-1) до 66.5мас.% (Е 2013).

Відносно хімічного складу каолінів (визначений методом рентгеноспектрального аналізу) слід констатувати, що останній в залежності від ступеня збагачення або природних умов залягання є в основі своїй типовим (вміст  $\text{SiO}_2$  в межах 58.53 мас % (КО – 1) – 75.46 мас.% ( Е 2013) та  $\text{Al}_2\text{O}_3$  відповідно 40.33 і 21.98 мас.% ). Необхідно тільки відмітити аномально високий порівняно з іншими матеріалами вміст  $\text{CaO}$  (0,52 мас %) та  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  (0.49 мас. %) для просянівського КС – 1 та  $\text{K}_2\text{O}$  для КССК (1.28 мас. %) і Е 2013 ( 1.82 мас.%).

Останнє, на наш погляд, пов'язане в першому випадку з особливостями мокрого збагачення просянського каоліну та особливостями мінералогічного складу природних каолінів.

З використанням методів РФА та ІЧ - спектроскопії був визначений ступінь структурної досконалості кристалічної структури природних каолінів (табл. 5.3.). Індекс впорядкованості (коефіцієнт кристалічності) за Хінклі максимальний у Глуховецького КС-1 – 1.26 і мінімальний у турбівського – 0.8 каолінів.

Таблиця 5.3.

**Ступінь досконалості кристалічної структури каолінів**

Каолін	Індекс впорядкованості (коефіцієнт кристалічності) за Хінклі	Спектральний коефіцієнт кристалічності.	Відношення інтенсивності ІЧ смуг поглинання 2,70/ 2,75 мкм
глуховецький КС-1	1,26	1,64	1,30
просянський КС-1	1,10	1,73	1,39
обознівський КО-1	0,85	1,77	1,20
турбівський каолін-сирець	0,80	2,00	1,36
глуховецький КССК	0	1,93	1,58
катеринівський Е 2013	0	2,22	1,51
КІСК-2	–	1,42	1,54

Більш детальна кількісна інформація, відносно ступеня структурної досконалості каолінів, отримана при визначенні спектрального коефіцієнта кристалічності (відношення пікових інтенсивностей максимуму смуг поглинання ІЧ – спектрів валентних коливань зв'язку Si – O – Si при частотах  $1100\text{cm}^{-1}$  та дозволеного її крила з боку менших частот (практично бар'єр пропускання при частоті  $1080\text{ cm}^{-1}$ ), тобто відносної кількості місткових зв'язків Si – O – Si в тетрадрах  $\text{SiO}_4$  (рис. 5.7).

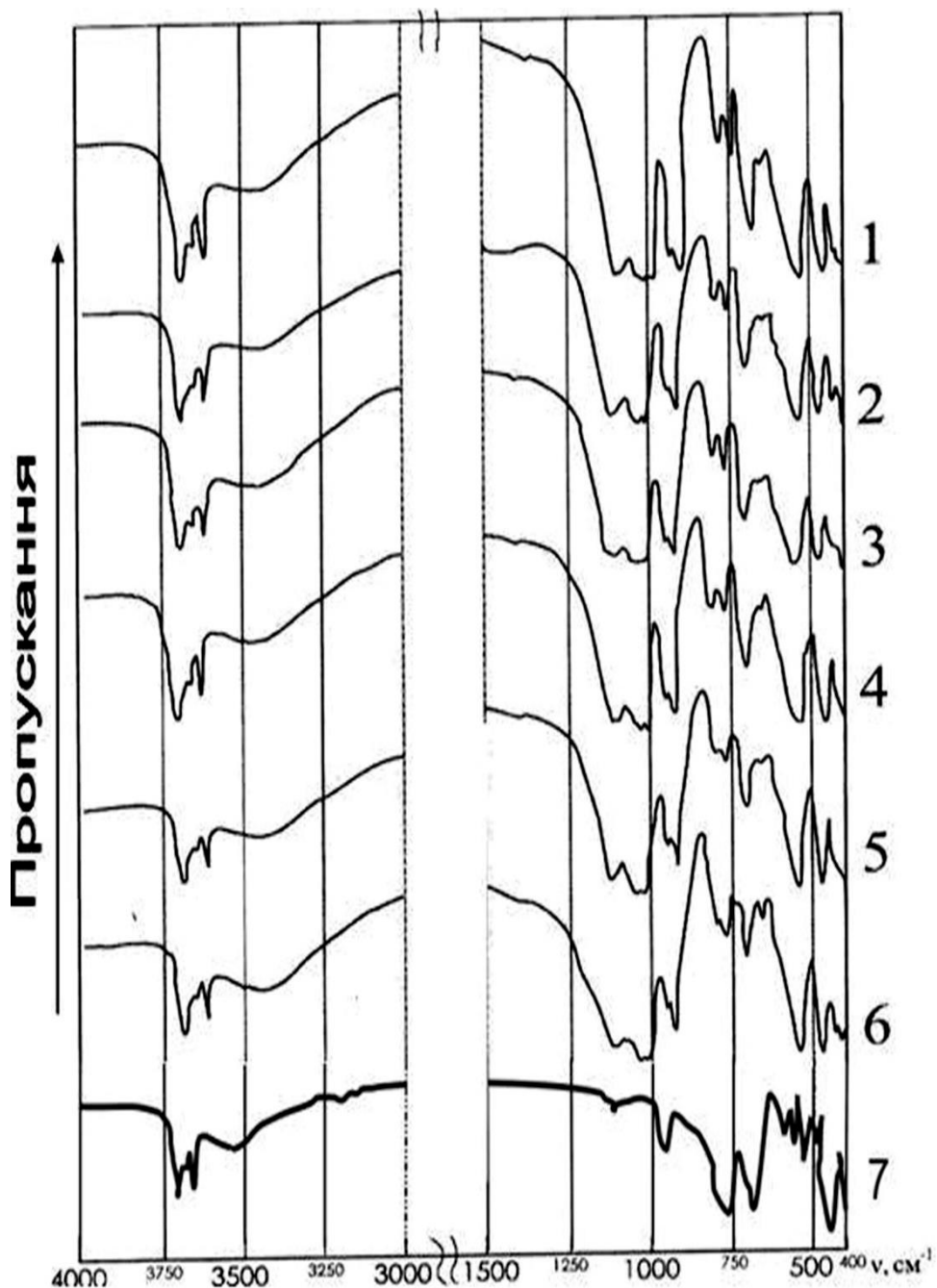


Рис. 5.7. ІЧ-спектри каолінів:

- 1 - глуховецький КС-1; 2 - просянський КС-1; 3 - обознівський КО-1;  
 4 - турбівський каолін-сирець; 5 - глуховецький КССК;  
 6 - катеринівський Е 2013, 7 - КІСК-2

В такому варіанті зафіксовано зворотну залежність. Мінімальні значення спектрального коефіцієнта кристалічності відмічені для глуховецького КС-1 (1,64), а максимум для Е 2013 (2,22).

Слід також підкреслити, що діапазон змін вказаного коефіцієнта складає для каолінів зі вмістом неглинистої складової 0.2 – 0.8 мас.% від 1,64 до 1,77, а для вихідних 1,93 – 2,22. Тобто, в цьому випадку можливо констатувати наявність більш суттєвої кількісної диференціації відносного ступеня структурної досконалості того або іншого природного каоліну.

Використання для цієї мети іншого підходу із використанням даних ІЧ – спектрального аналізу каолінів менш інформативно. Відношення пікових інтенсивностей смуги поглинання при 2,70 мкм до аналогічного параметра смуги при 2,75 мкм характеризується значеннями в діапазоні від 1,20 до 1,58 без будь якої закономірності. Відомо, що для каолінітів цей показник має бути в межах 1,20 – 1,50.

Таким чином, використання відомих підходів з метою дослідження і порівняння складу та структури технічних каолінів подає досить обмежену інформацію з використання її для оцінки енергетичного стану поверхні в контексті з будовою і складом останньої не видається можливим. Тому для вирішення поставлених задач досліджень запропоновано використання комплексу незалежних методів фізико – хімічного аналізу (ІЧ – спектроскопія, рентгенофазовий і повний термічний аналізи) в поєднанні з оцінкою гідрофільно – гідрофобного балансу та енергетичного стану поверхні каолінів.

Особлива увага при цьому приділялась методу кількісної ІЧ – спектроскопії, як найбільш чутливому, що може реагувати на найменші зміни в складі каолінів. Для розгляду були вибрані дві групи характеристичних смуг поглинання. Перша з них пов'язана з валентними та деформаційними коливаннями структурованих зв'язків Si – O – Si, Si – O – (Al) та Si – O<sup>-</sup>, а друга з валентними коливаннями поверхневих і внутрішніх (по відношенню до тетраедричних і октаедричних шарів каолініту) OH – груп, деформаційних коливань структурних гідроксильних груп каолініту, зв'язаних з октаедричними Al<sup>+3</sup> катіонами, та валентних і деформаційних коливань адсорбованої води.

Аналіз ІЧ – спектрів природних каолінів, що досліджувались, незалежно від ступеня їх збагачення дозволяє виділити низку важливих з точки зору формування структуроутворюючих елементів смуг поглинання (зі врахуванням їх інтенсивності та ступеня зміщення). Відомо, що за цими показниками можливо кількісно оцінити як вміст структуроутворюючих зв'язків так і їх енергетичний рівень.

Із врахуванням результатів останніх досліджень по ІЧ – спектроскопії каолінів було зроблено наступне віднесення характеристик для зв'язків Si – O – Si, Si – O – Al, Si – O – (Al) та Si – O<sup>-</sup> смуг поглинання.

Валентні коливання:  $1100\text{cm}^{-1} - \nu_{\text{Si-O-Si}}$ ;  $1020\text{cm}^{-1} - \nu_{\text{Si-O}^-}$ ;  $980\text{cm}^{-1} - \nu_{\text{Si-O}^-}$ ;  $780\text{cm}^{-1} - \nu_{\text{Si-O-(Al)}}$ ;  $740\text{cm}^{-1} - \nu_{\text{Si-O-Al}}$ ;  $680\text{cm}^{-1} - \nu_{\text{Si-O-Si}}$ . Деформаційні коливання:  $526\text{cm}^{-1} - \delta_{\text{Si-O-Al}}$ ;  $453\text{cm}^{-1} - \delta_{\text{Si-O}^-}$ .

Такий вибір характеристичних смуг поглинання хімічних зв'язків основних структуроутворюючих елементів каолінів дозволяє, на наш погляд, достатньо об'єктивно оцінити структурні особливості досліджуваних матеріалів. Підтвердженням цьому слугують результати кількісного та якісного аналізу широкого спектру характеристичних смуг поглинання для зв'язків Si – O – Si, Si – O – (Al) та Si – O<sup>-</sup>. Їх оцінка здійснюється як для валентних так і деформаційних коливань.

Окрім того, при аналізі здійснюється диференціація стосовно смуги поглинання в ІЧ – спектрах каолінів, відповідальних за місткові Si – O – (Si) та немісткові Si – O зв'язки в межах одного тетраедра.

Таким чином, на основі запропонованого підходу можливо виділити наступні групи характеристичних коливань в ІЧ – спектрах природних каолінів:

- |                             |   |  |
|-----------------------------|---|--|
| 1100 і 680 $\text{cm}^{-1}$ | - | валентні коливання місткових зв'язків<br>Si – O – (Si)         |
| 1020 і 980 $\text{cm}^{-1}$ | - | валентні коливання немісткових зв'язків<br>Si – O <sup>-</sup> |
| 780 і 740 $\text{cm}^{-1}$  | - | валентні коливання зв'язків Si – O – (Al) та                   |



## Si – O – Al

Окремою групою розглядаються смуги поглинання відповідальні за деформаційні коливання зв'язків Si – O – Al ( $526\text{cm}^{-1}$ ) і Si – O ( $453\text{cm}^{-1}$ ).

З метою оцінки реакційної здатності поверхні каолінів, що використовуються у виробництві санітарної кераміки (на базі комбінату “Будфарфор” м. Славута) виконано фізико – хімічний аналіз їх основних видів.

Стосовно основних структурних зв'язків каоліну (Si – O – Si, Si – O<sup>-</sup>, Si – O – Al) можливо констатувати наявність відмінностей як по інтенсивності, так і за положенням характеристичних смуг поглинання (табл. 5.4).

Таблиця 5.4.

### **Зміна положення та інтенсивності ІЧ – смуг поглинання, характерних для коливання зв'язків Si – O – (Si), Si – O<sup>-</sup>, та Si – O – (Al) в складі каолінів**

Каолін	Положення ( $\text{cm}^{-1}$ ) та інтенсивність (%) характеристичних смуг поглинання							
	1100	1020	980	780	740	680	526	453
глуховецький КС - 1								
просянський КС – 1	13* (75.8)	6 (77.4)	23 (77.4)	13 (60.9)	13 (61.2)	20 (67.5)	1 (81.2)	13 (80.0)
обознівський КО-1	0 (79.5)	20 (78.8)	20 (78.8)	0 (68.0)	0 (71.4)	0 (67.5)	0 (75.0)	17 (75.0)
турбівський каолін-сирець	0 (86.4)	16 (87.6)	26 (87.6)	20 (86.0)	27 (71.4)	0 (72.7)	0 (87.5)	0 (97.5)
глуховецький КССК	27 (80.3)	30 (83.2)	47 (83.2)	20 (78.0)	27 (59.2)	20 (55.8)	14 (93.8)	27 (107.5)
катеринівський Е2013	13 (85.6)	40 (90.5)	33 (90.5)	33 (90.0)	-27 (89.8)	0 (14.3)	14 (85.9)	-13 (87.5)
КІСК-2	6 (88.6)	7 (93.4)	28 (93.4)	6 (68.0)	12 (51.0)	12 (41.6)	7 (109.4)	2 (137.5)

*Примітка:* \* - наведені в таблиці дані кількісно характеризують зміщення характеристичної смуги поглинання в бік більших або менших хвильових чисел (знак {-}) та зміну її інтенсивності у % (в дужках) у порівнянні з глуховецьким каоліном КС – 1.

У першої групи смуг поглинання (базові  $1100$  і  $680\text{см}^{-1}$ ) спостерігається максимальне їх зміщення в бік більших частот для глуховецького каоліна КССК ( $20 - 27\text{см}^{-1}$ ). Менш відчутне ( $13 - 20\text{см}^{-1}$ ) зміщення зафіксоване для просянського КС – 1. Для всіх інших каолінів зміщення відсутнє повністю, або частково (Е 2013-  $13\text{см}^{-1}$  для смуги  $\nu 1100\text{см}^{-1}$ ).

Інтенсивність відмічених вище смуг поглинання змінюється менш однозначно порівняно з їх зміщенням. У випадку частоти  $680\text{см}^{-1}$  інтенсивність змінюється в межах від  $14.3\%$  (Е 2013) до  $72.7\%$  (турбівський каолін).

Зміщення смуг поглинання відповідальних за валентні коливання зв'язків Si – O більш суттєві у порівнянні з першою групою і складають  $6 - 40\text{см}^{-1}$  для  $\nu 1020\text{см}^{-1}$  та  $20 - 47\text{см}^{-1}$  для  $\nu 980\text{см}^{-1}$ . Причому максимум значень цих показників властиві глуховецькому КССК та катеринівському каолінам.

Щодо інтенсивності вказаних смуг поглинання необхідно відмітити їх стабільний характер. А за кількісними показниками вони знаходяться на рівні  $77,4 - 90,5\%$  від базового.

Положення смуг поглинання, характерних для валентних коливань змішаних зв'язків Si – O – Al, у досліджуваних каолінів змінювались по різному. Так, повністю відсутні зміщення у каоліну КО – 1. Стосовно смуги поглинання  $780\text{см}^{-1}$  вони складають від  $13\text{см}^{-1}$  у просянському КС–1 до  $33\text{см}^{-1}$  у Е 2013 при інтенсивності відповідно  $60.9 - 90.0\%$  від базового рівня. У випадку смуги поглинання при  $740\text{см}^{-1}$  необхідно констатувати практично такий же рівень інтенсивності, як і у попередньому випадку та наявність її зміщення для Е 2013 у бік менших частот на  $27\text{см}^{-1}$ .

Відносно деформаційних коливань зв'язку Si– O– Al (смуга при  $526\text{см}^{-1}$ ) необхідно відмітити практичну відсутність її зміщення у каолінів КО–1, турбівського і просянського на фоні  $14\text{см}^{-1}$  у КССК та Е 2013. Інтенсивність згаданих смуг поглинання складає  $75,0$  (КО – 1) -  $93,8$  (КССК) % від рівня глуховецького КС – 1.

Деформаційні коливання зв'язку Si – O<sup>-</sup> (смуга при 453 см<sup>-1</sup>) у досліджуваних каолінів характеризується більш суттєвою відмінністю, як у кількісному так і якісному відношеннях. Зміщення її відсутнє тільки у турбівського каоліну. Для всіх інших воно складає від 27см<sup>-1</sup> у КССК до 13см<sup>-1</sup> у Е 2013. Інтенсивність смуг поглинання змінюється в діапазоні 75,0 (КО – 1) – 107,5 (КССК)%.

Отримані результати по зміні інтенсивностей та положення смуг, характерних для структурних зв'язків в ІЧ – спектрах каолінів, доцільно розглянути в контексті з їх хімічним та мінералогічним складом.

Параметри смуг, відповідальних за валентні коливання місткових зв'язків Si – O – Si, змінюються неоднозначно із збільшенням вмісту β-кварцу в каолінах. У випадку смуги при 1100см<sup>-1</sup> характерно збільшення її інтенсивності з 15.8 – 79.5% у збагачених каолінів до 80.3 – 86.4% у незбагачених. Інтенсивність смуги при 680см<sup>-1</sup> дещо нижча і зі збільшенням вмісту SiO<sub>2</sub> досягає рівня 14,3% від базового (Е2013). Стосовно зміщення необхідно відмітити їх стабільну присутність для просянівського КС – 1 та КССК.

Аналіз другої групи смуг поглинання (характерних для валентних коливань Si – O<sup>-</sup>) дає більш однозначну інформацію. А саме їх максимальне зміщення та зростання інтенсивності характерне для незбагачених каолінів. І якщо рівень останньої знаходиться в межах, характерних для смуги при 1100 см<sup>-1</sup>, то зміщення може досягти 40 – 47см<sup>-1</sup>, що свідчить про зменшення енергетичного рівня зв'язків Si – O<sup>-</sup>.

Стосовно валентних коливань змішаних зв'язків Si – O – (Al) (780 см<sup>-1</sup>) та Si – O – Al (740 см<sup>-1</sup>) слід вказати, що в першому випадку спостерігається закономірності (особливо відносно інтенсивності) аналогічні для смуги при 1100см<sup>-1</sup>, з дещо більш інтенсивним зміщенням (до 33 см<sup>-1</sup>) в бік менших частот. Смуга поглинання при 740см<sup>-1</sup> характеризується ширшим діапазоном зміщень (від –27 до +27 см<sup>-1</sup>) при практично такій же, як і попередньому випадку, зміні інтенсивностей. Щодо цієї смуги поглинання можливо

константувати, що зменшення вмісту  $Al_2O_3$  в досліджуваних каолінах призводить до збільшення її зміщення максимум до  $27\text{ см}^{-1}$  як в бік менших значень хвильових чисел для катеринівського каоліну так і більших (турбівський і глуховецький КССК). В той же час інтенсивність цієї смуги складає 60-70% від базової за виключенням катеринівського каоліну (89,8%).

Відповідальна за диференційні коливання зв'язку Si – O – Al смуга поглинання характеризується мінімальним зміщенням серед всіх досліджених та несуттєвою різницею в інтенсивності, яка зменшується для незбагачених каолінів.

Більш помітні зростання інтенсивності (до 107,5% проти 75.0 – 80.0% у збагачених каолінів) відмічено для смуги поглинань при  $453\text{ см}^{-1}$ , відповідальної за деформаційні коливання зв'язку Si – O, при збільшенні вмісту  $SiO_2$ . Слід також підкреслити і зростання ступеня зміщення (за виключенням турбівського каоліну).

На завершення розгляду ІЧ-спектрів каолінів в частині структуроутворюючих зв'язків необхідно акцентувати увагу на особливе місце просянського КС – 1. А саме для всіх розглянутих смуг поглинання в порівнянні з глуховецьким КС – 1 стабільно фіксується їх зміщення в бік низьких частот (до  $23\text{ см}^{-1}$ ) та зменшення інтенсивності (до 60.9%). Все це може бути ще одним підтвердженням більш низького ступеня його структурної досконалості практично при однаковому рівні збагачення та як наслідок вищої реакційної здатності.

Імпортний каолін КІСК-2 в порівнянні з вітчизняними при аналізі характеристичних ІЧ-смуг основних структуроутворюючих зв'язків не виявив суттєвих відмінностей. За кількісними даними основних смуг поглинання КІСК-2 повністю підпадає під закономірності, описані для вітчизняних каолінів. При цьому слід відмітити тільки дещо вищу (109,4-137,5 %) у порівнянні з глуховецьким каоліном КС-1 інтенсивність смуг, відповідальних за деформаційні коливання зв'язків Si-O-Al та Si-O.

Таким чином, на основі отриманих даних ІЧ – спектрального (діапазон хвильових чисел  $680 - 1137\text{см}^{-1}$  і  $440 - 480\text{см}^{-1}$ ), РФА та хімічного аналізів можливо констатувати наявність достатньо чіткого взаємозв'язку між складом та структурою каолінів різних ступенів збагачення та індексів впорядкованості їх кристалічної структури. За результатами кількісної оцінки зміни інтенсивності і положення смуг поглинання, характерних для зв'язків Si – O – Si, Si – O, Si – O – Al, можливо оцінити відносну кількість основних структуроутворюючих фрагментів, а за їх положенням в ІЧ–спектрі характер зв'язку в структурі та ступінь його впорядкованості.

### ***Вода і ОН-групи в складі технічних каолінів***

Окрім оцінки особливостей структури каолінів за допомогою методів ІЧ – спектроскопії був виконаний аналіз хімічного складу їх поверхні. З цією метою були вибрані смуги поглинання, відповідальні за коливання поверхневих і структурних гідроксильних груп, зв'язаних з атомами кремнію і алюмінію та води. Саме ці функціональні групи і сполуки, як відомо, визначають разом з хімічним складом та структурно–кристалічною будовою основні фізико-хімічні властивості поверхні каолінів.

Орієнтуючись на базовий варіант (глуховецький КС – 1), віднесення досліджуваних смуг поглинання було здійснене наступним чином:

- смуги  $3680$  і  $3640\text{см}^{-1}$  відносяться до валентних коливань внутрішніх поверхневих структурних гідроксильних груп (тобто груп, які знаходяться на поверхні каолінітових пакетів);

- максимум  $3613\text{см}^{-1}$  в спектрі каоліну зв'язують в основному з валентними коливаннями внутрішніх ОН-груп каолінітового пакета, розміщених в площині загальній для тетраедричних і октаедричних шарів;

- максимуми  $926$  і  $900\text{см}^{-1}$  відносяться до деформаційних коливань структурних гідроксильних груп каолініту, зв'язаних з октаедричними  $\text{Al}^{+3}$  катіонами;

- смуги  $3440$  і  $1605\text{см}^{-1}$  відносяться відповідно до валентних та деформаційних коливань адсорбованої води.

Оцінка інтенсивності і положення в ІЧ-спектрах смуг поглинання, характерних для валентних коливань ОН-груп, які знаходяться на поверхні каолінітових пакетів (3680 і 3640 см<sup>-1</sup>), засвідчила про наявність їх певної залежності від складу і структури каолінів. Стосовно базового каоліну (глуховецький КС-1) слід відмітити зміщення вказаних смуг поглинання в бік менших частот коливань на 20-25 см<sup>-1</sup> (для класичного каолініту вони фіксуються відповідно при 3700 і 3665 см<sup>-1</sup>) (табл. 5.5).

Таблиця 5.5.

**Зміна положення та інтенсивності ІЧ – смуг поглинання, характерних для коливань ОН – груп і адсорбованої води в складі каолінів**

Каолін	Положення (см <sup>-1</sup> ) та інтенсивність (%) характеристичних смуг поглинання						
	3680	3640	3613	3440	1605	926	900
глуховецький КС – 1							
проснянський КС - 1	33* (78.2)	27 (76.1)	27 (80.0)	13 (85.4)	35 (63.2)	14 (69.8)	27 (74.4)
обознівський КО - 1	33 (78.2)	20 (101.5)	27 (98.7)	13 (126.1)	21 (110.5)	14 (73.8)	13 (75.2)
турбівський каолін-сирець	20 (98.8)	26 (86.6)	13 (86.7)	27 (100.0)	35 (89.5)	0 (81.7)	13 (85.0)
глуховецький КССК	20 (59.8)	0 (49.2)	7 (57.3)	0 (78.0)	35 (105.3)	31 (69.8)	27 (76.7)
катеринівський Е2013	33 (66.8)	0 (58.2)	13 (66.7)	0 (97.6)	35 (89.5)	27 (77.0)	27 (82.7)
КІСК-2	21 (108.9)	25 (81.0)	12 (105.3)	10 (107.3)	42 (84.2)	14 (78.6)	5 (101.5)

Зміщення смуги поглинання при  $3680 \text{ см}^{-1}$  в бік більших хвильових чисел для всіх інших досліджуваних каолінів становить від 20 до  $33 \text{ см}^{-1}$ . Причому його максимальні значення зафіксовані для каолінів з мінімальним вмістом неглинистої складової. Інтенсивність цієї смуги поглинання для цих же каолінів, а також просяньського, складає 78-92 % від базової. Для інших незбагачених каолінів цей показник знаходиться на рівні 60-68 %.

Аналогічні закономірності спостерігаються і в зміні інтенсивності іншої смуги поглинання, відповідальної за валентні коливання поверхневих ОН-груп ( $3640 \text{ см}^{-1}$ ). Однак в кількісному відношенні вони дещо різняться. А саме для глуховецького КССК та катеринівського Е2013 їх інтенсивність становить від 49 до 58%, а для всіх інших від 76 до 101%. Зміщення вказаної смуги складає відповідно 0 та  $20-27 \text{ см}^{-1}$ .

Стосовно смуги поглинання при  $3613 \text{ см}^{-1}$  (у каолініту  $3625 \text{ см}^{-1}$ ) слід відмітити, що по інтенсивності та ступенем зміщення, при наявності закономірностей в їх зміні аналогічних описаних вище, вона займає проміжне положення між смугами при  $3680$  та  $3640 \text{ см}^{-1}$ .

Таким чином, на основі результатів аналізу смуг поглинання ІЧ-спектрів, характерних для валентних коливань ОН-груп, зв'язаних з поверхнею каолінітового пакету, можливо констатувати, що кількість останніх зменшується мінімум на 8% у обознівського і максимум до 14% у просянівського КС-1 серед каолінів, що мають індекс впорядкованості більший від 0.8. В складі незбагачених каолінів їх вміст в порівнянні з глуховецьким КС-1 складає 49-68%.

Стосовно енергетики зв'язків ОН-груп з поверхнею каолініта слід відзначити, що за ступенем зміщення смуг характеристичних для їх валентних коливань вони розміщуються в наступний ряд:  $3680 > 3613 > 3640 \text{ см}^{-1}$ . Причому для останньої смуги у випадку глуховецького КССК та катеринівського каолінів зміщення не зафіксовано. Найменша енергія зв'язку ОН-груп з поверхнею за цим критерієм відмічається у просяньського і

обознівського каолінів.

Стосовно КІСК-2 необхідно констатувати дещо більшу інтенсивність смуг поглинання при  $3680\text{ см}^{-1}$  та  $3613\text{ см}^{-1}$ , відповідальних за валентні коливання внутрішніх гідроксильних груп, а їх зміщення не перевищує параметрів, характерних для вітчизняних каолінів.

Дещо інші закономірності спостерігаються у відповідних структурних гідроксильних груп каолініту, зв'язаних з октаедричними  $\text{Al}^{+3}$  катіонами. У випадку глуховецького КС-1 смуги поглинання відповідні за їх деформаційні коливання зміщуються відповідно з  $940$  і  $915\text{ см}^{-1}$  до  $922$  і  $900\text{ см}^{-1}$ . В свою чергу максимальне і мінімальне зміщення в бік більших частот відмічених піків відносно базового каоліну спостерігається у незбагачених матеріалів (глуховецького КССК і катеринівського- $27\div 31\text{ см}^{-1}$  та турбівського – до  $13\text{ см}^{-1}$ ). У інших каолінів величина такого зміщення коливається в межах  $3\text{-}27\text{ см}^{-1}$ .

Інтенсивність їх поглинання становить  $70\text{-}81\%$  смуги при  $926\text{ см}^{-1}$  та  $74\text{-}85\%$  при  $900\text{ см}^{-1}$ . Найбільш інтенсивні піки характерні для турбівського каоліну - сирцю. Гідроксильні групи, зв'язані з катіонами  $\text{Al}^{+3}$  в цьому матеріалі за критерієм зміщення смуг поглинання характеризуються найбільшою, після глуховецького КС-1, енергією зв'язку. А її мінімум спостерігається у інших незбагачених каолінів.

Із врахуванням отриманих методом ІЧ-спектроскопії даних можливо передбачити, що внесок такого виду гідроксильних груп буде мати переважаючий вплив на властивості поверхні у випадку незбагачених каолінів.

Стан і кількість адсорбованої води на поверхні каолінів досліджувались методами ІЧ-спектроскопії (смуги поглинання характерні для валентних ( $3440\text{ см}^{-1}$ ) та деформаційних ( $1605\text{ см}^{-1}$ ) коливань молекул адсорбованої води) в поєднанні з даними комплексного термічного аналізу.

Аналіз валентних і деформаційних коливань на ІЧ- спектрах каолінів засвідчує наявність суттєвих відмінностей. Максимальне зміщення смуги при  $3440\text{ см}^{-1}$  спостерігається у турбівського каоліну ( $27\text{ см}^{-1}$  в бік більших значень



хвильових чисел). Відсутні зміщення в порівнянні з глуховецьким КС-1 у незбагачених каолінів. А для прослянського і обознівського їх величина складає  $13 \text{ см}^{-1}$ . Інтенсивність цієї смуги найбільша для матеріалу КО-1 (126,1%). Для всіх інших вона змінюється в межах від 78 % (КССК) до 100 % (турбівський каолін).

Інтенсивність смуги поглинання, відповідальної за деформаційні коливання молекул води, адсорбованих на поверхні каоліну, в залежності від складу останніх змінюються в більш вузькому діапазоні (від 89,5% (турбівський) до 110,5% (КО-1)). Виключення становить прослянський - 63,2%.

Зміщення смуги поглинання при  $1605 \text{ см}^{-1}$  досягає  $35 \text{ см}^{-1}$  при мінімальному значенні  $21 \text{ см}^{-1}$  у каоліну КО-1. Тобто склад і структура каолінів в більшій мірі впливають на деформаційні коливання адсорбованої води.

Підтвердження даних ІЧ-спектроскопії в частині оцінки кількості адсорбованої води в складі каолінів отримані при використанні методу повного термічного аналізу (табл. 5.6). Максимальна втрата маси при дегідратації каолінів (11,7%) спостерігається у КО-1. Потім йдуть глуховецький та прослянський КС-1 (відповідно 11,5 та 11,4%).

Таблиця 5.6.

#### Параметри процесів дегідратації каолінів

Каолін	Відносна площа термічного ефекту, %	Втрата маси $\Delta m$ , %
глуховецький КС-1	408,7	11,5
прослянський КС-1	387,0	11,4
обознівський КО-1	496,7	11,7
турбівський каолін-сирець	294,6	9,1
глуховецький КССК	258,7	6,5
катеринівський Е 2013	100,0	4,4
КІСК-2	199,0	9,8

Оцінка відносної площі ендоефекту (по відношенню до E2013) дозволяє ще більше диференціювати цю різницю. Вона відповідно складає 496,7, 408,7 та 387,0%.

Збільшення неглинистої складової в решті каолінів дещо нівелює зв'язок між інтенсивністю піків при 3440 і 1605  $\text{см}^{-1}$  та кількістю дегідратованої води. Вміст останньої для незбагачених каолінів складає від 9,1 до 4,4 мас. %, а відносна площа ендоефектів 294,6 - 100,0%. Пояснити це явище можливо за рахунок присутності ефекту «розбавлення», коли кількісні параметри смуг поглинання в ІЧ-спектрах зв'язані тільки з каолінітом. В той же час вміст останнього в незбагачених каолінах відносно зменшується за рахунок зростання неглинистої складової.

Оцінити енергію зв'язку адсорбованої води з поверхнею каолінів методами повного термічного аналізу відносно складно. На відміну від наявного широкого діапазону зміщень характеристичних смуг поглинання при 3440 і 1605  $\text{см}^{-1}$  в ІЧ-спектрах каолінів, термічний діапазон її видалення має певні обмеження. Незначний ендотермічний ефект фіксується вже при 135°C у глуховецького КС-1, при 150°C у просянського КС-1 і E2013, 100°C - КО-1, 120°C - турбівського і КССК. Втрати маси при цьому досить незначні і практично не фіксуються на кривих ТГ і ДТГ (рис. 5.8).

Початок більш інтенсивного ендотермічного ефекту, пов'язаного з видаленням води відмічається при 425°C у каолінів з мінімальним вмістом неглинистої складової. У турбівського каоліну фіксується його зміщення до 410°C, а у КССК та E 2013 відповідно до 450 і 440°C. Максимум ендоефекту у каолінів першої групи та КССК спостерігається при 520° С, а у турбівського та катеринівського при 500°C. Завершення процесу дегідратації відбувається при температурах 620°C у каолінів КС, 610°C - КО-1 і КССК, 600°C - турбівського та 570°C - E 2013.

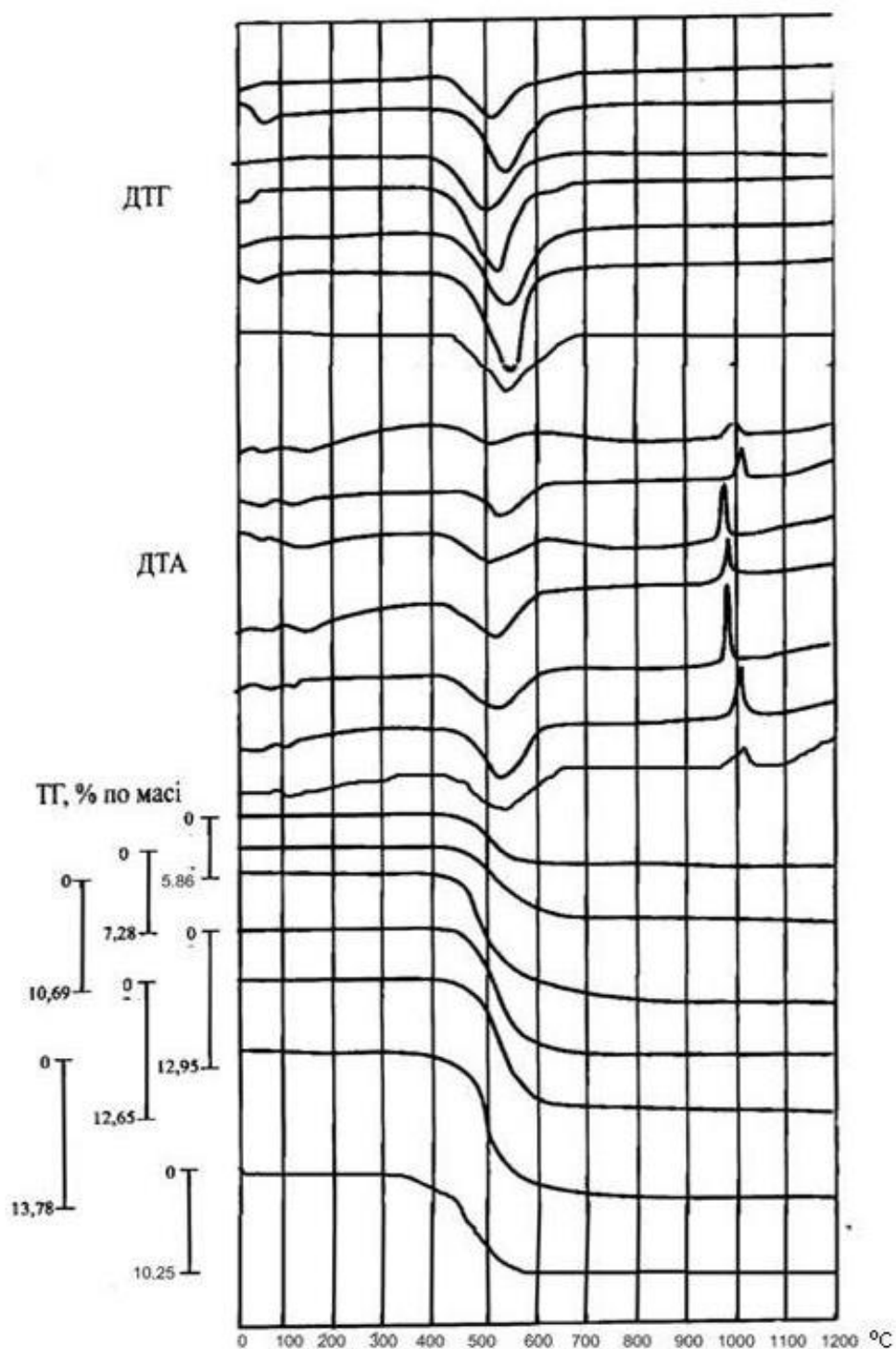


Рис. 5.8. Комплексний термічний аналіз каолінів:

- 1 - катеринівський Е 2030, 2 - незбагачений КССК глуховецький,  
 3 - каолін-сирець турбівський, 4 - КС-1 просянський,  
 5 - КС-1 глуховецький, 6 - КО-1 обознівський, 7- КІСК-2

Таким чином, найбільш міцно зв'язана адсорбована вода у випадку каолінів КССК та Е 2013 (початок дегідратації 450-440 °С та нульове зміщення

смуг валентних коливань  $H_2O$ ). Однак в кількісному відношенні такої води відносно мало (в 1,5-2,5 рази менше, ніж у збагачених каолінів за рахунок «розбавлення») і процес дегідратації закінчується при менших температурах (570-610 °C). У збагачених каолінів навпаки процес видалення адсорбованої води починається при 425°C і закінчується при 610-620°C. Окремий випадок представляє турбівський каолін, де адсорбована вода зв'язана найменш міцно. Підтверджується такий факт і максимальним зміщенням смуг валентних та деформаційних коливань  $H_2O$ .

Термічна поведінка КІСК-2 знаходиться в межах, характерних для вітчизняних каолінів (загальна втрата маси складає 10,25 %, в тому числі при дегідратації втрачається 9,8 %, а загальна площа термічного ефекту не перевищує 199 %, перевищуючи тільки Е 2013).

Наявність таких специфічних особливостей в складі і структурі стосовно досліджуваних каолінів (хімічний і мінералогічний склад, кристалохімічна будова, концентрація та енергетичний стан функціональних груп (ОН) і адсорбованої води, параметри макроструктури та інші фактори) суттєво ускладнює трактування кількісних показників, отриманих різними методами при оцінці енергетичного стану їх поверхні. Останній, як відомо, разом із перерахованими вище особливостями визначають процеси структуроутворення в водних дисперсіях глинистих матеріалів – складової шлікерів для виробництва кераміки та сировинного цементного шламу.

## Контрольні запитання і завдання до розділу 5

1. Як ви розумієте терміни *точність вимірювання* і *похибка вимірювання*?
2. В чому полягають відмінності та призначення ІЧ-спектроскопії?
3. В чому полягають фізико-хімічні основи методу ІЧ-спектроскопії?
4. З чим пов'язані характеристичні смуги поглинання при ІЧ-спектроскопії.
5. Назвіть основні напрямки використання методу ІЧ-спектроскопії.
6. Дайте характеристику різновидів та принципу роботи ІЧ-спектрометрів.
7. Наведіть приклади застосування ІЧ-спектрометрії в дослідженнях силікатів.

# ЛАБОРАТОРНІ РОБОТИ

## Лабораторна робота № 1

### КОМПЛЕКСНИЙ ТЕРМІЧНИЙ АНАЛІЗ

Мета: *опанувати методику перебудови і розшифровки комплексних термограм отриманих за допомогою дериватографічної установки*

#### Теоретичні відомості

На лабораторному занятті з курсу "Інструментальні методи хімічного аналізу силікатних систем" студенти отримують комплексні термограми, які належать одному із різновидів сировини або суміші. Термограми отримують на комплексних термічних установках. Частіше за все використовується дериватограф, що дозволяє одночасно, більш глибоко і всебічно вивчати різні процеси, що протікають в матеріалі при нагріванні, а саме: зміну енергії, маси, об'єму газу, що виділився, розмірів зразку, електричної провідності.

Установка дозволяє на одному зразку проводити одночасну паралельну реєстрацію кривих:

- ДТА (зміна ентальпії);
- ТГ (зміна маси);
- ДТГ (швидкість зміни маси);
- Т (зміна температури досліджуваного матеріалу).

За допомогою дериватографу можна проводити також квазіізотермічне і квазіізобарно-термогравіметричне вивчення матеріалу. Використовуючи термогазотитрометричну приставку, за допомогою дериватографу можна проводити термічний аналіз в повітряному і нейтральному газовому середовищі з безперервним вибіркоким аналізом речовин, які виділяються в процесі розкладання газоподібних продуктів реакції. Спеціальна приставка дозволяє проводити термодилатометричний аналіз.

## Матеріали та обладнання

Дериватографічна установка, зразки досліджуваного матеріалу, дериватограма, аркуш міліметрового паперу формату А4, лінійка, олівець, роздрукований протокол лабораторної роботи.

## Послідовність виконання роботи

На початку пари студенти отримують дериватограми і протягом заняття мають перебудувати та ідентифікувати невідому речовину на поданих кривих та описати їх за наведеним нижче прикладом.

На рис. 1.1 представлена комплексна термограма каоліну Глуховецького, що складається з двох частин - верхньої і нижньої.

У верхній частині комплексної термограми розташовані криві Т, ДТГ і ДТА. По осі ординат дана шкала температур від 0 до 1000 °С. Через кожні 100 °С паралельно осі абсцис проведені контурні, через кожні 20 °С - пунктирні лінії. Поділки температурної шкали нерівномірні. По осі абсцис приведений час проведення аналізу.

У нижній частині комплексної термограми розташована сумарна крива втрати маси - ТГ. По осі ординат рівномірною шкалою зображена координата втрати маси в міліграмах. По осі абсцис можна зобразити координату часу, шкала часу рівномірна.

Оскільки криві ДТГ і ДТА мають нерівномірну шкалу температур, їх необхідно перебудувати, як зображено на рисунку 1.2. По осі абсцис будують шкалу температур в масштабі, по осі ординат відкладають інтенсивність термопіків. На рисунок 1.2. переносяться найбільш, характерні точки кривої ДТГ (ДТА) - точки перегинів кривої. Для зручності побудови в якості базисної (рис. 1.1) приймаємо лінію, що відповідає температурі 800 °С, на (рис. 1.2) - лінію АБ. Для точок а, б, в, г, д (рис. 1.1) визначають ординату (відхилення від базисної лінії) і абсцису - температуру. Ордината вимірюється лінійкою, для конкретного випадку вона відповідно дорівнює: 1, 2, 15, 3, 1 мм. Для

визначення температури через зазначені точки проводять прямі, паралельні до осі ординат, до перетину з кривою 1 (рис. 1.1). Отримують точки а, б, в, г, д, які відповідають температурам 100, 500, 590, 685 і 850 °С. За отриманими координатами будують точки а, б, в, г, д - на (рис. 1.2), з'єднують їх і отримують криву ДТГ (рис. 1.2., крива 2).

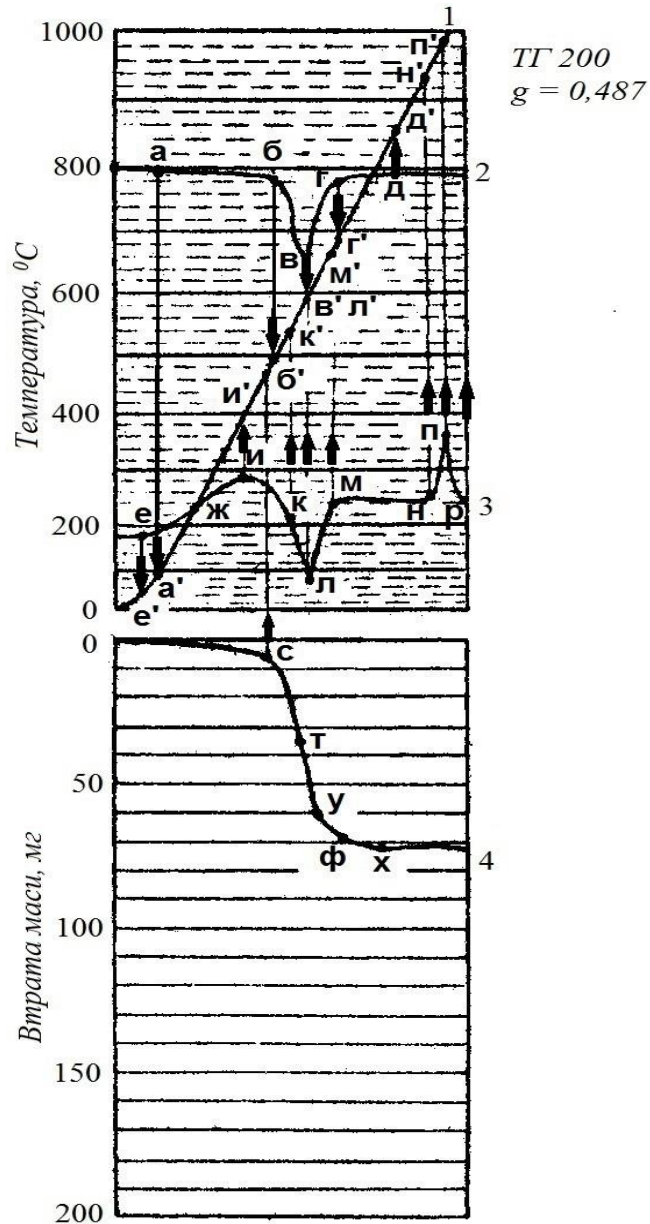


Рис. 1.1. Комплексна термограма каоліну Глуховецького родовища:

- 1 - проста крива нагрівання Т;
- 2 - диференційна крива втрати маси ДТГ;
- 3 - диференційна крива нагрівання ДТА;
- 4 - сумарна крива втрати маси ТГ.



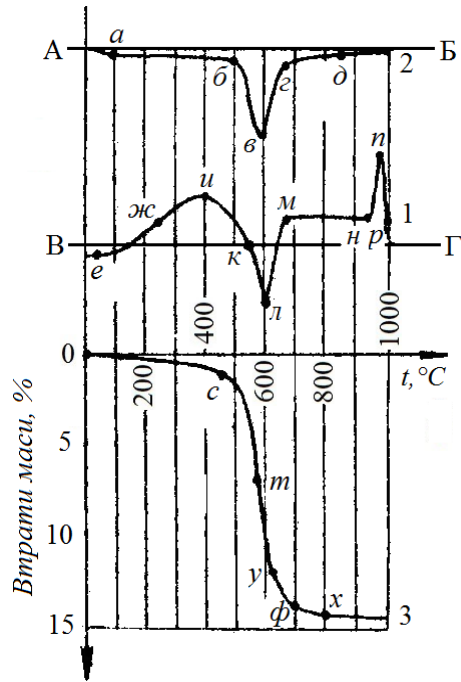


Рис. 1.2. Приклад перебудови кривих ДТГ, ДТА і ТГ каоліну Глуховецького родовища:

1 - крива ДТА;

2 - крива ДТГ;

3 - крива ТГ.

Аналогічно будують криву ДТА на тому ж графіку. В даному випадку за базисну лінію (рис. 1.1) зручно прийняти контурну лінію, яка відповідає температурі 200 °С і лінію ВГ на (рис. 1.2). Виділяють на кривій ДТА (рис. 1.1) характерні точки - е, ж, и, к, л, м, н, п, р. Аналогічно описаному визначають для них ординату (відхилення від базисної лінії) і абсцису (температуру). Ординати характерних точок дорівнюють відповідно 2, 3, 8, 0, 10, 4, 4, 15, 4 мм; температури у вищезазначених точках відповідають 25, 240, 400, 540, 590, 665, 930, 985 і 1000 °С. Будують дані точки на (рис. 1.2), з'єднують їх і отримують криву ДТА (рис. 1.2., крива 1).

Криву ТГ необхідно побудувати в координатах втрата маси у відсотках - температура в градусах по Цельсію. Її зручно розташувати на тому ж малюнку, використавши вже існуючу вісь абсцис. Вісь ординат проводять вниз від осі абсцис (криву ТГ можна побудувати і на окремому рисунку).

Як видно з рис. 1.1, нижня частина комплексної термограми по осі ординат розділена на 200 мілких поділок. Масштаб цієї шкали зазначений у верхній частині комплексної термограми (рис. 1.1) - ТГ 200. Це означає, що вся шкала ординат має масштаб 200 мг. Отже, ціна однієї маленької поділки становить 1 мг. Маса вихідної наважки матеріалу також вказується у верхній частині комплексної термограми і у нашому випадку становить 0,487 г. По кривій ТГ (рис. 1.1) визначають сумарні втрати маси в міліграмах (вони становлять 73 мг). З простого співвідношення розраховують сумарні втрати маси:

$$0,073 \cdot 100 / 0,487 = 15\%$$

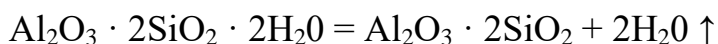
Таким чином, можна вибрати необхідний масштаб втрати маси на осі ординат.

Виділяють найбільш характерні точки на кривій ТГ, (рис. 1.1) - о, с, т, у, ф, х. Для кожної із зазначених точок визначають втрати маси в процентах і температуру. При визначенні втрат маси у відсотках зручно встановити коефіцієнт переведу втрати маси з міліграмів у відсотки (визначити у відсотках частку втрат, рівну - 1 мг). Для цього достатньо розділити загальні втрати маси у відсотках на загальні втрати маси в міліграмах  $15 : 73 = 0,2 \%$  (1 мг втрат становить 0,2 %).

Далі визначають втрати в міліграмах для кожної точки і множать їх на 0,2 %. Для точок с, т, у, ф, х - отримаємо втрати маси:  $8 \text{ мг} \cdot 0,2 \% = 1,6 \%$ ;  $35 \text{ мг} \cdot 0,2 \% = 7 \%$ ;  $60 \text{ мг} \cdot 0,2 \% = 12\%$ ;  $69 \text{ мг} \cdot 0,2 \% = 13,8 \%$ ;  $72 \text{ мг} \cdot 0,2 \% = 14,4 \%$ . Температури в характерних точках визначають аналогічно вище зазначеному. На рис. 1.1 це показано на прикладі точки С. З точки С проводимо пряму, паралельну осі ординат, до перетину з кривою 1. Температури в зазначених точках рівні відповідно 470, 570, 620, 700 і 820 °С і

позначені літерами с, т, у, ф, х на рис. 1.2. Для побудови кривої ТГ точки с, т, у, ф, х необхідно з'єднати плавною лінією (рис. 1.2, крива 3).

Дослідження кривої ТГ завершують порівнянням практичних втрат маси досліджуваної речовини з теоретичними. Теоретичні втрати маси розраховують виходячи з реакції дегідратації каолініту:



(відносна молекулярна маса каолініту - 248, двох молекул води - 36).

Отже, теоретичні втрати становлять:

$$36 \cdot 100 / 248 = 15 \%$$

Якщо практичні втрати не відповідають теоретичним, необхідно у висновку до лабораторної роботи пояснити виявлену розбіжність.

Ідентифікацію невідомої речовини здійснюють за допомогою вже відомих, раніше досліджених і літературних даних по температурам характерним для перетворень різних речовин. З цією метою по кривим ДТА і ДТГ встановлюють температурні інтервали протікання фізико-хімічних процесів і записують ці значення в протоколи лабораторних робіт. Отримані дані порівнюють з довідковими. Термічні ефекти ряду силікатних матеріалів наведені в додатку А таблиця 1.

У розглянутому прикладі на кривій ДТА спостерігаємо два ефекти: ендотермічний та екзотермічний. Далі визначаємо температурні інтервали цих термоефектів. Оскільки ендоефект супроводжується втратою маси (рис. 1.1, крива 2), його температурний інтервал визначаємо по кривій ДТГ. Початок термоефекту характеризується точкою (б), кінець - точкою (г), максимальна швидкість протікання даного процесу - точкою (в). Температури у цих точках рівні відповідно 500, 685 і 590 °С. Процес, якому характерний екзотермічний пік, не

супроводжується втратою маси, тому його температурний інтервал визначаємо по кривій ДТА. Початок екзопіку характеризується точкою (н) - 930 °С, кінець - точкою (р) - 1000 °С, максимальна швидкість протікання - точкою (п) - 985 °С.

Для ідентифікації термограми треба звернутися в додаток А табл.1 і визначити, якому мінералу відповідають піки для тих процесів, які протікають при його нагріванні. Ендоефект в інтервалі температур 500 ... 685 °С обумовлений дегідратацією та руйнуванням кристалічної решітки каолініту. Екзоефект в інтервалі температур 930 ... 1000 °С характеризується кристалізацією аморфних продуктів і утворенням муліту.

Термoeфекти досліджуваної речовини співпали з термoeфектами мінералу каолініту у додатку А табл.1.

Отже, можна зробити висновок, що дериватограма невідомої речовини належить каоліну.

### **Оформлення результатів роботи**

Дериватограма перебудовується на міліметровий парір формату А4, згідно прикладу наведеного у пункті послідовності виконання роботи. Після перебудови дериватограми слід ідентифікувати невідому речовину, та порівняти практичні втрати маси речовини з теоретичними.

Після ідентифікації досліджуваної речовини та занесення всіх даних у протокол, можна перейти до написання висновків.

### Контрольні запитання і завдання:

1. Які процеси відбуваються у дериватографі при дослідженні?
2. В чому різниця між звичайною термодіаграмою і диференційною?
3. Які вимоги до еталону в даному методі аналізу. Наведіть приклади речовин/мінералів які використовують у якості еталону?
4. Які процеси у зразку можна описати за допомогою кривої ДТА. Яким приладом в складі дериватографічної установки вона фіксується?
5. Які процеси у зразку можна описати за допомогою кривої ДТГ? Яким приладом в складі дериватографічної установки вона фіксується?
6. Які процеси у зразку можна описати за допомогою кривої ТГ? Яким приладом в складі дериватографічної установки вона фіксується?
7. З якими реакціями у досліджуваному зразку зв'язана поява ендоефекту на кривій ДТА?
8. З якими реакціями у досліджуваному зразку зв'язана поява екзо-ефекту на кривій ДТА?
9. Чому під час зняття дериватограми бажано щоб температура в пристрої піднімалась повільно і рівномірно?
10. Чи можуть ефекти для одного і того самого досліджуваного матеріалу відрізнитись при різній підготовці зразків до випробувань. Чому?

## Лабораторна робота № 2

### РЕНТГЕНОФАЗОВИЙ АНАЛІЗ

Мета роботи: *навчитися визначати кількісний та якісний склад невідомих речовин за допомогою методу рентгенофазового аналізу*

#### Теоретичні відомості

Кристали кожної сполуки дають унікальну, тільки для неї характерну дифракційну картину з певними розмірами міжплощинних відстаней і інтенсивністю ліній. Ця обставина є основою рентгенофазового аналізу матеріалів. На даний час вже отримано еталонні рентгенограми більшості мінералів і сполук, за якими складені таблиці міжплощинних відстаней.

Якісний фазовий аналіз проводиться шляхом порівняння міжплощинних відстаней рентгенограм досліджуваних речовин і табличних значень міжплощинних відстаней відомих речовин. Ідентифікація фази вважається надійною, якщо на рентгенограмі виявлено *не менше трьох* найбільш інтенсивних ліній даної фази. При розшифровці рентгенограм сумішей мінералів можливо придушення і збіг ряду відображень. Зі збільшенням частки будь-якого мінералу в суміші кількість його аналітичних ліній та їх інтенсивність зростають. Мінімальна кількість фаз, яку може бути визначено рентгенівським методом, залежить від багатьох факторів: розміру кристалів, ступеня дефектності кристалів. Зі зменшенням розмірів кристалів (менше  $10^{-5}$  см), та зі збільшенням дефектності кристалічної решітки чутливість методу знижується.

#### Матеріали та обладнання

Рентгенофлюорисцентний спектрометр, зразки досліджуваного матеріалу, дифрактограма, лінійка, олівець, роздрукований протокол лабораторної роботи.

### Послідовність виконання роботи

При розшифровці рентгенограм експериментальні дані (кути відображення, міжплощинні відстані та інтенсивності ліній) заносяться до протоколу (табл. 2.1).

Таблиця 2.1.

#### Форма запису при рентгенофазовому аналізі речовин

№ піку	Дослідні дані			Табличні дані	
	2 $\Theta$ град	d, нм	I	d, нм	I
1	2	3	4	5	6
1.	13,72	0,3249	10	0,324	д.с.
2.	18,08	0,2485	4,4	0,249	сл.
3.	20,67	0,2181	1,7	0,219	с.
4.	22,11	0,2048	0,4	0,205	сл.
5.	27,22	0,1685	4,3	0,169	д.с.
6.	28,39	0,1621	1,2	0,162	сл.
7.	31,44	0,1478	0,4	0,148	сл.
8.	32,11	0,1450	0,4	0,144	сл.
9.	34,50	0,1361	1,2	–	0,136-анатаз
10.	34,91	0,1347	0,6	–	–

Для прикладу, досліджена дифрактограма деякого невідомого матеріалу (рис. 2.1). Розшифровка дифрактограми полягає у визначенні кутів відбиття для кожного з максимумів (для зручності максимуми на дифрактограмі пронумеровані). Точність вимірювання повинна бути не менше 0,1 °.

При визначенні кутів відображення необхідно пам'ятати, що по осі абсцис на дифрактограмах відкладені *подвійні кути* відображення 2  $\Theta$ , тому

отримані при вимірюванні значення кутів слід розділити на 2 після чого результати вимірювання записати в колонку 2 табл. 2.1.

Міжплощинні відстані можна визначити за формулою або з довідкових даних (Додаток А табл.2). Результати визначення міжплощинних відстаней заносять в колонку 3 (табл. 2.1).

Оцінку інтенсивності максимумів, отриманих на дифрактограмах, можна провести візуально. Існує кілька шкал інтенсивностей. Одна з найбільш простих - п'ятибальна шкала:

*д.с.* - дуже сильна;

*с.* - сильна;

*сер.* - середня;

*сл.* - слабка;

*д.сл.* – дуже слабка.

Іншою, більш точною, є оцінка за десятибальною шкалою. За цією шкалою бал 10 присвоюється лінії з найбільшою інтенсивністю на рентгенограмі. Оцінка інтенсивності інших ліній проводиться порівнянням їх з найбільш інтенсивною.

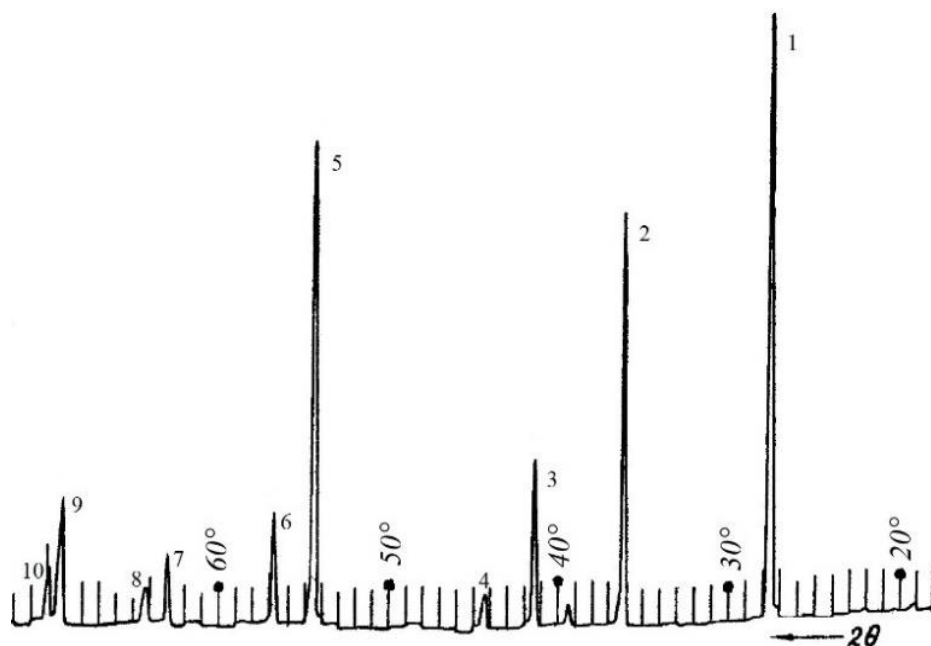


Рис. 2.1. Дифрактограма рутилу

Дослідження кафедри ХТКМ КПІ ім. Ігоря Сікорського



Лініям також присвоюється відповідна цифра, що означає інтенсивність. Іноді інтенсивність оцінюється за стобальною шкалою у відсотках. При цьому інтенсивність найбільш характерної лінії приймають за 100%. Інтенсивність інших ліній у відсотках визначають шляхом порівняння з найбільш інтенсивною. Обчислені за 10-бальною шкалою інтенсивності максимуми з дифрактограми досліджуваної речовини заносять в колонку 4 (табл. 2.1).

Отримані значення міжплощинних відстаней та їх інтенсивностей порівнюють з табличними даними. У додатку А табл.3 наведені еталонні значення  $d$  і  $I$  для деяких силікатних матеріалів. Ідентифікація мінералу вважається закінченою в тому випадку, якщо збіглося *не менше трьох* міжплощинних відстаней для найбільш характерних ліній.

Студенти мають заповнити другу частину табл. 2.1 - колонки 5 і 6. Міжплощинні відстані і інтенсивності ліній еталонного мінералу мають зійтися з лініями досліджуваної речовини.

Аналізуючи дані занесені в (табл. 2.1), видно, що в досліджуваному мінералі чітко прослідковуються лінії рутилу ( $d = 0,3249; 0,2485; 0,2181; 0,2046; 0,1685; 0,1621; 0,1478$  нм).

Отже, можна вважати встановленим, що рентгенограма на рис. 3. належить мінералу рутилу. Лінія  $d = 0,1361$  належить мінералу анатазу.

## Оформлення результатів роботи

Результати виконаного аналізу рентгенограм заносять у табл. 2.2

Таблиця 2.2.

Форма запису при рентгенофазовому аналізі речовин

№ піку	Дослідні дані			Табличні дані	
	2 $\Theta$ град	d , нм	I	d, нм	I
<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>4</b>	<b>5</b>	<b>6</b>
1.					
2.					
3.					
...					

Після занесення всіх отриманих даних у протокол лабораторної роботи, слід написати висновки щодо набутих навичок.

### Контрольні запитання і завдання:

1. Наведіть речовини, для аналізу яких доцільно скористатися рентгенівським методом.
2. Яка природа рентгенівського випромінювання?
3. Яким чином проводиться оцінка інтенсивності максимумів на рентгенограмах?
4. Чому на дифрактограмах по осі абсцис відкладені подвійні кути  $2\theta$ ?
5. Опишіть методику підготовки зразків для рентгенофазового аналізу за методом порошку.
6. В чому полягає принцип рентгенофазового методу аналізу речовин?
7. Опишіть поетапно методику розшифровки дифрактограм.
8. Після виконання яких умов можна стверджувати, що можна ідентифікувати невідому речовину за допомогою рентгенофазового аналізу?
9. Чи можливо проаналізувати за допомогою даного методу аморфну речовину? Чому?
10. Чи може бути присутня суміш речовин на одній рентгенограмі? Яким чином це можна визначити?

## Лабораторна робота № 3

### ІНФРАЧЕРВОНА СПЕКТРОСКОПІЯ

Мета роботи: *навчитися проводити якісний та кількісний аналіз іч-спектрів речовин*

#### Теоретичні відомості

В наш час ІЧ-спектроскопія як аналітичний метод займає одне з провідних місць у багатьох галузях науки, де необхідна інформація про склад речовини, його властивості та структуру. ІЧ-область електромагнітного випромінювання приблизно розташовується між  $13158$  і  $10\text{ см}^{-1}$  і умовно поділяється на ближню (від  $13158$  до  $4000\text{ см}^{-1}$ ), середню (від  $4000$  до  $400\text{ см}^{-1}$ ) і дальню (від  $400$  до  $10\text{ см}^{-1}$ ). Всі молекули складаються з хімічно пов'язаних між собою атомів. Рух цих атомів нагадує коливання кульок, пов'язаних пружинами. Аналогічно системі кульок, амплітуди коливань зв'язків збільшуються при впливі на них, зокрема, електромагнітних хвиль (в конкретному випадку - інфрачервоних променів). Різниця між молекулою і кульками на пружинах полягає в тому, що коливальні енергетичні рівні молекули квантовані: молекулою поглинаються лише ті частоти ІЧ-випромінювання, енергія яких точно відповідає різницям між двома рівнями енергії зв'язку; амплітуда даного коливання зростає різким відхиленням від базисної лінії. Тому при опроміненні зразка ІЧ-світлом з безперервно змінною частотою певні ділянки спектру випромінювання поглинаються молекулою, а промінь, який проходить через речовину, послаблюється в області поглинання. Реєструючи інтенсивність пройденого випромінювання в залежності від довжин хвиль (або хвильових чисел), отримують криву, на якій видно смуги поглинання. Це і є ІЧ-спектр.

Сучасні методи препарування дозволяють приготувати зразки твердих, рідких та газоподібних речовин, що забезпечують отримання цілком надійних, з високою точністю відтворюваних спектрів. При знятті спектрів твердих речовин оптимальною є товщина шару зразка в межах від десятих до декількох мікрон. Так як суцільні шари для мінералів такої товщини отримати дуже складно (виняток становить слюда і слюдopodobні мінерали), то вдаються до універсальних методів пресування тонкого порошку проби з будь - якою речовиною, прозорою в потрібній області спектра. При приготуванні порошкових проб необхідно, щоб частинки проби були сумірні з довжиною хвилі падаючого випромінювання, інакше можливе сильне розсіювання інфрачервоного випромінювання частинками порошку. Такий препарат можна отримати шляхом випарювання препарату на спеціальній підкладці; можливе застосування суспензії у вазеліновій олії. Зразки рідин заливають в спеціальні кювети. Для легколетких рідин використовуються герметично закриті кювети. Газоподібні проби аналізують, заповнюючи ними газову кювету.

Об'єктом аналізу по ІЧ-спектрами може бути органічне і неорганічне речовина в твердому, рідкому і газоподібному стані. Для запису ІЧ спектру проби необхідно 0,5-3 мг досліджуваної речовини.

### **Матеріали та обладнання**

ІЧ спектроскоп, зраки досліджуваного метрiалу, ІЧ спектр, лінійка, олівець, довідкова література, роздрукований протокол лабораторної роботи.

### **Послідовність виконання роботи**

На рис. 3.1 Зображено ІЧ-спектр невідомої досліджуваної речовини. Спочатку необхідно пронумерувати і визначити частоти та інтенсивності піків (стовпчики 1 і 2 табл. 3.1), потім за допомогою довідкової літератури ідентифікувати піки та занести всі отримані дані в стовпчик 3 табл. 3.1.

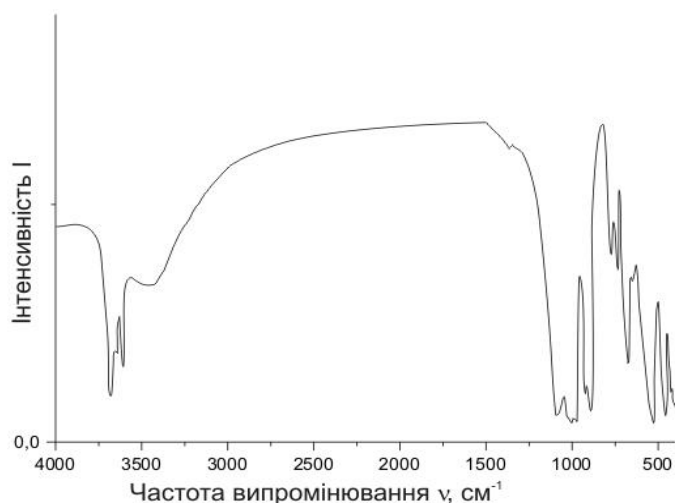


Рис. 3.1. ІЧ-спектр глухівецького каоліну

Дослідження кафедри ХТКМ КПІ ім. Ігоря Сікорського.

Таблиця 3.1

Ідентифікація піків глухівецького каоліну

Досліджуваний матеріал			
№	1	2	3
	Частота, см <sup>-1</sup>	Інтенсивність, %	Тип коливань / Відповідна група
1	3690	78	Валентні вільної – О – Н
2	3650	67	Валентні вільної – О – Н
3	3613	74	Валентні вільної – О – Н
4	3409	24	Валентні зв'язаної – О – Н
5	1117	93	розтягування (поздовжнє) Si-O
6	1043	98	розтягування в площині Si-O
7	1015	98	розтягування в площині Si-O
8	940	86	деформації внутрішньої поверхні гідроксильних груп -ОН
9	916	94	деформації внутрішньої гідроксильної групи -ОН
10	791	50	Si-O
11	755	50	перпендикулярні Si-O
12	697	72	перпендикулярні Si-O
13	645	63	Si-O
14	539	100	деформація Al-O-Si
15	475	97	деформація Si-O-Si
16	438	90	деформація Si-O

Проаналізувавши таблицю за допомогою довідкової літератури і заповнивши колонку 3 табл. 3.1 можна зробити висновок, що ІЧ-спектр, зображений на рис. 4, належить глухівецькому каоліну.

### Оформлення результатів роботи

Результати аналізу досліджуваної речовини, слід занести в табл. 3.2 у відповідні комірки. Аналіз слід проводити використовуючи довідкову літературу надану викладачем, або за допомогою мережі Інтернет в компютерному класі.

Таблиця 3.2

#### Ідентифікація піків досліджуваної речовини

Досліджуваний матеріал			
№	1	2	3
	Частота, $\text{cm}^{-1}$	Інтенсивність, %	Тип коливань / Відповідна група
1			
2			
3			
...			

Далі слід написати розгорнуті висновки щодо набутих навичок під час виконання даної лабораторної роботи.

### Контрольні запитання і завдання:

1. Дайте визначення таких понять як спектроскопія та ІЧ-спектроскопія.
2. Опишіть типи коливань, яким піддаються молекули при проходженні через них ІЧ-випромінювання.
3. Чим відрізняються коливання багатоатомних молекул від одноатомних?
4. Чи будуть відрізнятися, коливання лінійних і нелінійних молекул?
5. Чим відрізняються спектри поглинання від спектрів пропускання?
6. У чому відмінність валентних і деформаційних коливань?
7. Для яких агрегатних станів речовин можна застосувати ІЧ-спектроскопічний аналіз?
8. Які вимоги до еталону для зняття спектру порошкоподібної речовини?
9. ІЧ-спектроскопія це кількісний чи якісний метод аналізу.
10. Які області спектру вам відомі? Які процеси відбуваються в молекулах в різних областях спектрів?
11. Що таке характеристичні частоти (смуги)?
12. З яких основних частин складається ІЧ спектрофотометр?



## Лабораторна робота № 4

### ОПТИЧНА ТА ЕЛЕКТРОННА МІКРОСКОПІЯ ГРАНУЛОМЕТРИЧНОГО СКЛАДУ

Мета роботи: *навчитися будувати диференціальні та інтегральні криві розподілу часток та проводити аналіз гранулометричного складу дисперсних матеріалів методом оптичної та електронної мікроскопії*

#### Теоретичні відомості

Ступінь подрібнення матеріалів є однією з найважливіших характеристик, що визначає їх технологічні властивості і області практичного використання. Гранулометричний (дисперсний або зерновий) склад найбільш повно характеризує ступінь подрібнення. Існує декілька методів дослідження дисперсності матеріалів (седиментаційний, ситовий). Застосування певного методу дослідження залежить від фізичних та хімічних властивостей матеріалу а також від **розмірів частинок**.

Одним із розповсюджених методів дисперсійного аналізу порошків є метод визначення гранулометричного складу з допомогою мікроскопу. Метод полягає у вимірюванні розмірів частинок візуально або по зробленим мікрознімкам зразку. Для зернового аналізу частинок розміром більше 0,5 мкм використовуються мікроскопи зі звичайною світловою оптикою, для частинок з розмірами менше 0,5 мкм застосовуються електронні мікроскопи. Точність мікроскопічного аналізу стає більш прийнятною, якщо вимірювання проводяться на кількох пробах одного матеріалу. Часто до недоліків цього методу відносять відсутність можливості проводити виміри в трьох напрямках, тобто неможливо об'єктивно виміряти анізодіаметричні частинки (розмір яких відрізняється по всіх трьох осях). Це пояснюється прагненням кожної частинки прийняти саме стійке положення, тобто розташуватися паралельно поверхні по двом більшим лінійним розмірам. Через це стає

невидимим найменший лінійний розмір частинки, який буде розташовуватись вертикально (паралельно лінії погляду). Необхідність підрахунку значної кількості частинок призводить до істотних витрат часу при проведенні мікроскопічних вимірювань.

Принцип дослідження гранулометрії за допомогою методу оптичної та електронної мікроскопії полягає в тому, що всі частинки матеріалу, які знаходяться в полі зору, необхідно спочатку порахувати, а потім виміряти їх розміри користуючись маркером нанесеним на знімок. Всі отримані дані заносяться в таблицю.

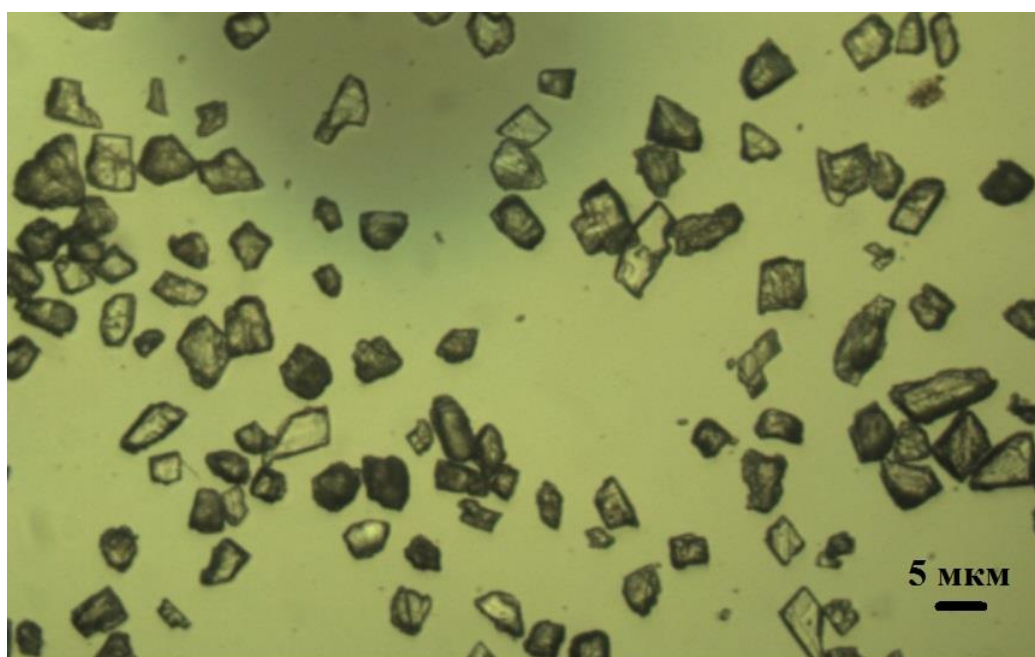


Рис. 4.1. Мікрофотографія зразку крейди із нанесеним маркером  
Дослідження кафедри ХТКМ КПІ ім. Ігоря Сікорського

Існує декілька варіантів аналізу результатів. Один із найзручніших методів – це аналіз знімків з частинками, які отримуються за допомогою спеціально встановлених додатків на ПК, в яких є опція вимірювання розмірів кожної окремої частинки. Більш простим та доступним методом є роздрукування знімків на аркуші паперу, та співвідношення розмірів кожної окремої частинки за допомогою лінійки до розмірів маркеру нанесеного на фото.

## **Матеріали та обладнання**

Оптичний мікроскоп, електронний мікроскоп, зразки досліджуваних матеріалів, мікроскопічні знімки, принтер, лінійка, роздрукований протокол лабораторної роботи.

## **Послідовність виконання роботи**

Готуються зразки матеріалу, наприклад осадової крейди або каоліну. З наданих зразків студенти відбирають проби 5-10 г. з яких готуються суспензії, які поміщаються на предметне скло, яке накривається покривним склом. Зразок досліджується за допомогою оптичного або електронного мікроскопу, в залежності від розміру частинок. В ході роботи студенти роблять знімки всіх вибраних для аналізу зразків. Наступним етапом виконання лабораторної роботи є аналіз отриманих знімків.

Після одержання мікрофотографій частинок, або при виконанні роботи на мікроскопі з можливістю проектувати зображення на монітор ПК і проводити вимірювання за допомогою спеціальних додатків, слід виконати наступні кроки та занести результати в таблицю 4.1 в такій послідовності:

1. Порахувати всі частинки на мікрофотографії, або на дисплеї ПК;
2. Самостійно вибрати фракції, на які доцільно розділити саме ці досліджувані полідисперсні частинки (стовпчик 1, табл. 4.1);
3. Визначити скільки частинок відноситься до кожної фракції (стовпчик 2, табл. 4.1);
4. Після підрахунків заповнити стовпчики 3, 4 і 5 таблиці 4.1;
5. Побудувати диференційну та інтегральну криві розподілу частинок за розмірами, як зображено на прикладі графіку 4.2, побудованого за табличними значеннями.

Підрахунок частинок крейди для побудови графіків

№	1	2	3	4	5
	Розміри фракцій, мкм	Кількість частинок, шт	Кількість частинок інтегральна, шт	Кількість частинок, %	Кількість частинок інтегральна, %
1	0	0	0	0	0
2	5	8	8	11	11
3	10	16	24	22	33
4	15	29	53	40	73
5	20	9	62	13	86
6	25	7	69	10	96
7	35	3	72	4	100
8	-	Сума частинок = = 72 шт.	-	Сума частинок = = 100%	-

Після заповнення табл 4.1 можна приступити до побудови графічного зображення розподілу частинок.

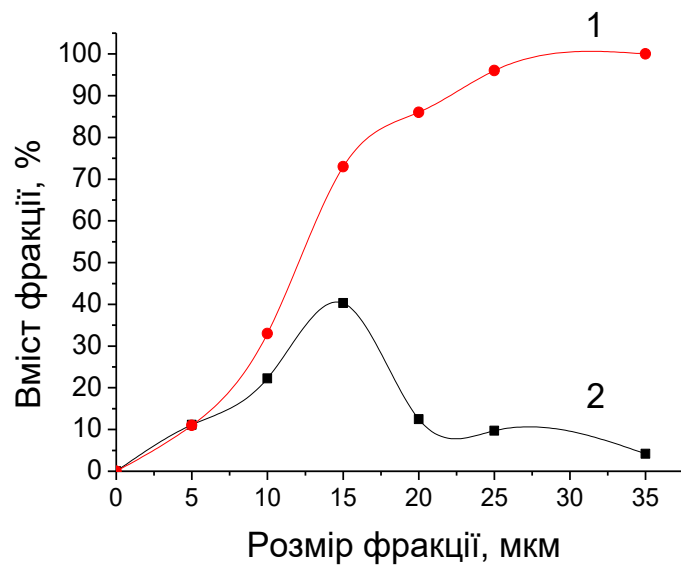


Рис. 4.2 Графічне зображення розподілу частинок за фракціями:

- 1 – інтегральна крива розподілу частинок за розміром;  
2 – диференційна крива розподілу частинок за розміром.

## Оформлення результатів роботи

Отримані за допомогою мікроскопу мікрофотографії аналізують за допомогою встановлених на комп'ютері додатків, або роздруковують на принтері та аналізують за допомогою лінійки. Дані заносять у таблицю 4.2.

Таблиця 4.2

### Підрахунок частинок для побудови графіків

№	1	2	3	4	5
	Розміри фракцій, мкм	Кількість частинок, шт	Кількість частинок інтегральна, шт	Кількість частинок, %	Кількість частинок інтегральна, %
1					
2					
3					
...					

Після аналізу мікрознімків досліджуваних матеріалів, будуються графіки інтегрального та диференційного розподілу частинок, як приклад можна користуватися рис. 4.2. В кінці протоколу необхідно зробити розгорнуті висновки, щодо отриманих навичок під час виконання лабораторної роботи.

### Контрольні запитання і завдання:

1. Назвіть основні відмінності в роботі електронного та оптичного мікроскопу.
2. Чому метали є непрозорими для променів світла у порівнянні з оксидами (кварцом, оксидом алюмінію)?
3. Перерахуйте всі методи аналізу із вам відомих, за допомогою яких можна проаналізувати дисперсний склад матеріалу?
4. Чим відрізняється інтегральна від диференційної кривої розподілу частинок за розміром?
5. Яка, на вашу думку, крива (інтегральна, диференційна) є більш зручною для швидкого аналізу фракцій досліджуваного матеріалу і чому?
6. В чому відмінність між визначеннями дисперсності та розмір матеріалу?
7. Який із відомих вам методів дослідження дисперсності частинок, на вашу думку, більш точний, а який більш швидкий і зручний?
8. Яким чином проводиться аналіз результатів оптичної мікроскопії?
9. Який фракційний розмір частинок має бути у досліджуваного матеріалу при виборі методу оптичної мікроскопії?
10. Для якого розміру частинок необхідно застосовувати електронну мікроскопію?
11. Який основний недолік, на вашу думку, методу мікроскопічного дослідження гранулометрії дисперсних частинок?
12. Від яких фізичних властивостей частинок залежить вибір типу мікроскопії: оптична або електронна?

## Лабораторна робота № 5

### ДОСЛІДЖЕННЯ КУТА ЗМОЧУВАННЯ ПОВЕРХНІ ЗА ДОПОМОГОЮ ОПТИЧНОЇ МІКРОСКОПІЇ

Мета роботи: *навчитися досліджувати кут змочування поверхні твердого тіла полярними і неполярними рідинами та робити висновки щодо типу поверхні по відношенню до змочуючої рідини*

#### Теоретичні відомості

Змочування – явище, що виникає при контакті рідини з поверхню твердого тіла. У більшості випадків рідина, яка нанесена на тверде тіло, не розтікається, а залишається у вигляді краплі, що контактує з твердою фазою під певним кутом, так званим крайовим кутом змочування. Якщо крайовий кут більше  $90^\circ$ , кажуть, що рідина не змочує тверде тіло - краплі відносно легко рухаються по поверхні і не проникають у капіляри і пори (рис. 5.1). Така поверхня називається гідрофобною. У той же час вважають, якщо рідина, повністю змочує тверде тіло - її крайовий кут дорівнює нулю (гідрофільна поверхня).

Для визначення виду твердої поверхні при взаємодії з рідиною (гідрофобна або гідрофільна) необхідно виміряти точне значення крайових кутів. Існує кілька способів вимірювання крайових кутів, але всі вони так чи інакше пов'язані з безпосереднім вимірюванням кута оптичними засобами.

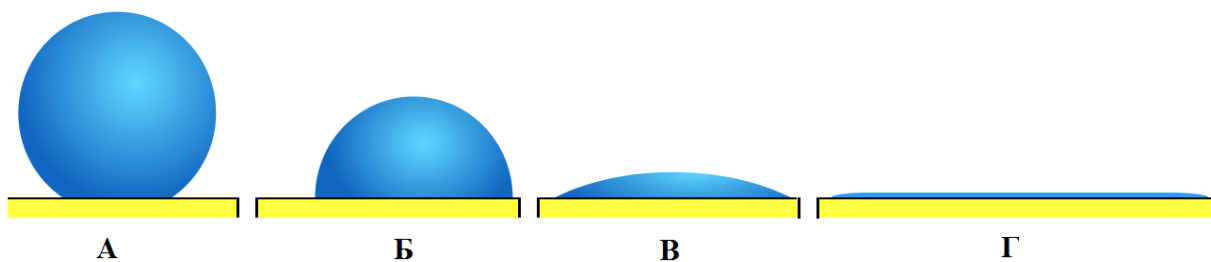


Рис. 5.1. Приклади змочування рідиною твердих поверхонь:

*A – супергідрофобна поверхня,  $\Theta > 150^\circ$ ;*

*Б* – гідрофобна поверхня,  $\Theta > 90^\circ$ ;

*В* – гідрофільна поверхня,  $\Theta < 90^\circ$ ;

*Г* – повне змочування поверхні, повне розтікання рідини  $\Theta = 0^\circ$ .

Крайовим кутом (кутом змочування) називається кут, який утворює крапля рідини на поверхні твердої речовини до даної поверхні. Розмір крайового кута між рідиною і твердою речовиною залежить від взаємодії між речовинами на контактній поверхні. Чим незначніше взаємодія, тим більше значення крайового кута. Визначивши крайовий кут можна дізнатися певні властивості поверхні, як наприклад, поверхневу енергію. Чим більше крайовий кут, тим важче змочити поверхню і тим менше сила взаємодії чужорідних речовин до поверхні. На рис. 5.2 зображено схему вимірювання кута змочування твердої поверхні рідиною.

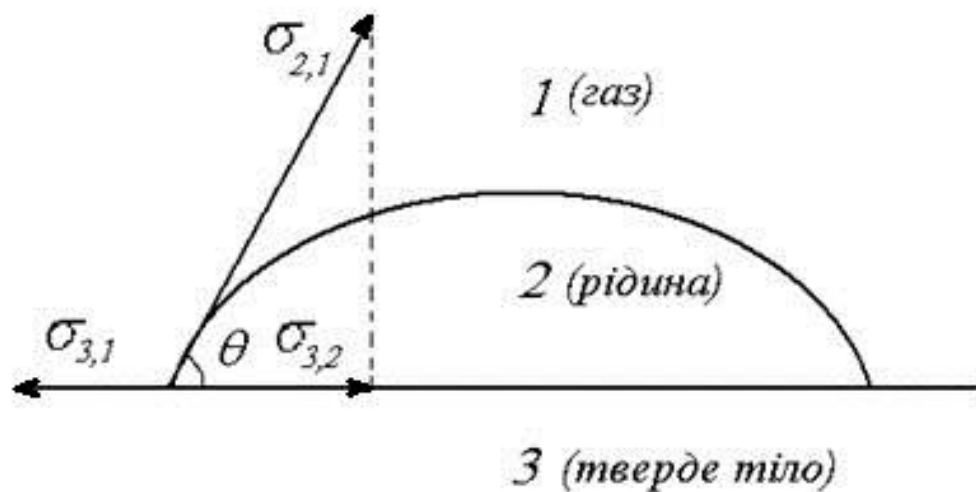


Рис. 5.2. Сили, що діють на краплю на поверхні матеріалу:

$\Theta$  – крайовий кут змочування твердого тіла рідиною;

$\sigma_{3,1}$  - сила, яка діє між твердим тілом і газом і прагне розтягнути краплю;

$\sigma_{3,2}$  – стягує краплю і діє між рідиною і твердим тілом;

$\sigma_{2,1}$  – діє між газом і рідиною.



Кут змочування поверхні є комплексним параметром та пов'язує між собою такі величини як поверхнева енергія рідини, субстрату та атмосфери і його можна описати за рівнянням Юнга:

$$\cos \theta = \frac{\sigma_{3,1} - \sigma_{3,2}}{\sigma_{2,1}}$$

де  $\sigma_{3,1}$  – міжфазний поверхневий натяг тверде тіло-повітря;  $\sigma_{2,3}$  – рідина – матеріал;  $\sigma_{2,1}$  – рідина-повітря. У випадку рівноваги цих сил:

$$\sigma_{3,1} = \sigma_{2,1} \cos \theta + \sigma_{3,2}$$

При ретельному виконанні всіх правил вимірювання кута змочування, методика дозволяє отримувати результати з високою точністю (помилка складає не більше 0,5 % від значення кута).

Безпосереднє вимірювання кута змочування можливо здійснювати шляхом проектування контурів краплі на екран, але більш зручним і практичним є використання мікроскопу з кутовимірювальним модулем.

### **Матеріали та обладнання**

Оптичний мікроскоп з електронною приставкою, для вимірювання кута змочування; зразки досліджуваних матеріалів; предметні скельця; покривні скельця; стаканчики для приготування суспензій досліджуваного матеріалу; шприць з голкою для нанесення крапель рідини на тверде тіло; полярний розчинник, неполярний розчинник; роздрукований протокол лабораторної роботи.

### **Послідовність виконання роботи**

Для набуття практичних навичок слід дослідити всі типи поверхонь по відношенню до рідини. Спочатку отримують і готують до випробувань зразки досліджуваних поверхонь. Перед початком роботи бажано пересвідчитися в

чистоті поверхні, видалити з неї залишки бруду та пилу за допомогою фільтрувального паперу. Для знежирення поверхні можна використовувати ацетон. Потім слід зачекати деякий час до повного висихання поверхні. Далі досліджувану поверхню можна розмістити на предметному столику мікроскопу.

Нанесення крапель змочуючої рідини слід проводити за допомогою шприцю з голкою. Для відтворюваності результатів дослідження бажано володіти правильною технікою нанесення крапель. Існує декілька правил, які слід застосовувати при нанесенні крапель рідини на досліджувану поверхню:

1) Проміжок часу між нанесенням краплі і вимірюванням кута змочування за допомогою мікроскопу повинен бути однаковий, через дію на краплю сили тяжіння та капілярних сил досліджуваної речовини;

2) Розміри крапель мають бути однаковими у всіх дослідах, бажано не робити краплі занадто великими, через дію сили тяжіння на краплю;

3) Краплю на поверхню бажано повільно і обережно наносити/висаджувати через голку шприця майже впритул, а не з різної висоти, відносно поверхні;

4) Дослідження одної і тієї ж краплі через деякий проміжок часу є недоречним;

5) Нанесення наступних крапель на один і той же субстрат необхідно робити на деякій відстані від нанесення попередньої краплі або після повного висихання досліджуваного матеріалу.

Для набуття і закріплення практичних навичок бажано дослідити не менше трьох матеріалів з відмінними типами змочуваності по відношенню до полярних та неполярних рідин.

## Оформлення результатів роботи

У таблицю 5.1 слід заносити всі результати, отримані під час виконання лабораторної роботи та назви досліджуваних матеріалів і розчинників, які були використані.

Таблиця 5.1

Результати дослідження кута змочування твердих поверхонь  
полярним і неполярним розчинником

Назва досліджуваного матеріалу	Кут змочування полярним розчинником		Кут змочування неполярним розчинником		Висновки
	Результат и дослідів	Середнє значення	Результат и дослідів	Середнє значення	
Досліджуваний матеріал №1					
Досліджуваний матеріал №2					
Досліджуваний матеріал №3					
...					

Після заповнення табл 5.1 даними, в кінці протоколу лабораторної роботи пишуться висновки, щодо завсвоєних навичок.

### Контрольні запитання і завдання:

1. Дайте визначення такому фізичному явищу як змочуваність.
2. Які фактори заважають безпосередньому визначенню гідрофільності матеріалів?
3. Опишіть стисло методику вимірювання кута змочування.
4. Яка точність методики вимірювання кута змочування?
5. Який матеріал буде краще змочуватися бензолом (неполярний розчинник) – парафін або скло?
6. Наведіть рівняння Юнга з розкриттям значення всіх величин, які входять в нього.
7. Як зміниться гідрофільність паперу, якщо він буде просочений олією?
8. У чому заключається явище змочування (незмочування) рідиною поверхні твердого тіла? Наведіть приклади.
9. Які типи поверхні з точки зору змочуваності рідиною ви можете навести.
10. Чому кут змочування поверхні твердих частинок у хімічній технології має важливе значення? Наведіть приклади.

## БІБЛІОГРАФІЧНИЙ СПИСОК

1. Горшков В.С. Методы физико-химического анализа вяжущих веществ / В.С. Горшков, В.В. Тимашев, В.Г. Савельев -М.: Высшая школа, 1981.– 334 с.
2. Перепелицин В.А. Основы технической минералогии и петрографии / В.А. Перепелицин – М.: Недра, 1987. – 255 с.
3. Barnes P. Structure and Performance of Cements, Second Edition / P. Barnes, J. Bensted– London – New – York: CRC Press, 2002. – 584 pp.
4. Suryanarayana C. Experimental Techniques in Materials and Mechanics / C. Suryanarayana – London – New – York: CRC Press, 2011. - 468 pp.
5. Горшков В.С. Термография строительных материалов / В.С. Горшков – М.: Стройиздат, 1968. – 201 с.
6. Круглицкий Н.Н. Методы физико-химического анализа промывочных жидкостей / Н.Н. Круглицкий, Э.Г. Агабальянц – К.: Техніка, 1972. – 160 с.
7. Speyer R.F. Thermal analysis of materials / R.F. Speyer - Marcel Dekker Inc., 1994. – 285 p.
8. Brown M.E. Introduction to Thermal Analysis. Techniques and Applications / M.E Brown – 2nd ed. — Kluwer, 2001. — 310 p.
9. Ramachandran V.S. Handbook of Thermal Analysis of Construction Materials / V.S. Ramachandran – Ottawa - Ontario: William Andrew, 2002. – 702 p.
10. Рамачандран В.С. Применение дифференциально-термического анализа в химии цемента / В.С. Рамачандран– М.: Стройиздат, 1977. – 407с.
11. Gabbott P. Principles and Applications of Thermal Analysis / P. Gabbott - Singapore: Wiley-Blackwell, 2008. - 480 p.
12. Tiwari A. Reactions and Mechanisms in Thermal Analysis of Advanced Materials (Materials Degradation and Failure) / A. Tiwari, B. Raj - John Wiley & Sons, Inc. Hoboken, New Jersey, Scrivener, 2015. — 616 p.
13. Михеев В.И. Рентгенометрический определитель минералов / В.И. Михеев – М.: -Госгеолтехиздат, 1957. – 868 с.

14. Миркин Л.И. Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов / Л.И. Миркин – М.: Гос. изд-во физ.-мат. лит – ры. 1961. - 862 с.
15. Руководство по рентгеновскому исследованию минералов – Л.: Недра, 1975. – 399 с.
16. Brindley G. W. Crystal Structures of Clay Minerals and their X-Ray Identification / G. W. Brindley, G. Brown - Mineralogical Society of Great Britain and Ireland, 1980. – 518 pp.
17. Васильев Е.К. Качественный рентгенофазовый анализ / Е.К. Васильев, М.М. Нахмансон - Новосибирск.: Наука, 1986. – 196 с.
18. Moore Duane M. X-Ray Diffraction and the Identification and Analysis of Clay Minerals 2nd Edition / Duane M. Moore, Robert C. Reynolds. - New York: Oxford University Press, 1997. - 400 pp.
19. Пущаровский Д.Ю. Рентгенография минералов / Д.Ю. Пущаровский – М: ЗАО "Геоинформмарк", 2000. - 288 с.
20. X-Ray Imaging: Fundamentals, Industrial Techniques and Applications / Harry E. Martz, Clint M. Logan, Daniel J. Schneberk, Peter J. Shull - CRC Press, 2016. - 439 pp.
21. Julian P. Heath. Dictionary of Microscopy / Julian P. Heath – Chichester, UK.: John Wiley & Sons, Ltd, 2005. - 358 pp.
22. William J. Croft. Under the Microscope; a Brief History of Microscopy / William J. Croft. – World Scientific, 2006. - 138 pp.
23. Кларк Э.Р. Микроскопические методы исследования материалов / Э.Р.Кларк, К.Н.Эберхард – М.: «Техносфера», 2007. - 376 с.
24. Murphy Doulgas B. Fundamentals of Light Microscopy and Electronic Imaging / Doulgas B. Murphy– Wiley: 2002. - 378 pp.
25. Власов А.И. Методы микроскопии: Учебное пособие / А.И. Власов, К.А. Елсуков, Ю.В. Панфилов - М.: Изд-во МГТУ им.Н.Э.Баумана, 2011. - 280 с.

26. Шиммель Г. Методика электронной микроскопии / Г. Шиммель – М.: Мир, 1972. – 132 с.
27. Goodhew J. Peter. Electron Microscopy and Analysis, 3rd Edition / Peter J. Goodhew, John Humphreys, Richard Beanland. – London – New – York: CRC Press: 2000. - 272 pp.
28. Власов А.И. Электронная микроскопия: Учебное пособие / А.И. Власов, К.А. Елсуков, И.А. Косолапов - М.: Изд-во МГТУ им.Н.Э.Баумана, 2011. - 168 с.
29. Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis, 3rd Edition / Joseph I. Goldstein, Dale E. Newbury, Patrick Echlin, David C. Joy. – Springer US: 2005. - 820 pp.
30. Растровая электронная микроскопия для нанотехнологий. Методы и применение / под ред. У. Жу, Ж. Л. Уанга ; пер. с англ. — 2-е изд. — М. : БИНОМ. Лаборатория знаний, 2014. — 600 с.
31. Звягин Б.Б. Электроннография и структурная кристаллография глинистых минералов / Б.Б. Звягин– М.: Наука, 1964. –282 с.
32. Калинин С.К. Спектральный анализ минерального сырья / С.К. Калинин, Э.С. Файн– Алма-Ата: Изд-во АН КазССР, 1962. –105 с.
33. Плюснина И.И. Инфракрасные спектры силикатов / И.И. Плюснина – М.: Изд.МГУ,1967. – 189с.
34. Stuart Barbara H. Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications / Barbara H. Stuart – Wiley, 2004. – 244 pp.
35. Раушер К. Основы спектрального анализа / К. Раушер, Ф. Йанссен, Р. Минихольд - М.: Горячая линия-Телеком, 2006 р. – 224 с.
36. Сидорчук М. В. Спектральный анализ / М. В. Сидорчук– Луцьк: ПВД "Твердиня", 2012. – 128 с.
37. Крук Б.И. Основы спектрального анализа. Учебное пособие для вузов / Б.И. Крук, О.Б. Журавлева – М.: Горячая линия-Телеком, 2013.–148 с.

38. Методичні вказівки до лабораторних занять по курсу „Основы научных исследований” . – К.: КПІ, 1988. – 62с.

39. Лабораторные методы исследования минералов: учебное пособие / Абакумова Н.Б., Богданова Г.Н., Глазов А.И., Романов В.А., Руденко С.А., Сальдау Э.П., Эшкин В.Ю. – Л.: ЛГИ им. Г.В.Плеханова, 1988. – 111 с.

40. ДСТУ Б А.1.1-10-94. Метод мікроскопічного кількісного аналізу структури матеріалів. Терміни та визначення. – Введ. 01.10.94. – К.: Держкоммістобудування України, 1994. – 36 с.

41. ДСТУ Б А.1.1-9-94. Метод електронної мікроскопії матеріалів. Терміни та визначення. – Введ. 01.10.94. – К.: Держкоммістобудування України, 1994. – 29 с.

42. ДСТУ Б А.1.1-8-94. Метод рентгеноструктурного аналізу матеріалів. Апаратне оформлення. Терміни та визначення. – Введ. 01.10.94. – К.: Держкоммістобудування України, 1994. – 33 с.

43. ДСТУ Б А.1.1-8-94. Метод термічного аналізу матеріалів. Терміни та визначення. – Введ. 01.10.94. – К.: Держкоммістобудування України, 1994. – 36 с.



## Додаток А

Таблиця А.1

Термічні ефекти силікатних матеріалів

Назва і формула мінералу	Температура ефекту, °С	Природа ефекту
1	2	3
Кальцит $\text{CaCO}_3$	(-)860-1100	Дисоціація (44% $\text{CO}_2$ )
Арагоніт $\text{CaCO}_3$	(-)390-447	Поліморфне перетворення в кальцит
	(-)860-1100	Дисоціація (44% $\text{CO}_2$ )
Магнезит $\text{MgCO}_3$	(-)540-710	Дисоціація (52,2% $\text{CO}_2$ )
Гідрокарбонат магнію $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	(-)170-210	Дегідратація (втрата 2 молей $\text{H}_2\text{O}$ )
	(-)400-450	Дегідратація (втрата 1 молю $\text{H}_2\text{O}$ )
	(-)500-530	Дисоціація $\text{MgCO}_3$
	(+)530-600	Кристалізація аморфного $\text{MgO}$
Доломіт $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$	(-)600-790	Розклад доломіту на $\text{CaCO}_3$ і $\text{MgCO}_3$ і дисоціація $\text{MgCO}_3$ (23,9% $\text{CO}_2$ )
	(-)830-940	Дисоціація $\text{CaCO}_3$
Сидерит $\text{FeCO}_3$	(-)350-585	Диссоціація (38% $\text{CO}_2$ )
	(+)600	Окислення $\text{FeO}$ до $\text{Fe}_2\text{O}_3$
	(+)830	Окислення $\text{FeO}$ до $\text{Fe}_2\text{O}_3$
Стронціаніт $\text{SrCO}_3$	(-)930-1200	Дисоціація $\text{SrCO}_3$
Вітерит $\text{BaCO}_3$	(-)835	Поліморфізм $\text{BaCO}_3$
	(-) 970-980	Поліморфізм $\text{BaCO}_3$
	(-)1200	Дисоціація $\text{BaCO}_3$

(продовження таблиці А.1)

Назва і формула мінералу	t ефекту, °С	Природа ефекту
Родохрозит $MnCO_3$	(-)100-350	Втрата адсорбційної води
	(-)425-650	Дисоціація $MnCO_3$ (38,4% $CO_2$ )
	(+)730-800	Окислення $MnO$ и $Mn_3O_4$
	(-)900-1000	Разклад $Mn_2O_3$ з утворенням $Mn_3O_4$
	(-)1100-1200	Інверсійне перетворення $Mn_3O_4$ із тетрагональної в кубічну форму
Смітсоніт $ZnCO_3$	(-)425-550	Дисоціація $ZnCO_3$
Брусит $Mg(OH)_2$	(-)400-550	Дегідратація (31% $H_2O$ )
Гідроксид кальцію (портландит) $Ca(OH)_2$	(-)530-585	Дегідратація
Залізистий магнезит $(Mg, Fe)CO_2$	(-)500-590	Дисоціація
	(+)755	Окислення $FeO$ до $Fe_2O_3$
Гідромагнезит $3MnCO_3 \cdot Mg(OH)_2 \cdot 3H_2O$	(-)275-375	Дегідратація $Mg(OH)_2$
	(+)510	Перетворення аморфного $MgO$ в кристалічний периклаз
	(-)485-610	Дисоціація $MgCO_3$
Діаспор $\beta-AlO(OH)$	(-)505-580	Дегідратація
	(+)850-950	$\gamma-Al_2O_3 \rightarrow \alpha-Al_2O_3$
Беміт $\alpha-AlO(OH)$	(-)460-580	Дегідратація
	(+)850-950	$\gamma-Al_2O_3 \rightarrow \alpha-Al_2O_3$
Гіббсит $\alpha-Al(OH)_3$	(-)250-300	Утворення беміту
	(-)500-550	Дегідратація беміту
	(+)800	$\gamma-Al_2O_3 \rightarrow \alpha-Al_2O_3$

(продовження таблиці А.1)

Назва і формула мінералу	t ефекту, °С	Природа ефекту
Байерит $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , гідраргіліт	(-)250-300	Часткова дегідратація
	(-)310-315	Перехід в беміт
	(-)500-550	Розклад беміту
	(+)800	Перехід $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$
Гетит $\text{FeO}(\text{OH})$	(-)300-420	Дегідратація (10% $\text{H}_2\text{O}$ )
	(-)680	$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$
Лимоніт $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , або $\beta\text{-FeO}(\text{OH})$	(-)120-140	Втрата гігроскопічної води
	(-)250	Дегідратація
	(-)300	Дегідратація
	(+)450	Перехід $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$
Гелеподібні оксиди заліза $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	(-)250-300	Дегідратація
	(+)350-400	Окиснення
В'юстит $\text{FeO}$	(+)294-300	Окиснення $\text{FeO}$ до $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$
Гематит $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	(-)678	Перехід в $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$
Маггеміт $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$	(+)450-500	Перехід $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$
Магнетит $\text{Fe}_3\text{O}_4$	(+)250-400	Перехід $\text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$
	(+)590-1000	Перехід $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$
Гидрогематит $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	(-)120-140	Дегідратація
	(-)340	Дегідратація
Діоксид кремнію $\text{SiO}_2$	(-)573	Претворення кварцу $\alpha \leftrightarrow \beta$
Двуводний гіпс $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	(-)100-120	Втрата адсорбційної води
	(-)180	Дегідратація до $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$
	(-)220	Втрата 0,5 $\text{H}_2\text{O}$
	(+)380-420	Інверсія $\text{CaSO}_4$
	(-)1180-1200	Поліморфне перетворення
Ангідрит $\text{CaSO}_4$	(-)1190	Поліморфне претворення
Гіпс напівводний $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ ( $\alpha$ - модифікація)	(-)160	Дегідратація домішкової вологи
	(-)240	Втрата 0,5 $\text{H}_2\text{O}$
	(+)380-420	Інверсія ангідриту
	(-)1180-1200	Поліморфне перетворення

(продовження таблиці А.1)

Назва і формула мінералу	t ефекту, °С	Природа ефекту
Гіпс напівводний $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ ( $\beta$ - модифікація)	(-)120	Дегідратація домішкової вологи
	(-)180	Дегідратація домішкової вологи
	(-)240	Втрата $0,5 \text{H}_2\text{O}$
	(+)410	Інверсія ангідриту
	(-)1180-1200	Поліморфне перетворення
Естрих гіпс $\text{CaSO}_4 \cdot n\text{CaO}$		Не має ефектів
Епсоміт $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	(-)55-58	Інконгруентне плавлення
	(-)85-90	Інконгруентне плавлення
	(-)105-110	Викіпання розчину
	(-)125-150	Дегідратація
	(-)185-195	Дегідратація до одноводної солі
	(-)320-370	Повна дегідратація
Барит $\text{BaSO}_4$	(-)1150	Зворотнє поліморфне перетворення
Целестин $\text{SrSO}_4$	(-)11450	Зворотнє поліморфне перетворення
Тенардит $\text{NaSO}_4$	(-)240	Поліморфне перетворення
	(-)884	Плавлення
Арканіт $\text{K}_2\text{SO}_4$	(-)583	Поліморфне перетворення
Глазерит $\text{NaSO}_4 \cdot 3\text{K}_2\text{SO}_4$	(-)437	Поліморфне перетворення
	(-)940	Плавлення
Каолініт $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	(-)480-610	Дегідратація
	(+)925-1050	Кристалізація аморфних продуктів, утворення мулліту

(продовження таблиці А.1)

Назва і формула мінералу	t ефекту, °С	Природа ефекту
Алофан $m\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{SiO}_2 \cdot p\text{H}_2\text{O}$	(-)110-150	Дегідратація
	(-)920-1000	Перекристалізація аморфної фази
Галлуазит $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	(-)50-140	Адсорбційна вода
	(-)405-555	Дегідратація
	(+)925-1060	Кристалізація аморфних продуктів
Монтморилоніт $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	(-)50-175	Адсорбційна вода
	(-)200-235	Пакетна вода
	(-)500-760	Дегідратація
	(-)800-900	Руйнування решітки
	(+)900-1000	Кристалізація аморфної фази
Мусковіт $\text{K}_2\text{O} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	(-)125	Адсорбційна вода
	(-)750-850	Дегідратація
	(-)1020-1090	Руйнування решітки
Біотит $\text{K}_2\text{O} \cdot 6(\text{Mg}, \text{Fe})\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	(-)1100-1200	Руйнування решітки
	(+)1200	Кристалізація
Гідробіотит $\text{K}_2\text{O} \cdot 6(\text{Mg}, \text{Fe})\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	(-)160-180	Дегідратація
	(-)220-250	Дегідратація
	(-)800-1000	Руйнування решітки
Вермікулит, група гідрослюд	(-)80-170	Адсорбційна вода
	(-)225-265	Адсорбційна вода
	(-)815-850	Конституційна вода
	(+)865	Кристалізація
Глауконіт, група гідрослюд	(-)40-170	Адсорбційна вода
	(+)400-440	Окиснення FeO до Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
	(-)440-510	Конституційна вода

(продовження таблиці А.1)

Назва і формула мінералу	t ефекту, °С	Природа ефекту
Літ, група гідрослюд	(-)100-170	Адсорбційна вода
	(-)500-650	Дегідратація
	(-)840-900	Руйнування решітки
	(+)900-980	Кристалізація шпанелі, периклазу
Боксит, група гідрослюд	(-)285-310	Дегідратація гідраргіліту
Змійовик 3MgO·2SiO <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O (серпентин)	(-)100-170	Дегідратація
	(-)650-800	Дегідратація
	(+)800-900	Кристалізація
Хризотиласбест Mg <sub>6</sub> [Si <sub>4</sub> O <sub>11</sub> ](OH) <sub>6</sub> ·H <sub>2</sub> O	(-)до 100	Втрата адсорбційної води
	(-)100-150	Видалення конституційної води
	(-)700-800	Видалення конституційної води
	(+)800-900	Кристалізація нової фази
Тальк 3MgO·4SiO <sub>2</sub> ·H <sub>2</sub> O	(-)800-950	Дегідратація
Двухкальцієвий силікат β -2CaO·SiO <sub>2</sub>	(-)700-720	Перехід β - C <sub>2</sub> S → α' <sub>L</sub> - C <sub>2</sub> S
	(-)1160	Перехід α' <sub>L</sub> - C <sub>2</sub> S → α' <sub>H</sub> - C <sub>2</sub> S
Трьохкальцієвий силікат 3CaO·SiO <sub>2</sub>	(-)600-620	Перетворення
	(-)920-925	Поліморфне перетворення
	(-)970-980	Поліморфне перетворення
	(-)990-1000	Поліморфне перетворення
Аліт 54CaO·16SiO <sub>2</sub> ·Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·MgO	(-)920-925	Поліморфне перетворення
	(-)980-990	Поліморфне перетворення
Ксонотліт 6CaO·6SiO <sub>2</sub> ·H <sub>2</sub> O	(-)775-880	Дегідратація до волостаніту

(продовження таблиці А.1)

Назва і формула мінералу	t ефекту, °С	Природа ефекту
Гіроліт $2\text{CaO}\cdot 3\text{SiO}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$	(-)140-150	Дегідратація
	(-)700-800	Дегідратація і утворення воластоніту
	(+)820	Кристалізація $\alpha$ -CS
Тоберморит $4\text{CaO}\cdot 5\text{SiO}_2\cdot 5\text{H}_2\text{O}$	(-)230-280	Дегідратація
	(+)800-850	Кристалізація
Гідросилікат кальцію $\text{CaO}\cdot \text{SiO}_2\cdot \text{H}_2\text{O}$ (CSH-B)	(+)800-860	Кристалізація воластоніту
Гідросилікат кальцію $\text{CaO}\cdot \text{SiO}_2\cdot \text{H}_2\text{O}$ (CSH-A)		Немає виразних ефектів
Гідросилікат кальцію $2\text{CaO}\cdot \text{SiO}_2\cdot \text{H}_2\text{O}$ ( $\text{C}_2\text{SH-A}$ )	(-)400-440	Дегідратація
	(-)450-540	Дегідратація
Гідросилікат кальцію (гіллебрандит) $\text{CaO}\cdot \text{SiO}_2\cdot \text{H}_2\text{O}$ ( $\text{C}_2\text{SH-B}$ )	(-)500-630	Дегідратація
Гідросилікат кальцію $2\text{CaO}\cdot \text{SiO}_2\cdot \text{H}_2\text{O}$ ( $\text{C}_2\text{SH-C}$ )	(-)720-800	Дегідратація
Гідросилікат кальцію $2\text{CaO}\cdot \text{SiO}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ( $\text{C}_2\text{SH}_2$ )	(-)110-150	Дегідратація
	(-)480-520	Дегідратація
Гідросилікат кальцію $3\text{CaO}\cdot \text{SiO}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ( $\text{C}_3\text{SH}_2$ )	(-)500-600	Втрата 1 молекули води
	(-)700-800	Полная дегідратація
Гідроалюмінат кальцію $\text{CaO}\cdot \text{Al}_2\text{O}_3\cdot 10\text{H}_2\text{O}$	(-)155	Ступенева дегідратація
	(-)285	Ступенева дегідратація
	(+)545	Кристалізація безводних фаз СА
	(+)930	Кристалізація безводних фаз СА
Гідроалюмінат кальцію $2\text{CaO}\cdot \text{Al}_2\text{O}_3\cdot 8\text{H}_2\text{O}$	(-)70-100	Втрата гігроскопічної води
	(-)150-200	Ступенева дегідратація
	(-)250-320	Ступенева дегідратація

(продовження таблиці А.1)

Назва і формула мінералу	t ефекту, °C	Природа ефекту
Гідроалюмінат кальцію $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	(-)330-340	Втрата 4,5 молей $\text{H}_2\text{O}$
	(-)500-550	Втрата 1,5 моль $\text{H}_2\text{O}$ і дегідратація $\text{Ca}(\text{OH})_2$
Гідроалюмінат кальцію $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$	(-)140-170	Ступенева дегідратація
	(-)180-220	
	(-)300	
Гідросульфоалюмінат кальцію (високосульфатна форма) $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 31\text{H}_2\text{O}$	(-)100-200	Втрата більшої кількості води
	(-)250-300	Повна дегідратація
Карбоалюмінат кальцію $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaCO}_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	(-)180	Ступенева дегідратація
	(-)230	Ступенева дегідратація
Гідроалюмінат кальцію $4\text{CaO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	(-)700-800	Повна дегідратація
Гідросиликат натрію (рідке скло) $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	(-)63	Інконгруентне плавлення
	(-)95	Ступенева дегідратація
	(-)170	Ступенева дегідратація
	(-)1083	Плавлення безводної соли
Гідросульфоалюмінат кальцію (низькосульфатна форма) $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	(-)100-170	Часткова дегідратація
	(-)190-250	Втрата більшої кількості води
	(-)300-320	Дегідратація
	(-)500	Дегідратація
	(+)800	Кристалізація аморфної безводної фази



Таблиця А.2

Залежність міжплощинних відстаней  $d$  (нм) від кутів відображення  $\Theta$ 

$\Theta$	$d_{\text{нм}}$	$\Theta$	$d_{\text{нм}}$	$\Theta$	$d_{\text{нм}}$	$\Theta$	$d_{\text{нм}}$	$\Theta$	$d_{\text{нм}}$	$\Theta$	$d_{\text{нм}}$
5,0	0,8845	6,0	0,7375	7,0	0,63255	8,0	0,55391	9,0	0,49279	10,0	0,44394
5,1	0,8672	6,1	0,7254	7,1	0,62369	8,1	0,54711	9,1	0,48742	10,1	0,43959
5,2	0,8506	6,2	0,7138	7,2	0,61507	8,2	0,54049	9,2	0,48216	10,2	0,43532
5,3	0,8346	6,3	0,7025	7,3	0,60669	8,3	0,53402	9,3	0,47702	10,3	0,43114
5,4	0,8192	6,4	0,6916	7,4	0,59854	8,4	0,52771	9,4	0,47199	10,4	0,42704
5,5	0,8043	6,5	0,6810	7,5	0,59060	8,5	0,52154	9,5	0,46706	10,5	0,42302
5,6	0,7900	6,6	0,6707	7,6	0,58288	8,6	0,51552	9,6	0,46225	10,6	0,41907
5,7	0,7762	6,7	0,6607	7,7	0,57535	8,7	0,50964	9,7	0,45753	10,7	0,41520
5,8	0,7628	6,8	0,6511	7,8	0,56802	8,8	0,50390	9,8	0,45291	10,8	0,41140
5,9	0,7499	6,9	0,6417	7,9	0,56087	8,9	0,49828	9,9	0,44838	10,9	0,40767
11,0	0,40401	12,0	0,37078	13,0	0,34269	14,0	0,31865	15,0	0,29785	16,0	0,27968
11,1	0,40042	12,1	0,36776	13,1	0,34012	14,1	0,31644	15,1	0,29592	16,1	0,27798
11,2	0,39689	12,2	0,36479	13,2	0,33759	14,2	0,31425	15,2	0,29402	16,2	0,27631
11,3	0,39342	12,3	0,36187	13,3	0,33510	14,3	0,31210	15,3	0,29214	16,3	0,27466
11,4	0,39001	12,4	0,35900	13,4	0,33264	14,4	0,30998	15,4	0,29029	16,4	0,27303
11,5	0,38667	12,5	0,35617	13,5	0,33022	14,5	0,30789	15,5	0,28847	16,5	0,27143
11,6	0,38338	12,6	0,35339	13,6	0,32784	14,6	0,30582	15,6	0,28666	16,6	0,26984
11,7	0,38015	12,7	0,35065	13,7	0,32549	14,7	0,30379	15,7	0,28488	16,7	0,26827
11,8	0,37697	12,8	0,34796	13,8	0,32318	14,8	0,30178	15,8	0,28312	16,8	0,26671
11,9	0,37385	12,9	0,34530	13,9	0,32090	14,9	0,29980	15,9	0,28139	16,9	0,26518
17,0	0,26367	18,0	0,24947	19,0	0,23678	20,0	0,22539	21,0	0,21511	22,0	0,205787
17,1	0,26217	18,1	0,24813	19,1	0,23559	20,1	0,22432	21,1	0,21414	22,1	0,204902
17,2	0,26069	18,2	0,24682	19,2	0,23441	20,2	0,22323	21,2	0,21317	22,2	0,204023
17,3	0,25923	18,3	0,24551	19,3	0,23324	20,3	0,22220	21,3	0,21222	22,3	0,203157
17,4	0,25779	18,4	0,24422	19,4	0,23208	20,4	0,22116	21,4	0,21127	22,4	0,202296
17,5	0,25636	18,5	0,24295	19,5	0,23094	20,5	0,22012	21,5	0,21034	22,5	0,201443
17,6	0,25495	18,6	0,24169	19,6	0,22981	20,6	0,21910	21,6	0,20941	22,6	0,200598
17,7	0,25355	18,7	0,24044	19,7	0,22869	20,7	0,21809	21,7	0,20849	22,7	0,199761
17,8	0,25218	18,8	0,23921	19,8	0,22758	20,8	0,21709	21,8	0,20758	22,8	0,198931
17,9	0,25081	18,9	0,23799	19,9	0,22648	20,9	0,21609	21,9	0,20668	22,9	0,198109

(продовження таблиці А.2)

Θ	d,мм	Θ	d,мм	Θ	d,мм	Θ	d,мм	Θ	d,мм	Θ	d,мм
23,0	0,197294	24,0	0,189531	25,0	0,182408	26,0	0,175853	27,0	0,169803	28,0	0,164204
23,1	0,196487	24,1	0,188791	25,1	0,181728	26,1	0,175226	27,1	0,169224	28,1	0,163667
23,2	0,195686	24,2	0,188057	25,2	0,181054	26,2	0,174605	27,2	0,168649	28,2	0,163134
23,3	0,194893	24,3	0,187330	25,3	0,180385	26,3	0,173988	27,3	0,168078	28,3	0,162605
23,4	0,194107	24,4	0,186609	25,4	0,179722	26,4	0,173376	27,4	0,167512	28,4	0,162080
23,5	0,193327	24,5	0,185894	25,5	0,179064	26,5	0,172769	28,5	0,166950	28,5	0,161558
23,6	0,192554	24,6	0,185185	25,6	0,178411	26,6	0,172166	28,6	0,166393	28,6	0,161041
23,7	0,191789	24,7	0,184482	25,7	0,177764	26,7	0,171569	28,7	0,165839	28,7	0,160527
23,8	0,191029	24,8	0,183785	25,8	0,177122	26,8	0,170975	28,8	0,165290	28,8	0,160017
23,9	0,190277	24,9	0,183094	25,9	0,176485	26,9	0,170387	28,9	0,164745	28,9	0,159511
29,0	0,159009	30,0	0,154178	31,0	0,149676	32,0	0,145473	33,0	0,141541	34,0	0,137858
29,1	0,158510	30,1	0,153714	31,1	0,149243	32,1	0,145068	33,1	0,141162	34,1	0,137502
29,2	0,158015	30,2	0,153252	31,2	0,148813	32,2	0,144666	33,2	0,140786	34,2	0,137149
29,3	0,157523	30,3	0,152794	31,3	0,148385	32,3	0,144266	33,3	0,140411	34,3	0,136798
29,4	0,157035	30,4	0,152340	31,4	0,147961	32,4	0,143869	33,4	0,140039	34,4	0,136449
29,5	0,156550	30,5	0,151888	31,5	0,147539	32,5	0,143475	33,5	0,139670	34,5	0,133102
29,6	0,156069	30,6	0,151440	31,6	0,147120	32,6	0,143083	33,6	0,139303	34,6	0,135757
29,7	0,155591	30,7	0,150994	31,7	0,146704	32,7	0,142694	33,7	0,138938	34,7	0,135415
29,8	0,155117	30,8	0,150552	31,8	0,146291	32,8	0,142307	33,8	0,138576	34,8	0,135075
29,9	0,154646	30,9	0,150113	31,9	0,145881	32,9	0,141923	33,9	0,138215	34,9	0,134737
35,0	0,134401	36,0	0,131152	37,0	0,128094	38,0	0,125213	39,0	0,122496	40,0	0,119929
35,1	0,134067	36,1	0,130838	37,1	0,127798	38,1	0,124934	39,1	0,122232	40,1	0,119680
35,2	0,133735	36,2	0,130525	37,2	0,127504	38,2	0,124657	39,2	0,121971	40,2	0,119433
35,3	0,133405	36,3	0,130215	37,3	0,127212	38,3	0,124381	39,3	0,121710	40,3	0,119187
35,4	0,133077	36,4	0,129907	37,4	0,126921	38,4	0,124107	39,4	0,121452	40,4	0,118942
35,5	0,132751	36,5	0,129600	37,5	0,126633	38,5	0,123835	39,5	0,121194	40,5	0,118699
35,6	0,132427	36,6	0,129295	37,6	0,126345	38,6	0,123564	39,6	0,120938	40,6	0,118457
35,7	0,132105	36,7	0,128992	37,7	0,126060	38,7	0,123295	39,7	0,120684	40,7	0,118217
35,8	0,131786	36,8	0,128691	37,8	0,125776	38,8	0,123027	39,8	0,120431	40,8	0,117978
35,9	0,131468	36,9	0,128392	37,9	0,125494	38,9	0,122760	39,9	0,120179	40,9	0,117740

Міжплощинні відстані та інтенсивності піків\* для силікатних матеріалів

d,нм	I	d,нм	I	d,нм	I	d,нм	I	d,нм	I
<b><math>\alpha</math>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>		0,1079	2	0,0630	2	0,285	8	0,1420	4
0,3435	3	0,1043	3	0,0616	2	0,246	2	0,1395	4
0,2543	6	0,0995	5	0,0600	1	0,232	6	0,1360	1
0,2374	4	0,0993	2	0,0578	1	0,226	1	0,318	5
0,2081	9	0,0904	4	0,0564	1	0,220	6	0,1296	3
0,1738	5	0,0854	3	<b><math>\gamma</math>- Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>		0,208	3	0,1275	5
0,1599	10	0,0843	2	0,2720	3	0,199	3	0,1215	3
0,1513	5	0,0828	3	0,2595	2	0,193	2	0,1197	1
0,1401	6	0,0806	2	0,2445	4	0,186	7	0,1163	5
0,1374	7	0,0796	3	0,2290	3	0,174	6	0,1003	6
0,1238	4	0,0761	2	0,1988	5	0,164	8	<b>CaSO<sub>4</sub>·0,5H<sub>2</sub>O</b>	
0,1190	2	0,0719	2	0,1389	10	0,159	2	0,345	с.
0,1146	3	0,0686	2	<b>CaSO<sub>4</sub></b>		0,156	3	0,233	сл.
0,1125	2	0,0662	2	0,389	1	0,152	4	0,212	с.
0,1098	2	0,0637	2	0,349	10	0,1487	4	0,189	сер.

\* інтенсивності піків всіх наведених матеріалів зазначені за трьома різними шкалами:

- 1) 100%-ою шкалою;
- 2) від 1 до 10 балів;
- 3) п'ятибальною шкалою інтенсивностей:

- д.с. - дуже сильна;
- с. - сильна;
- сер. - середня;
- сл. - слабка;
- д.сл. – дуже слабка.

(продовження таблиці А.3)

d,нм	I	d,нм	I	d,нм	I	d,нм	I	d,нм	I
0,184	д.с.	0,311	25	0,380	3	0,420	48	0,1774	7
0,172	сл.	0,263	100	0,363	2	0,404	32	0,1728	7
0,169	с.	0,193	50	0,337	2	0,356	100	0,1686	3
0,165	сер.	0,179	40	0,320	0	0,256	48	0,1595	6
0,147	сл.	0,169	30	0,315	2	0,250	48	0,1568	6
0,129	сер.	0,155	2	0,2948	4	0,234	80	0,1534	6
0,126	сер.	0,1485	20	0,2832	4	0,199	33	0,1493	6
<b>CaSO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O</b>		0,1450	20	0,2648	2	<b>Ортоклаз</b> <b>K<sub>2</sub>O·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·6SiO<sub>2</sub></b>		0,1454	8
0,756	д.с.	0,1315	16	0,2509	6			0,1423	6
0,427	с.	0,1145	15	0,2135	6			0,1373	7
0,379	сер.	0,1063	10	0,2097	3	0,644	6	<b>Мікроклін</b>	
0,3059	с.	<b>Рутил</b>		0,2021	3	0,586	2	0,599	сл.
0,2867	сер.	0,324	д.с.	0,1926	3	0,425	3	0,417	сер.
0,2786	сл.	0,249	сл.	0,1877	2	0,402	9	0,377	сер.
0,2679	сер.	0,229	сл.	0,1836	5	0,380	8	0,364	сер.
0,2591	сл.	0,219	с.	0,1797	4	0,3493	2	0,345	сер.
0,2495	сл.	0,205	сл.	0,1762	5	0,3331	7	0,322	д.с.
0,2450	сл.	0,169	д.с.	0,1714	2	0,3183	10	0,302	сер.
0,2400	сл.	0,162	сл.	0,1626	3	0,2995	7	0,292	сер.
0,2216	сл.	0,148	сл.	0,1532	2	0,2929	7	0,288	сер.
0,2080	сер.	0,144	сл.	0,1480	4	0,2831	6	0,276	сл.
0,2073	сл.	<b>Анаказ</b>		0,1451	3	0,2645	6	0,266	сер.
0,1990	сл.	0,352	д.с.	0,1410	2	0,2534	7	0,244	сл.
0,1898	сер.	0,237	сер.	0,1385	4	0,2470	6	0,232	сл.
0,1879	сер.	0,188	с.	0,1360	3	0,2390	6	0,216	с.
0,1864	сл.	0,170	сер.	0,1342	3	0,2286	7	0,200	с.
0,1796	сл.	0,166	сер.	0,1211	3	0,2130	4	0,192	сер.
0,1778	сер.	0,148	сер.	0,1166	4	0,2097	7	0,185	сер.
0,1664	сл.	0,136	сер.	<b>Каолініт</b>		0,1991	6	0,180	с.
0,1621	сл.	<b>Анортит (Са- польвий шпат)</b>		0,720	80	0,1908	6	0,173	сер.
<b>Ca(OH)<sub>2</sub></b>				0,445	80	0,1857	6	0,152	с.
0,493	50	0,408	3	0,430	64	0,1820	7	0,148	сл.

(продовження таблиці А.3)

d,нм	I	d,нм	I	d,нм	I	d,нм	I	d,нм	I
0,146	с.	0,129	сер.	0,1297	8	0,2909	8	0,1308	2
0,142	сер.	0,127	с.	0,1272	4	0,2615	8	0,1258	3
0,136	сл.	0,123	д.с.	0,1246	8	0,2515	8	0,1224	2
0,132	сл.	0,118	с.	0,1221	4	0,2425	8	0,1188	1
0,129	сер.	<b>Мусковіт</b>		0,1206	2	0,2170	10	0,1161	1
0,127	сл.	1,003	10	0,1193	2	0,2006	10	0,1141	2
0,119	сер.	0,502	5	0,1159	3	0,1910	2	0,1101	3
<b>Альбіт природній</b>		0,452	7	0,1130	2	0,1741	2	0,1054	3
		0,389	3	0,1115	6	0,1670	10	<b>Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub></b>	
0,395	сер.	0,3505	5	0,1104	2	0,1531	10	0,297	30
0,367	сер.	0,3342	9	0,1045	5	0,1362	10	0,2541	100
0,362	сл.	0,3204	4	<b>Біотит</b>		0,1324	6	0,2100	30
0,342	с.	0,3095	6	0,992	о.с	0,1307	6	0,1612	60
0,327	сл.	0,2862	7	0,750	сл.	0,1294	2	0,1270	
0,313	д.с.	0,2783	5	0,337	д.с.	0,1258	4	0,1479	80
0,290	с.	0,2568	10	0,294	сл.	0,1219	6	<b>FeO</b>	
0,278	сл.	0,2471	2	0,265	сер.	0,1130	6	0,247	7
0,260	сл.	0,2374	7	0,253	с.	0,1085	4	0,214	10
0,251	сер.	0,2250	2	0,246	сер.	0,1063	4	0,151	8
0,216	сер.	0,2186	3	0,219	сер.	0,1047	4	0,1293	4
0,205	сл.	0,2125	7	0,202	с.	0,1018	4	0,1238	2
0,190	сер.	0,1987	8	0,190	сер.	<b>Гематит</b>		0,1072	1
0,185	с.	0,1868	2	0,169	с.	0,365	3	0,0984	1
0,180	с.	0,1647	8	0,156	с.	0,2694	10	0,0959	2
0,177	сер.	0,1596	3	0,143	сл.	0,2513	10	0,0876	1
0,166	с.	0,1555	4	0,137	с.	0,2438	3	<b>Кальцит</b>	
0,150	сер.	0,1519	4	0,132	сл.	0,2203	6	0,3849	2
0,144	д.с.	0,1498	10	0,128	сер.	0,1842	7	0,3029	10
0,142	д.с.	0,1448	2	<b>Флогопіт</b>		0,1692	8	0,2490	5
0,136	сер.	0,1427	3	0,369	6	0,1481	7	0,2277	6
0,134	д.с.	0,1352	8	0,336	10	0,1455	7	0,2088	7
0,132	сер.	0,1335	5	0,314	6	0,1353	3	0,1912	8

(продовження таблиці А.3)

d,нм	I	d,нм	I	d,нм	I	d,нм	I	d,нм	I
0,1869	9	0,1695	2	0,1238	3	0,10132	7	0,0922	3
0,1626	2	0,1555	2	0,1167	4	0,09876	7	0,0847	3
0,1601	6	0,1493	2	0,1145	2	<b>α- Кварц</b>		0,0810	3
0,1520	6	0,1466	2	0,1124	4	0,443	60	0,0800	6
0,1473	3	0,1408	3	0,1110	5	0,342	100	0,0759	2
0,1440	5	0,1360	4	<b>β- Кварц</b>		0,255	60	0,0731	1
0,1418	4	0,1261	2	0,424	5	0,230	40	0,0723	2
0,1357	1	0,1238	5	0,334	10	0,222	60	0,0671	1
0,1338	2	0,1223	3	0,245	5	0,205	60	0,0666	1
0,1295	3	0,1205	4	0,228	5	0,185	90	<b>CaF<sub>2</sub></b>	
0,1233	3	0,1189	2	0,2231	4	0,171	40	0,3148	7
0,1179	4	0,1171	3	0,2123	5	0,157	80	0,1928	10
0,1152	6	0,1125	2	0,1975	4	0,1421	80	0,1644	7
0,1141	3	0,1106	3	0,1813	9	0,1393	80	0,1363	4
0,106	1	0,1034	4	0,1668	5	0,1292	60	0,1251	5
0,1044	10	<b>Доломіт</b>		0,1656	2	0,1277	60	0,1113	7
0,1034	2	0,410	3	0,1539	9	0,1225	40	0,1049	5
0,1009	6	0,3683	2	0,1450	4	0,1196	60	0,0964	5
<b>Арагоніт</b>		0,2883	10	0,1380	8	0,1190	40	0,0922	6
0,3391	9	0,2664	2	0,1372	9	0,1113	20	0,0864	6
0,3270	7	0,2402	2	0,12852	6	0,1105	20	0,0834	4
0,2862	1	0,2191	5	0,12535	7	0,1044	20	0,0788	5
0,2696	8	0,2062	2	0,12260	5	<b>CaO</b>		<b>CaO· Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	
0,2478	7	0,2015	4	0,11978	8	0,276	40	0,554	сер.
0,2368	7	0,1785	6	0,11822	8	0,239	100	0,466	с.
0,2327	5	0,1768	3	0,11779	7	0,169	63	0,404	сер.
0,2100	5	0,1543	3	0,11512	7	0,1445	20	0,371	сер.
0,1971	10	0,1464	2	0,10798	8	0,1382	20	0,341	д.сл.
0,1879	8	0,1433	3	0,10622	2	0,1200	10	0,329	сер.
0,1811	8	0,1355	3	0,10462	6	0,1100	7	0,319	сер.
0,1738	9	0,1296	2	0,10420	5	0,1071	25	0,298	о.с
0,1722	5	0,1269	2	0,10330	7	0,0979	13	0,295	д.с.

(продовження таблиці А.3)

d,нм	I	d,нм	I	d,нм	I	d,нм	I	d,нм	I
0,290	сл.	0,4235	сер.	0,179	5	0,253	20	0,5242	д.сл.
0,285	сер.	0,4080	сер.	0,165	4	0,243	70	0,3898	сер.
0,275	сл.	0,3618	д.сл.	0,161	18	0,241	70	0,3696	сер.
0,253	д.с.	0,3705	д.сл.	0,157	11	0,240		0,3056	сл.
0,250	д.с.	0,3501	д.сл.	0,152	6	0,230	70	0,2799	д.с.
0,243	с.	0,3332	сл.	0,148	14	0,229		0,2714	с.
0,242	д.с.	0,3052	д.сл.	0,138	11	0,219	30	0,2680	д.с.
0,239	д.с.	0,2993	д.сл.	0,135	6	0,212	20	0,2609	сер.
0,233	сер.	0,2834	сл.	0,132	7	0,204	60	0,2356	д.сл.
0,229	сер.	0,2787	сер.	0,125	7	0,197	30	0,2189	сер.
0,226	сер.	0,2700	д.сл.	<b>3CaO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>		0,192	60	0,2082	сер.
0,220	с.	0,2581	д.сл.			0,187	50	0,1949	сер.
0,219	с.	0,2431	д.сл.	0,724	сер.	0,185	50	0,1903	д.сл.
0,216	сл.	0,2384	сл.	0,363	д.сл.	0,181	60	0,1884	сл.
0,213	сер.	0,2204	сер.	0,277	с.	0,176	100	0,1847	сер.
0,210	сер.	0,2040	сл.	0,267	сер.	0,175		0,1746	сер.
0,201	сер.	0,1908	с.	0,263	д.сл.	0,172	50	0,1669	д.сл.
0,200	сл.	0,1558	с.	0,220	д.сл.	0,171	20	0,1593	сер.
0,1956	сер.	0,1349	сер.	0,215	д.сл.	0,163	50	0,1578	д.сл.
0,1921	о.с	0,1206	сер.	0,204	сер.	0,161	30	0,1561	сер.
0,1909	сер.	<b>3CaO·3Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·CaSO<sub>4</sub></b>		0,192	с.	0,155	20	0,1541	сл.
0,1830	сер.			0,181	сл.	0,152	70	0,1527	сер.
0,1802	д.сл.	0,372	100	0,157	сл.	0,147	30	0,1488	д.сл.
0,1780	д.сл.	0,322	15	0,153	сл.	0,145	20	0,1468	сл.
0,1740	сер.	0,312	4	<b>2CaO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·SiO<sub>2</sub></b>		0,144	50	0,1434	д.сл.
0,1721	сер.	0,288	11			0,142	30	0,1411	сл.
0,1696	сер.	0,263	47	0,423	20	0,141	20	0,1375	д.сл.
<b>3CaO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>		0,243	19	0,371	60	0,139	30	0,1357	д.сл.
0,683	сл.	0,228	8	0,344	20	0,137	70	0,1341	сер.
0,623	д.сл.	0,224	6	0,306	60	0,136	50	<b>β-CaO·SiO<sub>2</sub></b>	
0,509	сл.	0,215	52	0,285	100	<b>2CaO·Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>		0,77	40
0,4604	д.сл.	0,211	4	0,272	20	0,7418	сер.	0,405	10

(продовження таблиці А.3)

d,нм	I	d,нм	I	d,нм	I	d,нм	I	d,нм	I
0,383	80	0,280	60	0,2718	сер.	0,1584	сл.	0,1392	сер.
0,352	8	0,244	20	0,2609	с.	0,1574	сл.	0,1212	сл.
0,331	80	0,199	20	0,2546	сл.	<b>3CaO·SiO<sub>2</sub></b>		0,1198	сер.
0,309	30	0,197	100	0,2452	сл.	0,5901	сл.	0,1167	сл.
0,297	100	0,183	10	0,2434	сл.	0,3862	сл.	0,1158	сл.
0,280	10	0,175	10	0,2409	сл.	0,3022	с.	0,1142	сл.
0,272	10	0,170	10	0,2282	сер.	0,2957	сер.	0,1132	сер.
0,255	30	0,168	10	0,2196	сер.	0,2891	сл.	0,1123	сл.
0,247	60	0,161	10	0,2189	с.	0,2776	д.с.	0,1097	сер.
0,233	40	0,154	10	0,2166	сл.	0,2730	с.	0,1089	сл.
0,229	40	0,147	20	0,2132	сл.	0,2602	д.с.	0,1071	сл.
0,218	60	0,144	10	0,2094	сл.	0,2449	сл.	0,1066	сл.
0,201	20	0,141	10	0,2050	сл.	0,2326	сер.	0,1026	сл.
0,198	20	0,138	10	0,2047	сл.	0,2304	сер.	0,0996	сл.
0,191	20	0,129	10	0,2042	сл.	0,2185	д.с.	<b>CaO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·</b>	
0,188	20	0,125	20	0,2026	сл.	0,2125	сл.	<b>·10H<sub>2</sub>O</b>	
0,186	10	0,122	10	0,2020	сл.	0,2083	сл.	1,43	д.с.
0,183	60	0,120	10	0,1984	сер.	0,1979	сер.	0,716	д.с.
0,175	40	0,118	10	0,1913	сл.	0,1940	сер.	0,539	сер.
0,172	60	0,114	10	0,1897	сл.	0,1926	сер.	0,475	сер.
0,1602	40	0,111	10	0,1893	сл.	0,1863	д.с.	0,452	сл.
0,1531	10	<b>β-2CaO·SiO<sub>2</sub></b>		0,1847	сл.	0,1825	сер.	0,416	сл.
0,1478	20	0,465	сл.	0,1809	сл.	0,1797	сл.	0,372	сер.
0,1455	30	0,338	сл.	0,1803	сл.	0,1771	с.	0,356	с.
0,1358	30	0,324	сл.	0,1791	сл.	0,1752	с.	0,326	сер.
0,1332	10	0,305	сл.	0,1707	сл.	0,1632	с.	0,310	сер.
<b>α-CaO·SiO<sub>2</sub></b>		0,2878	сер.	0,1635	сл.	0,1623	сер.	0,288	сер.
0,570	10	0,2813	сер.	0,1627	сл.	0,1543	сер.	0,269	сер.
0,437	10	0,2794	сер.	0,1610	сл.	0,1497	сер.	0,255	с.
0,404	10	0,2785	д.с.	0,1606	сл.	0,1481	сер.	0,247	сер.
0,342	20	0,2748	с.	0,1605	сл.	0,1466	сл.	0,236	сер.
0,323	80	0,2732	сер.	0,1587	сл.	0,1454	сл.	0,226	сер.



(продовження таблиці А.3)

d,нм	I	d,нм	I	d,нм	I	d,нм	I	d,нм	I
0,218	сер.	0,282	сер.	0,273	сер.	0,561	д.с.	0,2401	сл.
0,211	сер.	0,257	сл.	0,245	с.	0,498	сер.	0,2230	сер.
0,206	сер.	0,247	сер.	0,241	сер.	0,486	сл.	0,2209	с.
0,194	сер.	0,230	д.с.	0,233	сл.	0,469	сер.	0,2185	сл.
0,183	сл.	0,223	д.с.	0,225	сл.	0,402	сл.	0,2154	сер.
0,179	сер.	0,204	с.	0,219	сл.	0,388	с.	0,1940	сл.
0,171	сл.	0,172	сер.	0,206	сер.	0,367	сл.	0,1840	сер.
0,164	сер.	0,171	сл.	0,199	сл.	0,348	сер.	0,1750	сер.
0,160	сер.	0,168	сер.	0,182	сер.	0,324	сер.	0,170	сер.
0,147	сл.	0,160	сер.	0,166	сер.	0,3016	сл.	0,166	сер.
0,138	сер.	0,141	сер.	0,163	сер.	0,2806	сл.	0,157	сер.
<b>3CaO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>· ·6H<sub>2</sub>O</b>		<b>3CaO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>· ·CaSO<sub>4</sub>·12H<sub>2</sub>O</b>		0,144	сл.	0,2773	сер.	0,150	сер.
				0,139	сл.	0,2714	сл.	0,145	сл.
0,514	с.	0,8921	д.с.	<b>3CaO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>· ·3CaSO<sub>4</sub>·32H<sub>2</sub>O</b>		0,2697	сер.	0,134	сл.
0,445	сер.	0,446	с.			0,2680	сл.	-	-
0,337	сер.	0,399	с.	0,973	д.с.	0,2616	сер.	-	-
0,315	сер.	0,287	д.с.	0,886	сер.	0,2564	с.	-	-