

СПОСОБ АНАЛИЗА ИНФОРМАЦИИ О ФАЗОВОМ СОСТАВЕ ЦЕМЕНТНОГО КАМНЯ ДЛЯ ОЦЕНКИ ТЕМПЕРАТУРЫ ЕГО НАГРЕВА

Е.В. Наймушин;

**В.А. Ловчиков, доктор химических наук, профессор.
Санкт-Петербургский университет ГПС МЧС России**

Показано, что метод рентгеноструктурного анализа на дифрактометре РАДИАН позволяет проследить фазовые изменения, происходящие в цементном камне при нагревании. Методом регрессионного анализа получена зависимость, позволяющая по результатам рентгеноструктурного анализа оценить температуру воздействия на материал.

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

METHOD OF ANALYSIS OF INFORMATION ON THE PHASE COMPOSITION OF THE CEMENT STONE TO ESTIMATE THE TEMPERATURE OF THE HEATING

E.V. Naymushin; V.A. Lovchikov.

Saint-Petersburg university of State fire Service of EMERCOM of Russia

It is shown that the method of x-ray analysis on the diffractometer RADIAN allows us to trace the phase changes occurring in the cement stone when heated. The method of regression analysis of the dependence of allowing the results of x-ray analysis estimate the temperature effects on the material.

Keywords: gypsum, simultaneous thermal analysis, fire-technical expertise

Разработка методик пожарно-технической экспертизы, основанных на изучении материалов на основе цементов, не теряет своей актуальности. Связано это с тем, что такие материалы, благодаря своей огнестойкости, не разрушаются на пожаре, при этом происходящие изменения в их химическом составе являются показательными и позволяют судить о степени термического воздействия на материал. В случае возникновения пожаров бетонные конструкции являются единственным материалом, оставшимся для исследования.

Спецификой разработки методик экспертных исследований, в том числе применяемых при расследовании пожаров, является важность не только подбора аналитических методов изучения материалов и конструкций, но и выбор способов визуализации, трансформации и анализа получаемой информации. Связано это с тем, что зачастую эксперт делает вывод не на основе количественных определений, а на качественном сопоставлении результатов анализа с использованием численных критериев [1].

Наиболее распространенным способом исследования бетонных конструкций является метод ультразвуковой дефектоскопии [1]. Его главное преимущество заключается в возможности проведения измерений в полевых условиях. Довольно длительное время он являлся практически единственным методом исследования материалов на основе цементного связующего, но, как показал опыт, эффективность его применения возможна

только при однородном составе исследуемых конструкций. При современных технологиях бетонные конструкции заливаются на месте строительства, при этом трудно добиться однородности заливки. Часто на разных участках таких конструкций скорость прохождения ультразвуковой волны отличается на порядки. При исследовании пожара выявить зоны максимального термического поражения можно по значительному разрушению материала, когда ультразвуковая волна перестает достигать приемника, однако, для разных участков необходимая для этого степень нагрева будет существенно отличаться, что не позволяет отнести получаемые при этом выводы о степени термического воздействия на материал к достоверным.

Среди лабораторных методов исследования материалов на основе цемента наибольшее распространение получил метод рентгеноструктурного анализа (РСА). В судебно-экспертных учреждениях МЧС России для проведения исследований данных объектов применяется РСА, реализуемый на дифрактометре РАДИАН, относящийся к приборам, наличие которых регламентируется Приказом МЧС России от 14 октября 2005 г. № 745 «О создании судебно-экспертных учреждений и экспертных подразделений федеральной противопожарной службы». Он предназначен, преимущественно для исследования медных проводников в геометрии Дебая-Шеррера с целью дифференциации коротких замыканий. Дифрактометр РАДИАН способен реализовывать измерение в геометрии Брэгга-Брентано при исследовании порошковых образцов, при этом прибор не проводит усреднение параллельных определений, что приводит к значительной систематической погрешности. Несмотря на это существуют рекомендуемые методики анализа искусственных каменных материалов на данном приборе. Это объясняется тем, что в пожарно-технической экспертизе анализ основан на проведении сравнительных исследований.

Сегодня в отличие от детально разработанной системы оценки качества количественного определения пока еще не существует общепризнанной системы метрологической оценки результатов качественного анализа.

Решение задачи качественного анализа, в том числе для сравнительных исследований в рамках пожарно-технической экспертизы, должно основываться на двух взаимно связанных системах – системе сбора доказательной информации об исследуемом объекте и системе математической обработки полученной информации. Последняя основана на определении набора показателей, имеющих логические связи между собой, выборе способа нормировки выбранных критериев по какому-либо установленному параметру.

Цементный камень, в отличие от искусственных каменных материалов на основе гипса или извести, обладает сложным неоднородным составом. Из литературных источников известно, что изменения, происходящие в нем при нагреве, будут зависеть от содержания в нем четырех основных фаз: алита (C_3S), белита (C_2S), алюминатов кальция, а также ферритной фазы. Также на результатах будет отражаться и содержание гипса, поскольку вводят его в цемент в количестве до 3,5 % [2, 3].

В качестве объекта исследования были выбраны образцы цементного камня, полученные из цемента марки М400 по соответствующей технологии в лабораторных условиях. Данная марка относится к алитовым, содержание алита в таких цементах может составлять от 50 до 70 %. Образцы цементного камня подвергались термическому воздействию в течение 30 минут в муфельной печи при температурах от 200 до 1000 °С.

При исследовании цементов огромное влияние на качество получаемых результатов оказывает отбор и подготовка проб. Все существующие на сегодняшний день методики исследования цементного камня предполагают измельчение и последующее просеивание с целью отделения крупных частиц наполнителя. При этом в разных методиках предлагается основываться на исследовании разных гранулометрических фракций. Размер применяемых для отсеивания сит варьирует от 30 до 100 мкм. В данном исследовании для анализа пробу цементного камня измельчали в фарфоровой ступке, просеивали через сито с размером ячейки 45 мкм и анализировали.

При исследовании образцов цементного камня не ставилась задача количественных определений. Для получения воспроизводимых результатов при заполнении кювет добивались однородной плотно набитой поверхности исследуемых образцов. Поэтому для дальнейшей интерпретации результатов необходимо выбрать способ нормировки получаемых результатов. Так как недостатком измерений на приборе РАДИАН в геометрии Брэгга-Брентано является отсутствие функции усреднения параллельных измерений, то проводилось не менее пяти измерений каждого из образцов при различных углах поворота плоскости кюветы перпендикулярно пучку рентгеновских лучей. Полученные дифрактограммы усреднялись, после чего проводилась их нормировка по максимальной интенсивности. Такой подход позволил добиться достаточной воспроизводимости как числа, так и интенсивности пиков на дифрактограммах, получаемых с помощью дифрактометра рентгеновского РАДИАН.

Цементный камень имеет сложный и неоднородный состав [3]. Поэтому трудно детализировать информацию об отдельных процессах, протекающих в нем при нагреве и связанных с дегидратацией и разложением его основных фаз, которые характеризуются схожими температурными диапазонами, одинаковыми продуктами реакции и низкой скоростью протекания.

Известно, что при нагреве в диапазоне до 300 °С в образцах цементного камня протекает несколько параллельных процессов [2, 3], связанных с испарением сорбированной влаги, удалением адсорбционной воды из гелеобразных продуктов гидратации и кристаллогидратной воды из гидросульфатоалюмината кальция (140 °С). В диапазоне 480–510 °С происходит процесс дегидратации $\text{Ca}(\text{OH})_2$, при 350–420 °С происходит разложение части карбонатов, присутствующих в образце с выделением CO_2 и образование CaO . При температуре около 800 °С происходит диссоциация CaCO_3 . При 1240 °С происходит интенсивное разложение карбонатов кальция.

На полученных дифрактограммах образцов присутствуют линии карбонатов кальция, гидроксида кальция и оксида кальция, интенсивность которых определяется степенью термического воздействия на образец, примеры дифрактограмм представлены на рис. 1–3.

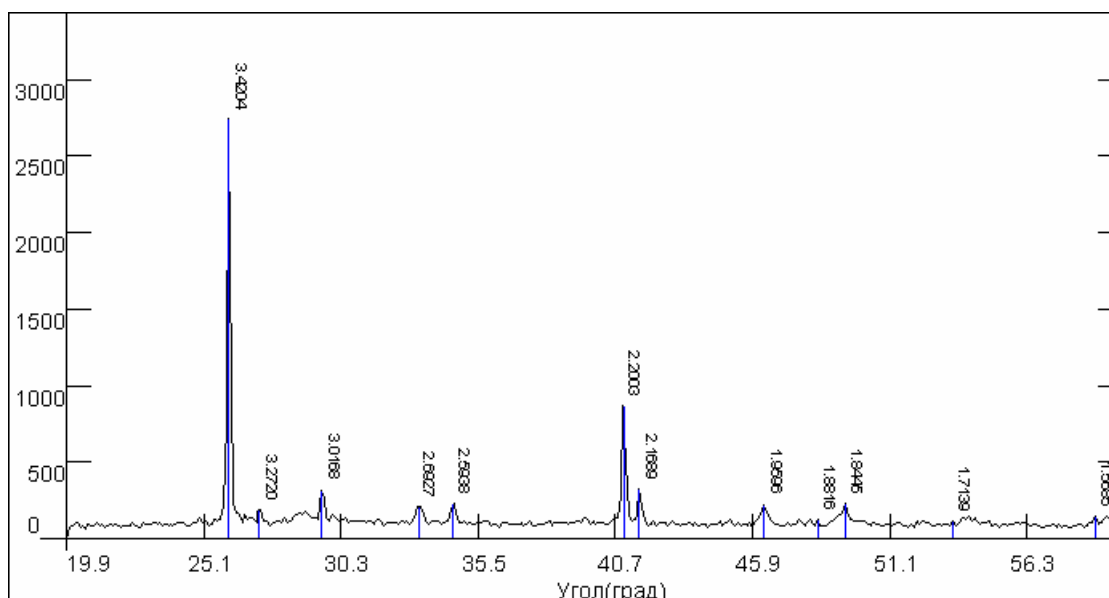


Рис. 1. Дифрактограмма образца цементного камня, после нагрева до 250 °С

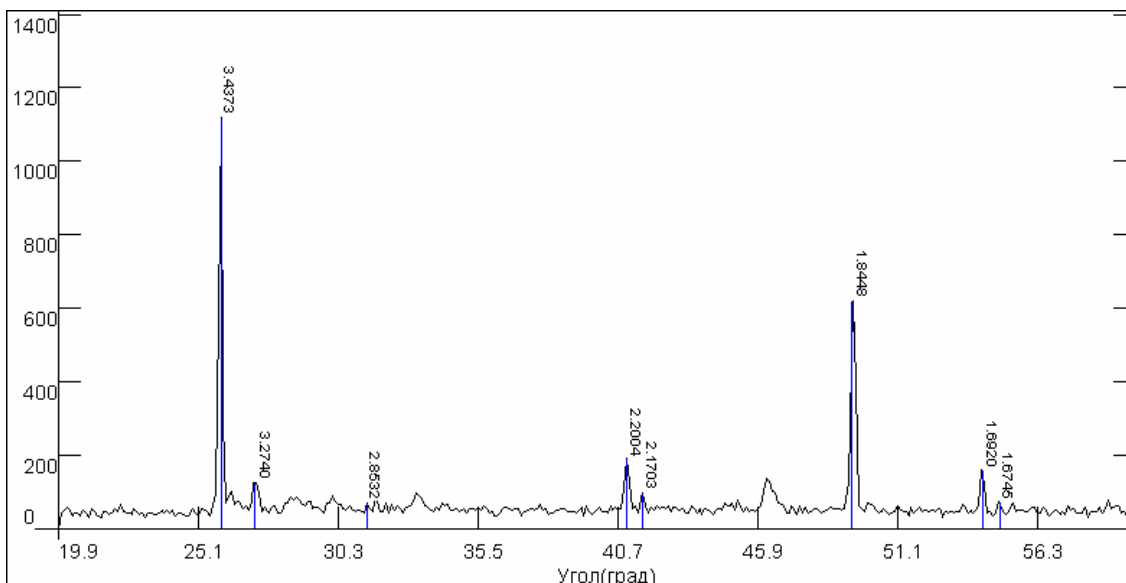


Рис. 2. Дифрактограмма образца цементного камня, после нагрева до 500 °С

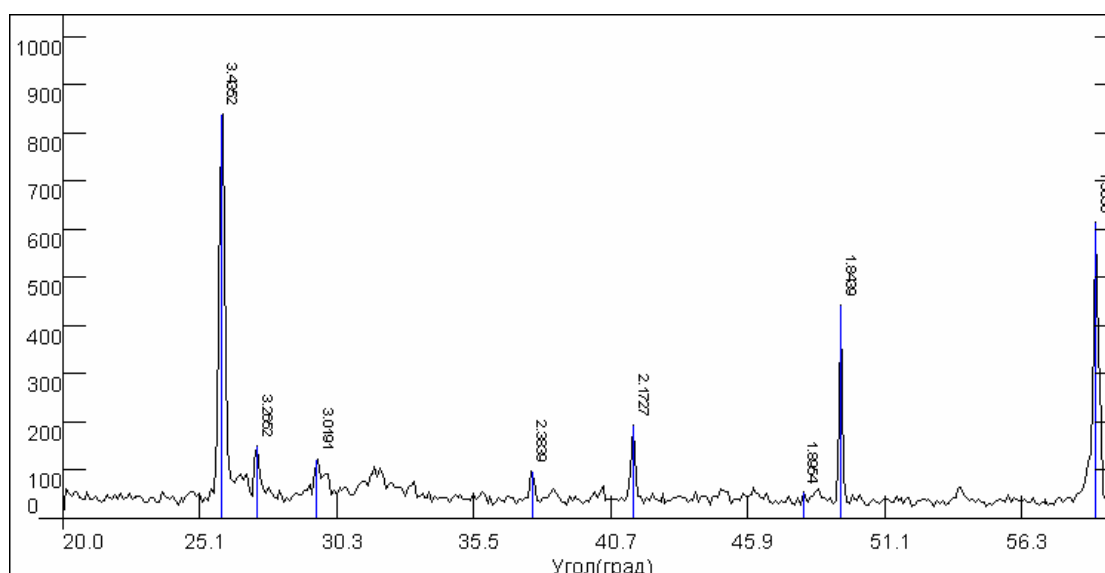


Рис. 3. Дифрактограмма образца цементного камня, после нагрева до 1000 °С

В качестве реперных были выбраны восемь из фиксируемых на дифрактограммах линий фаз, отличающихся наибольшей интенсивностью и фиксируемых на большинстве дифрактограмм. При сравнительном исследовании нет необходимости знать, каким конкретным соединениям принадлежат те или иные линии фаз, идентификацию можно с успехом проводить без идентификации всех пиков на дифрактограмме. Для последующего сравнения полученных результатов значения интенсивности линий на дифрактограммах нормировались по суммарной интенсивности восьми пиков. Результаты PCA образцов цементного камня, подвергнутых разной степени термического воздействия, представлены в табл. 1.

Для цементного камня линии, связанные с различными кристаллическими формами, не обнаруживают линейной зависимости от температуры. На рис. 4 представлены линии тренда, полученные для некоторых из них.

Таблица 1. Интенсивность линий на дифрактограммах образцов цемента, выдержанных при различных температурах

Температура нагрева образца, °С	Значение приведенной интенсивности линий при выбранных значениях межплоскостных расстояний							
	$I_{3,47}$	$I_{3,14}$	$I_{2,90}$	$I_{2,87}$	$I_{2,37}$	$I_{2,27}$	$I_{1,88}$	$I_{1,71}$
200	0,090	0,341	<0,001	0,338	<0,001	<0,001	0,231	<0,001
250	0,094	0,306	<0,001	0,345	<0,001	<0,001	0,256	<0,001
300	0,089	0,279	<0,001	0,285	<0,001	<0,001	0,248	0,099
350	0,123	0,247	<0,001	0,317	<0,001	<0,001	0,228	0,085
400	0,266	<0,001	0,167	<0,001	0,155	0,154	0,152	0,106
500	0,196	<0,001	0,144	<0,001	0,151	0,171	0,201	0,138
600	0,339	<0,001	0,192	<0,001	0,134	0,119	0,128	0,088
700	0,292	<0,001	0,219	<0,001	0,174	0,166	<0,001	0,150
800	0,285	<0,001	0,186	<0,001	0,200	0,206	<0,001	0,122
900	0,283	<0,001	0,194	<0,001	0,192	0,190	<0,001	0,141
1000	0,281	<0,001	0,194	<0,001	0,190	0,175	<0,001	0,160

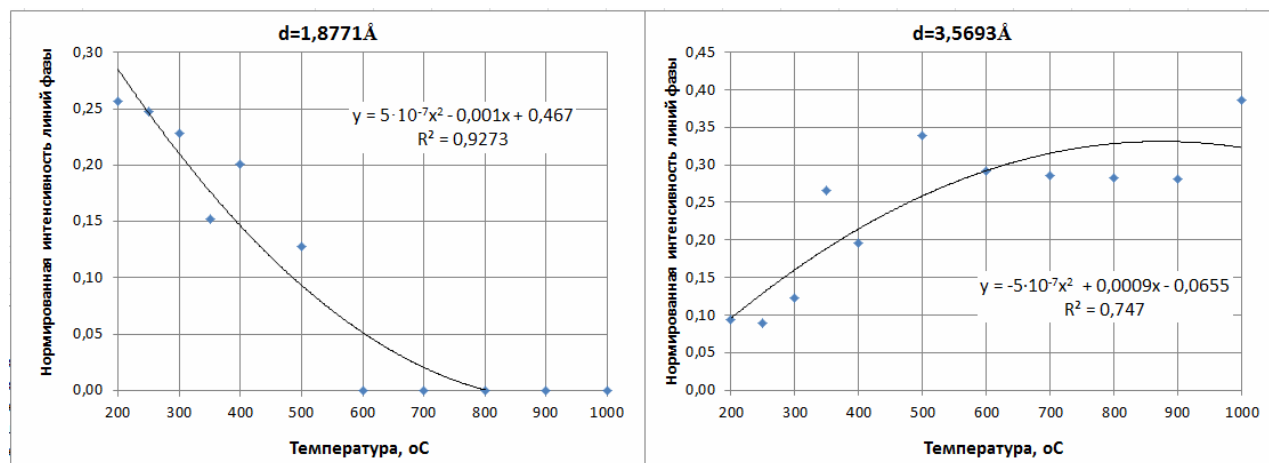


Рис. 4. Зависимости линий фаз различных кристаллических форм компонентов цементного камня, фиксируемых на дифрактограммах, от температуры

Такой сложный характер зависимостей связан с взаимным влиянием протекающих структурных преобразований. Для выбора линий, позволяющих оценить степень термического воздействия на материал, была проведена оценка с помощью параметрического коэффициента корреляции Пирсона r наличия линейной связи между температурой нагрева образцов и интенсивностью восьми наиболее характерных линий на дифрактограммах.

Полученная диагональная матрица коэффициентов корреляции представлена в табл. 2, для нее критическое значение $r_0 = 0,51$, число значимых коэффициентов корреляции ($r > r_0$) 34 (94 %).

Как видно, наибольшее значение коэффициентов корреляции наблюдается для линий $d=3,57$ и $d=1,88$. Для изучения взаимного влияния процессов, связанных с появлением на дифрактограммах данных линий, была построена матрица частных корреляций между значениями интенсивностей данных линий фаз (табл. 3).

Таблица 2. Диагональная матрица коэффициентов корреляции Пирсона

Параметр	T	$I_{3,57}$	$I_{3,14}$	$I_{2,90}$	$I_{2,87}$	$I_{2,37}$	$I_{2,27}$	$I_{1,88}$
$I_{3,57}$	0,81	–	–	–	–	–	–	–
$I_{3,14}$	-0,70	-0,89	–	–	–	–	–	–
$I_{2,90}$	0,67	0,85	-0,96	–	–	–	–	–
$I_{2,87}$	-0,69	-0,88	0,99	-0,96	–	–	–	–
$I_{2,37}$	0,79	0,86	-0,97	0,95	-0,97	–	–	–
$I_{2,27}$	0,77	0,83	-0,96	0,92	-0,96	0,99	–	–
$I_{1,88}$	-0,92	-0,83	0,77	-0,81	0,77	-0,87	-0,84	–
$I_{1,71}$	0,67	0,57	-0,75	0,71	-0,75	0,76	0,75	-0,70

Таблица 3. Частные корреляции

Параметр	T	$I_{3,57}$
$I_{3,57}$	0,204	–
$I_{1,88}$	-0,758	-0,378

Проведенный анализ показал, что данные параметры между собой не связаны, поскольку частная корреляция $-0,378$ по абсолютной величине ниже критического $0,628$. Однако коэффициент парной обратной корреляции ($-0,758$) выявил наличие высокой связи между выбранными показателями нормированных интенсивностей и температурой нагрева образца.

Из-за существенного разброса данных зависимости между степенью термического воздействия на образцы и интенсивностью пиков на дифрактограммах не столь очевидны, поэтому был проведен регрессионный анализ полученных результатов.

Среди регрессионных моделей обычно выделяют многопараметрические и однопараметрические модели, а также линейные модели относительно независимых переменных, нелинейные по переменным и нелинейные по параметрам. В данной работе был выбран метод оценки зависимости результатов РСА от температуры воздействия на материал с помощью множественной линейной регрессии. По данным коэффициентов корреляции для регрессионного анализа были выбраны интенсивности линий фаз.

В результате было получено уравнение регрессии:

$$T=668 + 394 \cdot I_{3,57} - 1964 \cdot I_{1,87}.$$

Коэффициент детерминации полученной множественной линейной регрессионной зависимости составляет $R^2=0,85$, при этом значимость нулевой гипотезы составляет $0,0007$. Таким образом, можно сделать вывод о том, что регрессионная модель адекватна экспериментальным данным.

Предложенная зависимость позволяет с помощью результатов РСА приблизительно оценить температуру воздействия на материал, для целей пожарно-технической экспертизы получаемое значение температуры удобнее использовать в качестве критерия сравнения при изучении динамики и направления распространения горения при пожаре. При этом метод РСА, реализуемый на приборе РАДИАН и позволяющий получать данные о структуре материала относительно быстро, может применяться в качестве скринингового. Нанося рассчитанные значения на схему отбора проб, можно выявить зоны, различающиеся степенью термического воздействия. Для определения значения температуры нагрева материала внутри этих зон необходимо использовать более эффективные, но сложные и длительные методы исследования, например, синхронный термический анализ.

Полученные результаты справедливы только для рассматриваемого в работе типа цементного камня. В дальнейшем необходимо изучение материалов на основе других типов цементов для создания базы данных, применяемой как в экспертизе пожаров, так и при оценке характеристик строительных конструкций на объектах промышленности.

Литература

1. Расследование пожаров: учеб. / под ред. Г.Н. Кириллова, М.А. Галишева, С.А. Кондратьева. СПб.: С.-Петербур. ун-т ГПС МЧС России, 2007. 544 с.
2. Макарова И.А., Лохова Н.А. Физико-химические методы исследования строительных материалов : учеб. пособие. 2-е изд. перераб. и доп. Братск: Братский гос. ун-т, 2011. 139 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.