

ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДОВ ТЕРМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА ПРИ ИССЛЕДОВАНИИ ЦЕМЕНТНОГО КАМНЯ

Г.В. Плотникова,
доцент кафедры
пожарно-технической
экспертизы
ФГКОУ ВПО ВСИ
МВД России,
кандидат химических
наук, доцент

Л.В. Дашко,
научный сотрудник
научно-исследова-
тельской лаборатории
экспертно-кримина-
листического центра
МВД России

В.Ю. Ключников,
зам. начальника отдела
взрыво- и пожарно-
технических экспертиз
управления инженерно-
технических экспертиз
экспертно-криминали-
стического центра
МВД России

В.Д. Синюк,
слушатель 5 курса фа-
культета по подготовке
следователей и судеб-
ных экспертов
ФГКОУ ВПО ВСИ
МВД России

При производстве пожарно-технической экспертизы при реконструкции пожара необходимо знать, как поведут себя материалы на пожаре, как изменятся их структура и свойства. Исходя из этого, можно охарактеризовать пути распространения и развития пожара, оценить параметры, характеризующие динамику развития пожара. Одним из востребованных на сегодняшний день направлений при производстве пожарно-технической экспертизы является исследование воздействия высоких температур на строительные конструкции, в частности, изготовленные на основе цементных смесей и их производных. Исследования можно провести с помощью методов термического анализа (ТА). Данный метод направлен на фиксацию физико-химических свойств вещества в процессе температурных воздействий. Термический анализ имеет ряд преимуществ перед другими методами исследований, гибкость постановки эксперимента, одновременное получение несколько пожароопасных характеристик материала, быстрое снятие информации, возможность автоматизации при обработке данных, малое количество вещества.

In production of fire-technical examination at the reconstruction of fire you should know how to behave like materials on fire, like change of their structure and properties. From this, one can characterize the distribution and development of a fire, to estimate the parameters, characterizing the dynamics of the fire. One of the most popular today directions in production of fire-technical examination is to study the effects of high temperatures on the building constructions, in particular, made on the basis of concrete mixtures and their derivatives. Research can be conducted using methods of thermal analysis (TA). This method is aimed at fixing of physicochemical properties of the substance in the process of temperature effects. Thermal analysis has a number of advantages over other methods of research, flexibility set up an experiment, simultaneous generation of several fire-hazardous properties of the material, fast removal of information, automation, data processing, the small number of substances.*

*Plotnikova G., Dashko L., Klyuchnikov V., Sinyuk V. Application of methods of thermal analysis in the study of the cement stone.

При пожаре решающую роль в формировании путей развития горения, образовании и распространении опасных факторов оказывают строительные материалы. При производстве пожарно-технической экспертизы при реконструкции пожара необходимо знать, как поведут себя материалы на пожаре, как изменятся их структура и свойства. Исходя из этого, можно охарактеризовать пути распространения и развития пожара, оценить параметры, характеризующие динамику развития пожара.

На разрешение пожарно-технической экспертизы органами следствия ставятся вопросы не только об очаге и причине пожара, но и о таких параметрах пожара, как группа горючести веществ и материалов, так и их соответствие требованиям пожарной безопасности по степени огнестойкости.

Процесс исследования места пожара после происшествия недостаточно развит. Это ведет к искажению статистики причин пожаров и осложняет раскрытие преступлений связанных с пожарами. При производстве пожарно-технической экспертизы нередко требуются методы исследований, позволяющие оценить свойства материалов в совокупности.

Использование технических средств и лабораторных методов при назначении пожарно-технической экспертизы производится редко и то, чаще всего, по уголовным делам. Отчасти это объясняется отсутствием необходимых частных методик и недостаточной

квалификацией лиц, проводящих дознание. Поэтому возникла необходимость разработки новых методов и адаптация технических средств, применяемых в иных областях науки.

Одним из основных требований, предъявляемым к техническим средствам, используемым при расследовании преступлений, является обеспечение сохранности источников доказательственной информации, но использование неразрушающих методов исследования не всегда возможно.

Это касается ряда диагностических задач, в частности, по делам, связанным с пожарами. Примером может служить задача установления поведения материала в условиях температурного воздействия или оценки его пожарной опасности. Альтернативным вариантом в этом случае может быть использование метода, позволяющего анализировать микроколичества вещества.

Одним из востребованных на сегодняшний день направлений при производстве пожарно-технической экспертизы является исследование воздействия высоких температур на строительные конструкции, в частности, изготовленные на основе цементных смесей и их производных. Бетон относится к числу огнестойких материалов. Вследствие сравнительно малой теплопроводности, кратковременное воздействие высоких температур не оказывает существенного влияния на его свойства. Но при увеличении степени и продолжительности прогрева в бетоне

происходят необратимые изменения [1].

Сооружения из бетона при пожаре подвергаются воздействию высоких температур – от 800°C и выше, что впоследствии приводит к снижению несущей способности бетонных и железобетонных конструкций и в дальнейшем к их полному разрушению.

Для разрешения вопросов, связанных с воздействием высоких температур на материалы на основе цементных смесей, в экспертной практике используются разнообразные аналитические методы (метод Кашкарова, ультразвуковая дефектоскопия, термогравиметрия и дифференциально-сканирующая калориметрия). Данные методы успешно применяются как при исследованиях, проводимых в лабораториях, так и в полевых условиях при производстве осмотров мест происшествий. Однако указанные методы имеют определенные недостатки. Например, для исследования методом ультразвуковой дефектоскопии подходят однотипные конструкции, изготовленные заводским образом или материалы с похожим химическим составом.

Ультразвуковые (УЗ) исследования и дефектоскопия бетонных и железобетонных конструкций широко используется, как экспресс-метод оценки их физико-механических свойств. Принцип УЗ исследования основан на изменении временного интервала между моментом излучения и обратного приема УЗ импульса проходящего через исследуемый объект. Так, процессы

дегидратации цементного камня, деструкция некоторых его компонентов, тепловое расширение отдельных составляющих бетона и, как следствие, разрыхление его массы, появление микро- и макротрещин приводят к изменению акустических характеристик бетона, наряду с изменением других физических свойств – твердости упругости [2,3].

Исследования с помощью молотка Кашкарова основаны на наличии связи между прочностью бетона и величиной косвенного показателя, в качестве которого используется отношение диаметров отпечатков, оставленных на бетоне и эталонном стержне при ударе молотком Кашкарова. Устройство молотка позволяет исключить влияние силы удара на результаты измерений, так как отпечатки получаются одновременно на бетоне с неизвестной плотностью и на эталонном стержне с известными характеристиками. Оценка прочности бетона с помощью прибора основана на корреляционной связи между изменяемыми параметрами, то есть между относительной прочностью поверхности бетона и пределом прочности бетона на сжатие.

Следует отметить, что в настоящее время отсутствуют методы оценки характеристик строительных материалов, связанные с отбором проб на месте пожара. Использование специальных методов предполагает нарушение целостности элемента здания, поскольку для испытаний необходим значительный объем материала.

В то же время исследования можно провести с помощью методов термического анализа (ТА). Данный метод направлен на фиксацию физико-химических свойств вещества в процессе температурных воздействий. Термический анализ имеет ряд преимуществ перед другими методами исследований, гибкость постановки эксперимента, одновременное получение несколько пожароопасных характеристик материала, быстрое снятие информации, возможность автоматизации при обработке данных, малое количество вещества.

Хотя термический анализ относится к разрушающим методам, использование малых проб позволяет не разрушать весь образец.

К недостаткам термического анализа можно отнести невозможность использовать данный метод в полевых условиях, а также потребность в обслуживании исследователем, обладающим специальными знаниями [2].

В качестве основного метода исследований используется совмещенный термический анализ, в который входит дифференциальный термический анализ (ДТА), термогравиметрия (ТГ) и термогравиметрия по первой производной (ДТГ). Оборудование совмещенного термического анализа является одним из самых распространенных в лабораторных комплексах исследовательских учреждений страны, в том числе учреждений занимающихся различной экспертной деятельностью.

Термоаналитические методы включают в себя группу методов, основанных на изменении массы образца под действием температуры и определении тепловых эффектов, происходящих при химических реакциях и физических превращениях под влиянием энергии в химических соединениях или между химическими соединениями. Превращение влечет за собой поглощение или выделение тепла. Такие тепловые эффекты могут быть обнаружены методом дифференциально-термического анализа основанного на измерении температурной зависимости разности между тепловыми потоками образца и эталона, температура которых изменяется по заданной температурной программе. Превращение во многих случаях связано также и с изменением массы, которая с большой точностью может быть определена при помощи термогравиметрического метода, в котором измеряется масса образца как функция от температуры или времени при заданной температурной программе [4-6].

В то же время методы термического анализа до настоящего времени в экспертной практике МВД при проведении пожарно-технических исследований не применялись.

В связи с вышеизложенным материалом, с целью оценить возможность использования методов термического анализа при производстве пожарно-технической экспертизы авторами были проведены экспериментальные исследования образцов бетона, подвергавшихся высокотемпературному воздействию.

Для изготовления образцов бетона была взята сухая смесь М200. В сухую смесь добавили воду в соотношении 5:1 и перемешали до образования однородной суспензии. Полученную суспензию выдержали на воздухе в течение 30 мин. и еще раз тщательно перемешали. После этого суспензию выложили в специально подготовленные формы размером 110×80×70 мм и произвели виброукладку. Твердение образцов происходило в течение 28 суток при комнатной температуре и относительной влажности воздуха 65% [7]. Для получения образцов термически поврежденного бетона их поместили в муфельную печь и произвели термостатирование (отжиг) при температурах от 200 до 1000 °С с

интервалом в 100 °С и временем отжига от 15 мин. до 1 часа.

Исследование физико-химических процессов происходящих при высокотемпературном нагреве образцов бетона проводилось методом термического анализа.

Исследования образцов термически поврежденных бетонов методом термического анализа проводились при следующих условиях: в воздушной среде в интервале температур 30-1000 °С со скоростью подъема температуры 5-20 °С/мин, линейная скорость продувочного газа 100 см³/мин, количество проводимых параллельных испытаний изменялось от трех до пяти в зависимости от специфики исследуемого объекта.

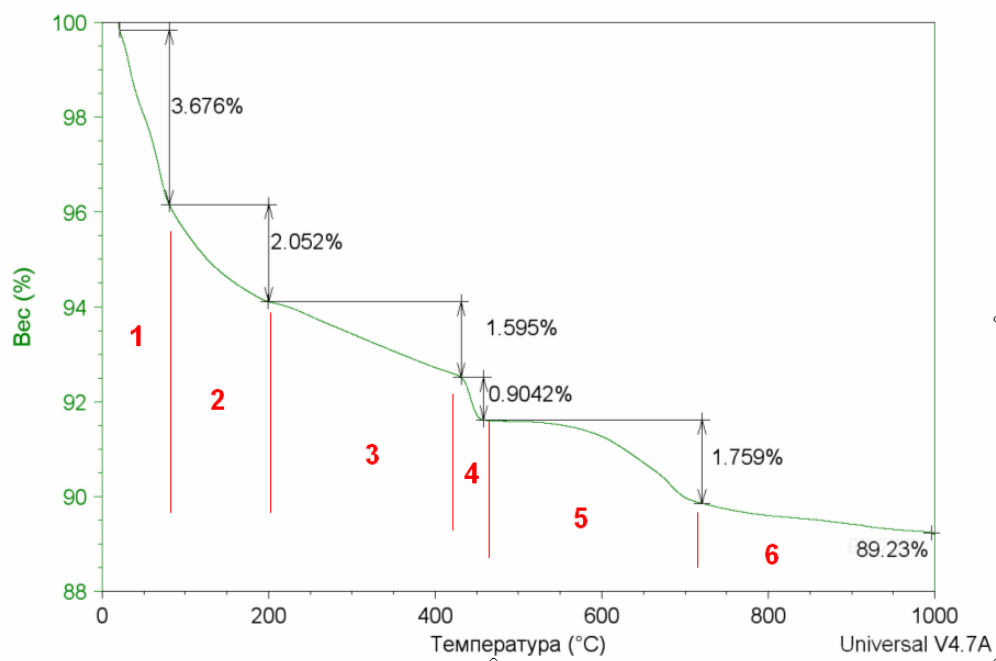


Рис. 1. ТГ результаты измерения термически неповрежденного образца бетона

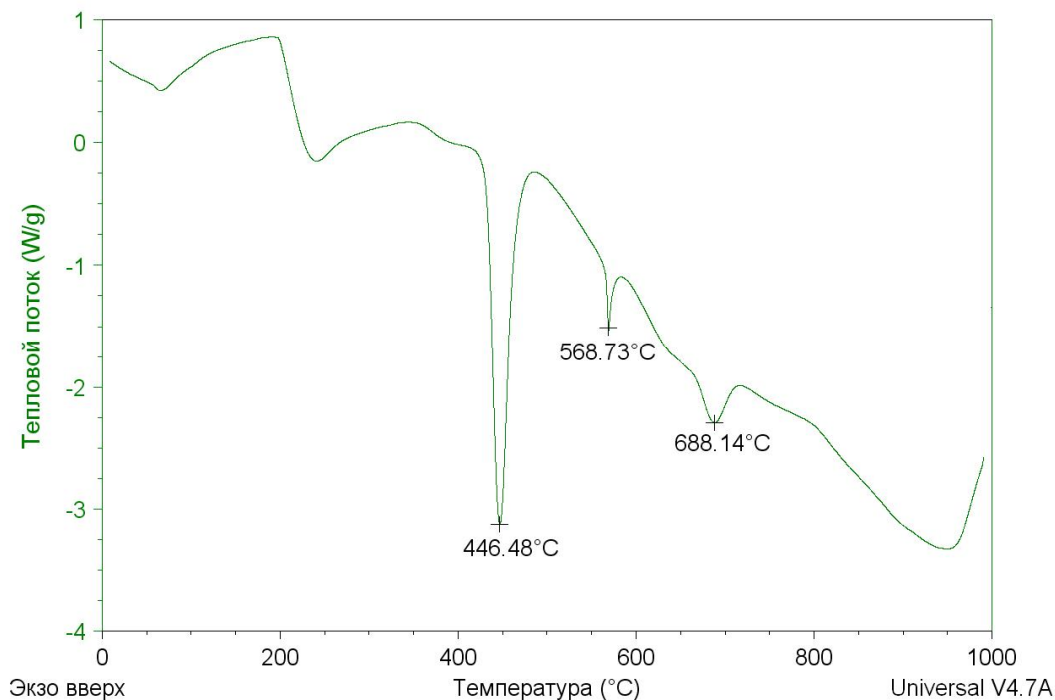


Рис. 2. ДСК результаты измерения термически неповрежденного образца бетона

На рис. №№ 1,2 представлены ТГ и ДСК результаты измерения образцов бетона, не подверженного предварительному отжигу. Измерения проводились в диапазоне температур от комнатной температуры до 1000 °С.

Как видно из рисунков на первом и втором этапах происходит испарение воды. До температуры 100 °С происходит значительное высвобождение несвязанной воды, от 100 °С до 200 °С отщепляются молекулы воды, находящейся в виде гидратов неорганических солей, большей частью карбонатов. На третьем этапе, в интервале температур от 200 °С до 400 °С наблюдается потеря массы и, как следствие, постепенное снижение прочности

цементного камня (бетона) происходит в основном из-за процессов дегидратации гидроалюминатов, а также распада и перекристаллизации гидросульфалюминатов кальция. На четвертом этапе, который начинается с температуры 410 °С происходит дегидратация гидроксида кальция $\text{Ca}(\text{OH})_2$. На пятом этапе при температуре от 500 °С до 600 °С преимущественно идет разложение трехкальциевого силиката, что способствует дальнейшему снижению прочности цементного камня. При температуре 650 °С - 700 °С начинается разложение карбонатов. Стоит отметить наличие эндотермического пика ($T=568,73$ °С), характеризующего структурный переход оксида кремния ($\alpha \rightarrow \beta$).

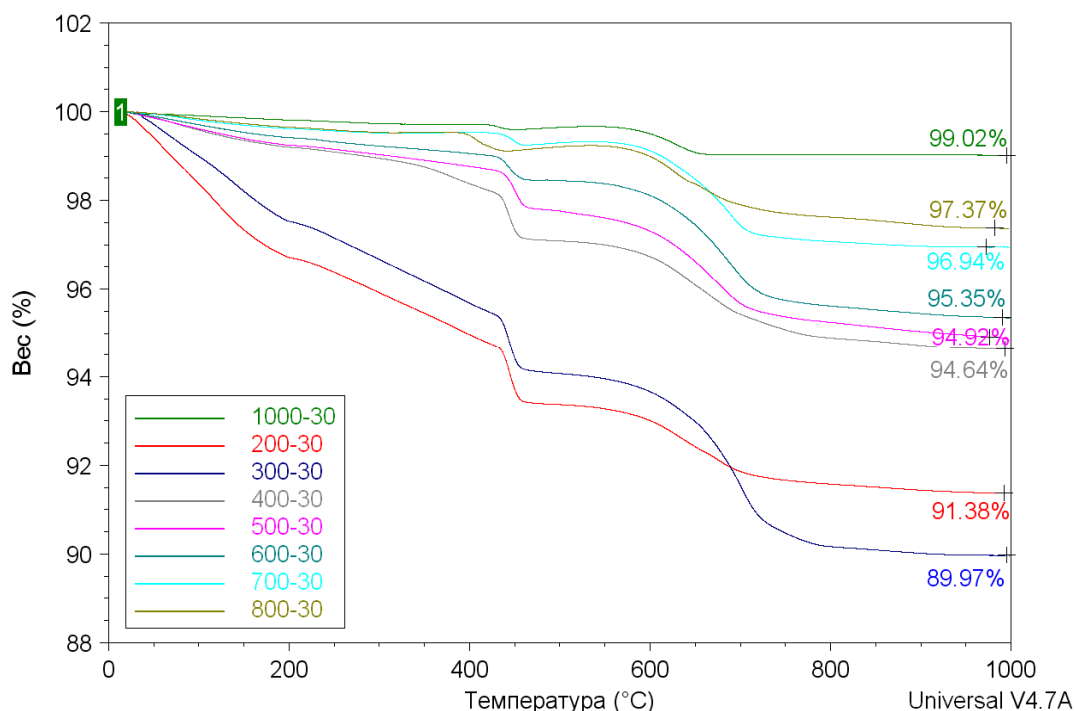


Рис. 3. ТГ результаты измерения образцов бетона оттоженных при разных температурах, конечная масса образцов при T=1000 °C

Для оценки влияния температурного воздействия на свойства образцов бетона, были проведены испытания образцов в зависимости от температуры и продолжительности отжига.

Образцы были отожжены в муфельной печи при различных температурах (200, 300, 400, 500, 600, 700, 800 и 1000 °C) в течении 30 мин, а также были сделаны образцы, отожженные при 800 °C в течении 15, 30 и 60 мин.

На рис. 3 представлены результаты ТГ измерений образцов бетона, отожженных при различных

температурах. В образцах, отожженных при 200 °C и 300 °C, потеря массы происходит за счет разрушения гидроалюминатов и силикатов, гидрооксидов, карбонатов, вклад гидратов солей незначительный. В образцах, отожженных при температурах 400-600 °C, основная потеря массы происходит в основном из-за разложения неорганических солей, и в меньшей степени из-за гидрооксидов и дегидратацией гидроалюминатов. В образцах, отожженных при 800 °C и 1000 °C, потеря массы сопряжена с разложением карбонатов.

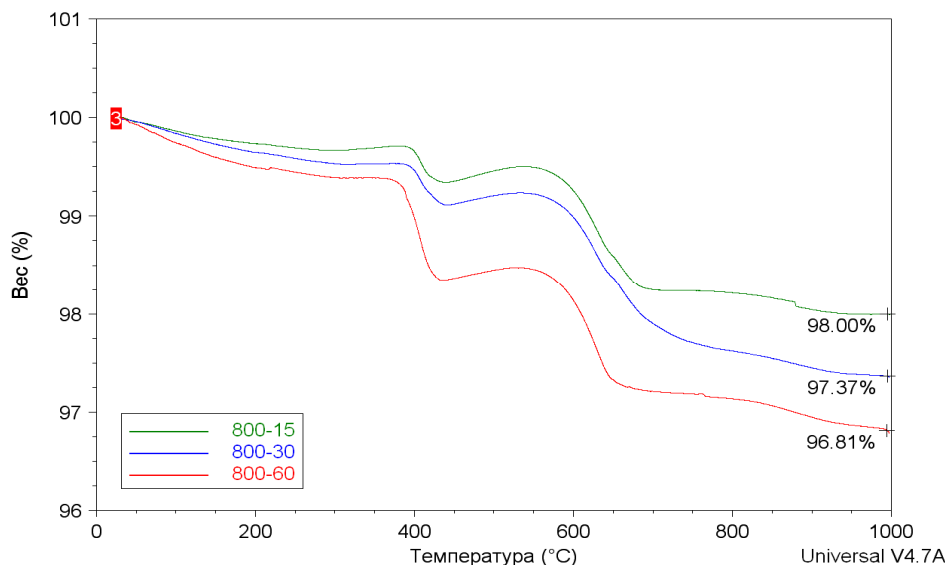


Рис. 4. ТГ результаты измерения бетона отожженных при 800 °C в течении 15, 30 и 60 мин, конечная масса образцов при T=1000 °C

Представленные результаты ТГ измерений на рис. 4 соответствуют образцам бетона, подвергавшихся температурному воздействию в течении 15, 30 и 60 мин. Прослеживается закономерность, чем продолжительней нагрев, тем в большей степени происходит разложение компонентов.

На основе данного исследования можно сделать вывод о целесообразности применения методов термического анализа при оценке теплового воздействия на цементные смеси (бетоны) в зависимости от поставленной задачи.

По результатам исследования можно сделать вывод, что использование синхронного термического анализа, помимо выявления степени термического воздействия позволяет определить: соотношение компонентов в системе, начало и степень их разложения, наличие веществ обладающих огнеупорностью, соотношение диоксида кремния, остаточную массу образца в зависимости от времени и температуры прогрева, влия-

ющих на свойства строительных материалов.

ПРИМЕЧАНИЯ

1. ГОСТ 22690-88. Бетоны. Определение прочности механическими методами неразрушающего контроля.

2. Специальные инструментальные методы и средства обеспечения предварительного и экспертного исследования объектов пожарно-технической экспертизы: Пособие. - М.: ЭКЦ МВД России, 2005. -112 с.

3. Методические рекомендации по оценке свойств бетона после пожара. - М.: НИИЖБ ИТБ. 1985.

4. Макагонов В.А. Бетон в условиях высокотемпературного нагрева. - М.: Стройиздат, 1979.

5. Уэндландт У. Термические методы анализа.- М.: Мир, 1978. -526с.

6. Чешко И.Д. Экспертиза пожаров (объекты, методы, методики расследования). - СПб.: СПБИББ МВД России, 1997. - 560 с.

7. Ключников В.Ю., Дашко Л.В., Довбня А.В., Пеньков В.В. Информационное письмо. «Применение синхронного термического анализа при производстве пожарно-технических экспертиз» М.: ЭКЦ МВД России, 2011 г.