

Е.В. Наймушин, Ф.А. Дементьев, Д.Ю. Минкин
(Санкт-Петербургский университет ГПС МЧС России;
e-mail: unk-ugps@mail.ru)

ИССЛЕДОВАНИЕ ГИПСА МЕТОДОМ СИНХРОННОГО ТЕРМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА ДЛЯ ОЦЕНКИ ТЕМПЕРАТУРНОГО РЕЖИМА НАГРЕВА

Показано, что метод синхронного термического анализа позволяет чётко проследить фазовые изменения в гипсе при нагревании. Методом регрессионного анализа получена зависимость, позволяющая оценить температуру воздействия на материал по экспериментальным данным термического анализа.

Ключевые слова: гипс, синхронный термический анализ, пожарно-техническая экспертиза.

E.V. Naymushin, F.A. Dementyev, D.U. Minkin **STUDYING OF GYPSUM METHOD OF SYNCHRONOUS THERMAL ANALYSIS FOR ESTIMATING TEMPERATURE REGIME OF HEATING**

It is shown that the method of the synchronous thermal analysis allows tracing accurately the phase changes in plaster at heating. The method of regression analysis of the dependence for estimating the temperature influence on a material of the experimental data of thermal analysis.

Key words: plaster (gypsum), synchronous thermal analysis, fire-technical expertise.

Статья поступила в редакцию Интернет-журнала 29 ноября 2013 г.

Разработка методов изучения различных материалов и конструкций из них в рамках проведения **экспертизы пожаров** является актуальной задачей. Среди объектов исследования обстановки на месте пожара большой интерес представляют искусственные каменные материалы. Во-первых, они обладают достаточной огнестойкостью, во-вторых, их свойства меняются вследствие термического воздействия и современные аналитические методы позволяют эти изменения отследить. Довольно часто в случае развившихся пожаров конструкции из искусственных каменных материалов являются единственными источниками аналитической информации, оставшимся для исследования.

При выборе метода исследования таких материалов следует учитывать как его информативность, так и трудоемкость использования. Основная задача, решаемая при изучении строительных конструкций – определение параметров теплового воздействия, в целях определения путей распространения горения и очага пожара. Это обстоятельство подразумевает проведение большого объёма измерений. Поэтому при исследовании крупных бетонных конструкций, учитывая их прочность (сложность пробоотбора), предпочтение отдаётся полевым неразрушающим методам контроля. Однако довольно часто эти методы

не позволяют получать достоверную информацию ввиду неоднородности свойств таких конструкций. Последнее обстоятельство особенно актуально при исследовании помещений, построенных за последние несколько лет по технологии, предусматривающей заливку бетона непосредственно на месте строительства. При изучении материалов на основе гипса или извести, проследить на месте изменения свойств можно с помощью визуальной фиксации размера механических трещин, образующихся в процессе дегидратации, при этом получаемая информация носит весьма субъективный характер.

В этой связи интерес представляют методы, позволяющие анализировать не механические свойства материала, а фазовый и химический состав, который зависит от температурно-временных характеристик его нагрева. К таким методам относятся *инфракрасная спектроскопия (ИКС)* и *рентгеноструктурный анализ (РСА)*. Обработка аналитической информации, получаемой этими методами, представляет собой расчёт численных критериев по соотношениям между отдельными полосами дифрактограмм или спектров. Эти данные наносят на план места пожара и по ним строят зоны термических поражений.

В последнее время вызывает интерес применение термических методов анализа для исследования искусственных каменных материалов. Эти методы позволяют проводить анализ образцов методом термогравиметрии в комплексе с *дифференциальным термическим анализом (ДТА)* или *дифференциальной сканирующей калориметрией (ДСК)*. Одной из разновидностей ДСК является *синхронный термический анализ (СТА)*, который реализуется на приборах, поставляемых в судебно-экспертные учреждения ФПС. Использование данного метода в пожарно-технической экспертизе в отношении искусственных каменных материалов до настоящего времени не достаточно освоено. С помощью термических методов можно детально изучить процессы, протекающие при термическом воздействии на различные компоненты неорганических строительных материалов. Использование метода СТА при соответствующей обработке аналитической информации может быть эффективно не только при получении сравнительной информации, но и установлении значений температур воздействия на данный материал.

При исследовании пожаров экспертам приходится сталкиваться с изучением искусственных каменных материалов на основе 3-х связующих: цемента, гипса и извести. Основная доля проведённых исследований приходится на материалы на основе гипса и цемента.

Материалы на основе гипса широко применяются в строительстве, особенно при внутренней отделке помещений. Связано это с тем, что всё большую популярность приобретает применение гипсокартона. Этот материал прост в эксплуатации, лёгок, дешёв и при этом пожаробезопасен. Однородность его компонентного состава и имеющаяся информация о процессах, протекающих в гипсе при нагреве, делает его весьма ценным источником информации при установлении путей распространения горения в ходе исследования пожаров.

Из-за значительных разрушений при нагреве конструкций из гипса, до настоящего времени не существует полевых методик его исследования. Оценить степень термического поражения гипса на месте пожара можно только визуально по растрескиванию и изменению цвета. Лабораторные же методики исследования гипса методом ИК-спектроскопии известны давно и нашли своё применение в экспертизе, однако они обладают рядом существенных недостатков, главным из которых является то, что при анализе используется очень незначительное количество материала пробы, что не позволяет говорить о том, что изучаемая проба действительно будет представительной.

Целью проведённого авторами исследования было изучение процессов, протекающих в гипсе в результате термического воздействия, методом синхронного термического анализа и установление зависимости между температурой нагрева и определяемыми характеристиками.

В качестве объекта исследования были выбраны образцы гипсокартона. Образцы подвергали предварительному нагреву в муфельной печи. Время воздействия составляло 30 мин. при температурах 100, 150, 200, 300, 350, 500 и 800 °С. Выбор температур был основан на литературных данных о фазовых переходах в материале при нагреве. СТА проводили на приборе NETZSCH STA 449 F3 Jupiter в следующих условиях:

- материал тигля – платинородиевый сплав;
- температурный интервал нагрева 40-1000 °С;
- скорость нагрева 15 °С/мин.

Сводные результаты СТА и *термогравиметрии (ТГ)* представлены на рис. 1 и 2. В табл. 1 и 2 представлены результаты обработки полученных кривых.

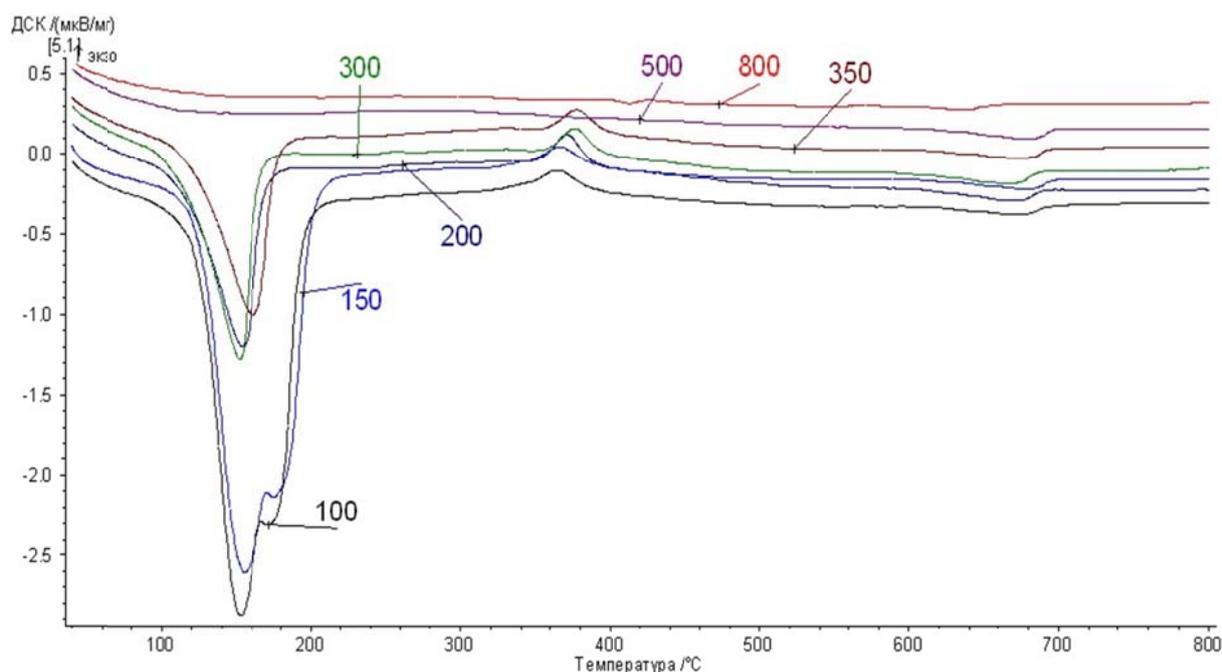


Рис. 1. Кривые ДСК образцов гипса, подвергнутых нагреву при различных температурах

Значения площадей пиков, фиксируемых на кривых ДСК

| Температура предварительного нагрева образцов, °С | Площадь, мкв/мг | | |
|---|---------------------------|----------------------------|---------------------------|
| | Пик при 150-160 °С (эндо) | Пик при 360 -380 °С (экзо) | Пик при 650-710 °С (эндо) |
| 100 | 37,40 | 18,77 | 4,40 |
| 150 | 38,70 | 19,60 | 6,60 |
| 200 | 11,85 | 16,77 | 11,04 |
| 300 | 12,42 | 13,77 | 10,25 |
| 350 | 12,67 | 14,00 | 7,84 |
| 500 | 0,00 | 0,00 | 8,20 |
| 800 | 0,00 | 0,00 | 3,08 |

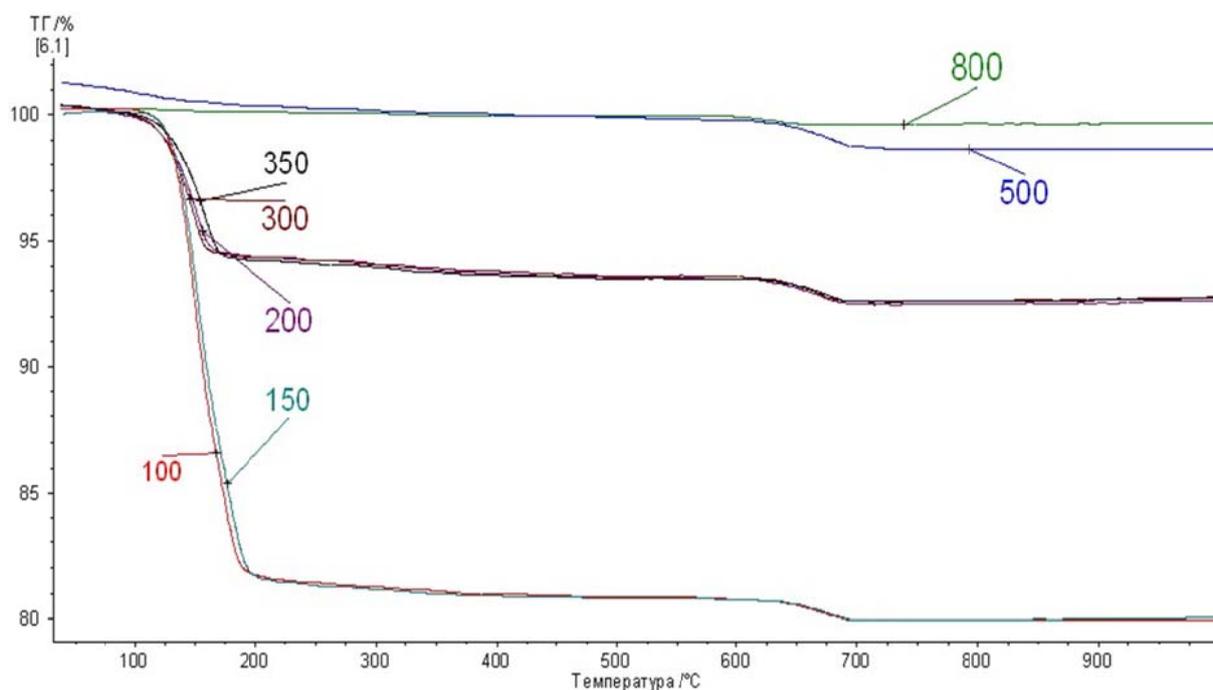


Рис. 2. Кривые ТГ образцов гипса, подвергнутых нагреву при различных температурах

Значения потери массы образцов в области основных перегибов, фиксируемых на кривых ТГ

| Температура предварительного нагрева образцов, °С | Потеря массы, % | |
|---|------------------------|------------------------|
| | Перегиб при 150-180 °С | Перегиб при 650-710 °С |
| 100 | 18,74 | 0,82 |
| 150 | 18,71 | 0,8 |
| 200 | 5,73 | 0,98 |
| 300 | 5,63 | 0,94 |
| 350 | 5,97 | 0,91 |
| 500 | 0,00 | 1,15 |
| 800 | 0,00 | 0,34 |

Кривые ДСК и ТГ образца гипса, подвергнутого нагреву при 100 °С (рис. 1, 2), отличаются от остальных наибольшей интенсивностью эндотермического пика, наблюдаемого в диапазоне 100-200 °С. Эндотермический эффект в данном интервале температур обусловлен потерей гипсовым камнем адсорбционной и связанной в кристаллогидратах воды. В отличие от ИКС, СТА не позволяет отличить в явном виде процессы дегидратации кристаллогидратов $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$, которые должны идти последовательно. Данный эффект сопровождается существенной потерей массы образца. Экзотермический эффект в области температур 380-420 °С, обусловлен инверсией CaSO_4 , поэтому данный эффект не сопровождается изменением массы образца.

Эндотермический эффект при температурах 650-700 °С, может быть связан с частичным разложением сульфата кальция в составе вяжущего, сопровождающимся появлением активной извести CaO , данный процесс сопровождается потерей массы до 1 %. Остаточная масса образца после завершения анализа составляла порядка 80 %. Как видно, изменения в материале начинают проявляться на кривых ДСК и ТГ даже при относительно небольших значениях температур предварительного нагрева образцов.

По сравнению с исходным материалом, для образцов, выдержанных при 100 °С, фиксируются меньшая потеря гидратированной влаги в области 160-170 °С и меньшая площадь эндотермического пика на кривой ДСК в данном температурной диапазоне.

После предварительной выдержки образца гипса при 200 °С вид кривой ДСК изменяется. Пик, обусловленный дегидратацией, не имеет дуплета. Его единственная вершина фиксируется при 165 °С, потеря массы при этом резко уменьшается (почто втрое). Экзотермический пик 350-400 °С наоборот становится более выраженным. Увеличение температуры предварительного нагрева образцов до 500 °С приводит к исчезновению пика в диапазоне 160-170 °С. И это снижение происходит неравномерно.

После выдержки образца гипса при 500 °С пик информации об изменениях, происходящих в образце, можно получить только по изменению площади эндотермического пика 680-700 °С.

Для использования полученных результатов СТА для определения температуры нагрева образца гипса наиболее целесообразно использовать суммарное значение площадей эндотермических и экзотермических пиков на кривой ДСК. Поскольку фиксируемые в гипсе процессы протекают независимо (процессы дегидратации различных форм кристаллогидратов при использовании синхронного термического анализа при данном методе анализа проявляются в виде одного выраженного максимума), то для обработки полученных результатов была применена множественная линейная регрессия.

Регрессионная процедура помогает найти зависимость одной переменной от нескольких независимых. В данном случае была предпринята попытка найти зависимость температуры предварительного нагрева образцов от площадей трех пиков, фиксируемых на кривых ДСК.

Полученные экспериментальные значения (табл. 1) были обработаны с помощью программного пакета Stadia. Была проведена регрессионная процедура и получена зависимость:

$$T = 888,4 - 12,24 \cdot S_{160} - 3,313 \cdot S_{350} - 42,02 \cdot S_{700},$$

где T – температура предварительного нагрева образца, °С;

S_{160} – площадь пика в области 150-160 °С;

S_{350} – площадь пика в области 360-380 °С;

S_{700} – площадь пика в области 650-710 °С.

Величина доверительной аппроксимации при этом составляет 0,95. Таким образом, по полученным результатам синхронного термического анализа, используя данную зависимость, можно оценить температуру нагрева материала.

При исследовании искусственных строительных материалов на пожаре в основном проводится сравнительный анализ, позволяющий оценить температурные зоны на пожаре и по ним охарактеризовать распространение горения, что определяет практическую значимость результатов данного исследования. Расширение наших знаний о свойствах строительных материалов, несомненно, послужит повышению достоверности выводов, получаемых при решении задач установления очага и причины возгорания.

Литература

1. **Макарова И.А., Лохова Н.А.** Физико-химические методы исследования строительных материалов: учеб. пособие. 2-е изд. перераб. и доп. Братск: Изд-во БрГУ, 2011. 139 с.
2. **Кириллова Г.Н., Галишева М.А., Кондратьева С.А.** Расследование пожаров: учебник. С.-Пб.: С.-Пб. университет ГПС МЧС России, 2007. 544 с.
3. **Горбунов Г.И.** Основы строительного материаловедения (состав, химические связи, структура и свойства строительных материалов): учеб. издание. М.: Изд-во АСВ, 2002. 168 с.