

**ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«ИВАНОВСКАЯ ПОЖАРНО-СПАСАТЕЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ ГОСУДАРСТВЕННОЙ
ПРОТИВОПОЖАРНОЙ СЛУЖБЫ МИНИСТЕРСТВА РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
ПО ДЕЛАМ ГРАЖДАНСКОЙ ОБОРОНЫ, ЧРЕЗВЫЧАЙНЫМ СИТУАЦИЯМ И
ЛИКВИДАЦИИ ПОСЛЕДСТВИЙ СТИХИЙНЫХ БЕДСТВИЙ»**

Е. В. КАРАСЕВ

Н. А. ТАРАТАНОВ

ПОЖАРНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ЭКСПЕРТИЗА

Лабораторный практикум

Иваново 2018

Рецензенты:

А. Л. Никифоров (профессор кафедры пожарной безопасности объектов защиты (в составе УНК «Государственный надзор») ФГБОУ ВО Ивановской пожарно-спасательной академии ГПС МЧС России, старший научный сотрудник, доктор технических наук)

В. В. Серов (начальник ФГБУ «Судебно-экспертное учреждение Федеральной противопожарной службы «Испытательная пожарная лаборатория» по Ивановской области» майор внутренней службы)

*Издается по решению Редакционно-издательского совета
Ивановской пожарно-спасательной академии
(Протокол № 4 от 28.06.2018 г.)*

Карасев, Е. В.

Пожарно-техническая экспертиза: лабораторный практикум / Е. В. Карасев, Н. А. Таратанов. – Иваново: ФГБОУ ВО Ивановская пожарно-спасательная академия ГПС МЧС России, 2018. – 151 с.

Лабораторный практикум по дисциплине «Пожарно-техническая экспертиза» предназначен для обучающихся по специальности 40.05.03 «Судебная экспертиза» и содержит описание одиннадцати лабораторных работ: установление поджога как причины пожара, применение хроматографических методов в экспертизе пожаров, использование методов термического анализа, флуоресцентной спектроскопии, методов молекулярной и атомной спектроскопии, металлографические и морфологические исследования, рентгеноструктурный анализ оплавлений медных проводников, ультразвуковые, магнитные, вихретоковые методы исследований веществ, материалов и изделий, исследование после пожара обугленных останков древесины и древесных материалов в целях судебной пожарно-технической экспертизы.

При проведении лабораторных работ обучающиеся получают навыки самостоятельной работы с оборудованием для полевых и лабораторных исследований проб и образцов, изъятых с места пожара, обработки и объяснения результатов экспериментов, сопоставления результатов теоретического анализа с экспериментальными данными.

ВВЕДЕНИЕ

Экспертная практика показывает, что применение инструментальных, научно обоснованных методов исследования места пожара и изымаемых предметов значительно расширяет возможности их предварительного исследования на месте происшествия пожарно-техническим специалистом. Дальнейшее использование данных методов при выполнении пожарно-технических экспертиз и исследований в лабораторных условиях повышает доказательную силу выводов эксперта ввиду объективности полученных результатов, что используется при рассмотрении заключений пожарно-технической экспертизы в судах как по уголовным и административным, так и по гражданским делам.

Лабораторный практикум имеет целью закрепление теоретических знаний обучаемых по дисциплине «Пожарно-техническая экспертиза», приобретение практических навыков обращения с предметами и веществами, обнаруживаемыми на местах пожаров, а также их экспертного исследования. Будущие пожарные специалисты обязательно должны представлять себе современные методики и средства научно-технического обеспечения расследования пожаров их возможности и область применения.

Представленные в лабораторном практикуме работы сориентированы главным образом на этап предварительных исследований, которые могут проводиться непосредственно на месте пожара с использованием приборов и технических средств, которые включены в комплектацию передвижной пожарно-технической лаборатории. В лабораторный практикум также включены некоторые работы, сущность которых заключается в классическом для пожарно-технической экспертизы исследовании металлических проводников со следами оплавлений с целью диагностики природы этих оплавлений применительно к причине и условиям их формирования.

Применение современных технико-криминалистических средств (ТКС) исследования пожаров открывают новые возможности решения основной задачи пожарно-технической экспертизы на месте происшествия - определения местоположения очага (очагов) пожара, что в совокупности с ситуационным и инженерно-техническим анализом позволит решить вопрос о причине пожара.

В результате развития навыков использования ТКС значительно повышается эффективность осмотра места пожара, прежде всего, за счет выявления наиболее информативных следов и вещественных доказательств. Комплекты приборов и устройств позволяют уже на месте происшествия провести предварительные исследования, позволяющие выявить зону очага (очагов) пожара и, как следствие, определить причину возникновения пожара. Последнее приобретает решающее значение при осмотре мест крупных пожаров, сопровождающихся практически полным выгоранием предметов вещной обстановки, строительных материалов и конструкций, когда традиционная методика визуального выявления очаговых признаков не применима.

Число включенных в лабораторный практикум работ определено часами учебного плана по дисциплине «Пожарно-техническая экспертиза», которые могут быть выделены на лабораторные работы.

Отличительной особенностью представленных в лабораторном практикуме работ является их неформальность, необходимость комплексного применения знаний в области расследования и экспертизы пожаров для объяснения получаемых результатов, их значимости для решения прикладных задач применительно к выяснению причины возникновения пожара и обстоятельств его развития.

Особое внимание при производстве исследований вещественных доказательств инструментальными методами исследования необходимо уделить качественному выбору и отбору проб для исследования. Получение объективной информации при исследовании вещественных доказательств возможно только при условии исследования однородных веществ и материалов, установленного порядка отбора проб и с четким соблюдением требований регламента использования технико-криминалистических средств.

При подготовке обучаемых к выполнению лабораторной работы необходимо ознакомится с общими требованиями к выполнению лабораторных работ, обработки получаемых данных и оформлению отчетов, мерами безопасности при работе в лаборатории исследования пожаров, а также техническими характеристиками применяемого оборудования и правилами его использования.

При подготовке лабораторного практикума использовался опыт организации проведения лабораторных работ, отраженный в работе «Расследование пожаров. Лабораторный практикум» (авторы Галишев М.А., Кондратьев С.А., Моторыгин Ю.Д. и др.) изд. Санкт-Петербургского университета МЧС России.

ОБЩИЕ ТРЕБОВАНИЯ К ВЫПОЛНЕНИЮ ЛАБОРАТОРНЫХ РАБОТ, ОБРАБОТКЕ ПОЛУЧАЕМЫХ ДАННЫХ И ОФОРМЛЕНИЮ ОТЧЕТОВ

Для успешного выполнения лабораторной работы обучаемому необходимо изучить теоретический материал по соответствующей теме для того, чтобы перед началом выполнения лабораторной работы пройти краткое собеседование с преподавателем и получить допуск к технико-криминалистическим средствам исследования пожара.

В каждой лабораторной работе Практикума изложены:

- цель работы;
- имеющие непосредственное к ней отношение основные теоретические положения;
- описание лабораторной работы, включая используемые приборы и оборудование;
- порядок подготовки и проведения опытных действий;
- контрольные вопросы для проверки усвоения материала.

Такая структура представленного в Лабораторном практикуме материала должна помочь в самостоятельной подготовке к лабораторной работе, способствовать осмысленному и активному ее выполнению.

В процессе проведения лабораторной работы запись исходных данных, результатов испытаний, расчет конечных величин, их оценка и комментарий должны проводиться в специальных тетрадях или на отдельных листах.

Оформление работы, графическое представление результатов там, где это необходимо в соответствии с методическими указаниями лабораторного практикума, должно быть выполнено с соблюдением математических методов обработки результатов.

Приступая к выполнению работы, обучаемый должен получить у преподавателя задание, содержащее характеристики исследуемого объекта (вещества, материала, предмета) и конкретные условия проведения исследования.

При выполнении работы обучаемый должен быть знаком с правилами техники безопасности работы в лаборатории и пожароопасными свойствами исследуемого объекта, а также особенностями обращения с используемыми приборами и оборудованием.

МЕРЫ БЕЗОПАСНОСТИ ПРИ РАБОТЕ В ЛАБОРАТОРИИ ИССЛЕДОВАНИЯ ПОЖАРОВ

При работе в лаборатории необходимо быть внимательным и соблюдать исключительную осторожность. Невнимательное изучение характеристик ТКС и свойств веществ, неаккуратность и отступление от правил техники безопасности и порядка проведения работы могут повлечь за собой тяжелые последствия.

Обучаемые и преподаватели обязаны соблюдать следующие правила:

1. постоянно поддерживать чистоту и порядок;
2. не загромождать проходы, выходы и подходы к первичным средствам пожаротушения какими-либо предметами;
3. знать о наличии и месте расположения первичных средств пожаротушения (огнетушителей), в случае обнаружения их отсутствия или неисправности немедленно докладывать преподавателю или сотруднику кафедры;
4. техническое состояние электрооборудования в помещении должно исключать возможность искрообразования, все провода должны иметь надежную и неповрежденную изоляцию, электроприборы и оборудование должны иметь защитное заземление или зануление.

Обучаемым запрещается:

- оставлять без присмотра включенные приборы и оборудование;
- допускать эксплуатацию приборов с признаками неисправности;
- загрязнять столы и шкафы.

Приступать к выполнению лабораторной работы разрешается только после инструктажа и соответствующей записи в журнале.

Обучаемый обязан строго соблюдать порядок выполнения работы, убрать с рабочего места все посторонние предметы, выяснить у преподавателя все возникающие в процессе работы вопросы.

Во избежание случайных отравлений запрещается подносить ко рту лабораторную посуду.

Испытуемые жидкости набирать только пипеткой или резиновой грушей.

Категорически запрещается сливать в канализацию легковоспламеняющиеся и горючие жидкости, засорять грязью, твердыми предметами (бумага, древесина, битое стекло) раковины канализации.

В лаборатории категорически запрещается:

- а) мыть оборудование, пол, столы бензином, керосином и другими легко воспламеняющимися и горючими жидкостями;
- б) хранить ветошь, салфетки и другие предметы, смоченные легко воспламеняющимися жидкостями.

Запрещается проводить вблизи открытого огня какие-либо работы, кроме предусмотренных описанием.

Все работы с легко воспламеняющимися и горючими жидкостями должны проводиться в вытяжном шкафу или под вытяжным зонтом при работающей вентиляции.

По окончании работы необходимо:

- отключить все электрооборудование и приборы;
- отключить подачу воды (там, где это предусмотрено регламентом);
- извлечь элементы питания из аккумуляторных отсеков полевых средств;
- произвести уборку рабочих мест и убрать мусор и посторонние предметы;
- сдать помещение преподавателю, дежурному сотруднику кафедры.

Действия при пожаре:

- при обнаружении признаков загорания или пожара доложить об этом преподавателю или дежурному сотруднику кафедры, при невозможности этого - сообщить о пожаре (загорании) дежурному по академии и действовать по их указанию;
- обесточить помещение;
- обеспечить безопасную эвакуацию людей;
- приступить к тушению подручными средствами пожаротушения.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 1.

ВЫЯВЛЕНИЕ ОСТАТКОВ ГОРЮЧЕЙ ЖИДКОСТИ НА ПРЕДМЕТАХ С МЕСТА ПОЖАРА С ПОМОЩЬЮ ГАЗОАНАЛИЗАТОРОВ

Цель и задачи работы: Отработка навыков использования технико-криминалистических средств для обнаружения следов интенсификаторов горения при осмотре объектов.

Содержание работы:

1. Анализ основных характеристик ЛВЖ, ГЖ как потенциальных интенсификаторов горения на пожаре.
2. Ознакомление с технико-криминалистическими средствами, применяемыми для обнаружения и исследования следов интенсификаторов горения.
3. Проведение исследований.
4. Формулирование выводов по полученным данным.

Оборудование и материалы, используемые в работе:

- фотоионизационный одноканальный газоанализатор (Колион-1В);
- химический универсальный газоанализатор (УГ-2);
- химический газоанализатор многоканальный (ГХМ-ЭП);
- ватные диски;
- интенсификаторы горения (бензин, керосин, дизельное топливо, ацетон, растворитель 646, растительное масло).

Теоретическая часть

При отработке в ходе расследования пожара версии поджога, как правило, возникает необходимость поисков на месте пожара остатков так называемых «инициаторов горения» - веществ и материалов, которые используются злоумышленником как средство поджога. Обычно такими инициаторами являются легковоспламеняющиеся и горючие жидкости (ЛВЖ и ГЖ). Для обнаружения ЛВЖ и ГЖ непосредственно на месте пожара в 50-60-х годах использовали специальные порошки (жиро- и спирторастворимые красители) и ультрафиолетовые осветители - методы малоэффективные и к настоящему времени морально устаревшие. С 70-х годов, за рубежом (в первую очередь в США, где проблема борьбы с поджогами стояла наиболее остро) начали активно применять для обнаружения на месте пожара паров ЛВЖ специальные газоанализаторы и газовые хроматографы, а затем и специально тренированных собак.

В России в последние годы в испытательных пожарных лабораториях и экспертных подразделениях достаточно широкое применение при работе непосредственно на пожаре, а иногда и в лабораториях, получили газоанализаторы. Обычно применяются газоанализаторы двух типов - полуавтоматические газоанализаторы с детекторами различных типов (термохимическими, фотоионизационными, с детектором по теплопроводности и др.) и химические газоанализаторы с индикаторными трубками. И те и другие достаточно доступны и дешевы,

их применение не требует специальной подготовки. Однако методология применения и трактовка получаемых результатов - не столь простое дело, как кажется. На местах пожаров могут находиться самые разнообразные горючие вещества, среди которых значительную часть составляют легковоспламеняющиеся и горючие жидкости, горючие газы (интенсификаторы горения). Вещества такого рода могут быть использованы при совершении поджога или просто храниться на объекте, не имея отношения к причине происшедшего пожара, и такая дифференциация должна осуществляться в ходе расследования пожара. Также названные вещества могут находиться внутри или снаружи некоторых предметов, обнаруживаемых при осмотре места происшествия, а также приобщаемых к материалам дела в ходе расследования (например, предметов одежды и обуви лиц, подозреваемых в совершении поджога).

Для установления вида (групповой идентификации) этих веществ необходимо обнаружить местонахождение их следов и изъять пробу, подлежащую последующему лабораторному исследованию.

Обнаружение следов указанных веществ с помощью газоанализаторов основывается на их способности насыщать атмосферу места происшествия в виде газового или парового компонента атмосферы.

Определение летучих компонентов предпочтительно проводить непосредственно на месте контроля. В настоящее время выпускаются высокоточные газоанализаторы, в которых используются интеллектуальные сенсоры с цифровой индикацией. Наибольшим удобством и надежностью отличаются четыре типа сенсоров: электрохимические, термokatалитические, оптические (инфракрасные) и фототинизационные. Принцип действия оптического газоанализатора основан на способности молекул большинства газов, избирательно поглощать инфракрасное излучение. При этом каждый газ имеет свои, характерные только для него полосы поглощения, и по величине поглощения излучения, прошедшего сквозь газовую пробу, можно измерить концентрацию газа.

Преимущество оптических газоанализаторов по сравнению с электрохимическими, термokatалитическими, полупроводниковыми датчиками заключается в отсутствии контакта между загазованной атмосферой и чувствительными элементами: сквозь газовую пробу проходит лишь луч света, а излучатель и фотоприемник защищены прозрачными окнами из химически стойкого стекла. Поэтому для оптических газоанализаторов безопасны химически агрессивные вещества и соединения (хлор, сера, фосфор, фтор, аммиак, окислы азота, тетраэтилсвинец), выводящие из строя газоанализаторы, в основе действия которых лежат химические реакции. Уникальная особенность оптических газоанализаторов - избирательность. В них исключается реакция на другие вещества, так как спектры поглощения различных газов не совпадают. Газоанализаторы обеспечивают световую и звуковую предупредительную и аварийную сигнализацию по двум фиксированным уровням в каждом из каналов.

1.1. Полевые газоанализаторы с фотоионизационными детекторами

Широкое распространение получили также полевые газоанализаторы с фотоионизационными детекторами. Фотоионизационные детекторы довольно просты и недороги. Они способны фиксировать любые вещества с потенциалом ионизации менее 10,8 эВ, в число которых входят органические вещества различных классов - предельные углеводороды (от бутана и выше), алифатические альдегиды и кетоны, спирты, простые эфиры, сложные эфиры, кислоты; олефины; амины; ароматические углеводороды и другие. Имеют потенциал ионизации более 10,8 эВ и не фиксируются датчиком лишь самые легкие представители указанных классов соединений: метан, этан, пропан, формальдегид, метанол, муравьиная кислота. Также не определяются данным детектором также оксид и диоксид углерода, кислород, водород, азот, фтор, хлор, фтористый, хлористый, бромистый водороды и некоторые другие газы. Из приведенного перечня следует, что газоанализаторы с фотоионизационными детекторами не регистрирует утечки бытового магистрального газа, содержащего в основном метан, но способен фиксировать наличие баллонного газа, содержащего пропан-бутановую смесь.

Из приведенного выше экскурса в терминологическую область следует, что решаемые при поисках и исследовании остатков инициаторов горения задачи корректно было бы обозначать следующим образом:

- обнаружение;
- классификация (диагностика);
- идентификация.

Две первые задачи нужно рассматривать как основные. Третья задача в редких случаях, но тоже может быть поставлена перед экспертом, участвующим в расследовании пожара. Необходимость идентификации может, например, возникнуть при сравнительном исследовании остатков горючей жидкости в таре, найденной на пожаре, и остатков ГЖ на обгоревшем объекте-носителе. Задача эта, правда, не всегда разрешима, особенно, если один (или оба) сравниваемых объекта подверглись испарению, частично выгорели и т.д.

Термин «классификация» воспринимается как не очень привычный и удачный. Поэтому вместо «обнаружение и классификация» чаще используется словосочетание «обнаружение и исследование». Условимся под последним термином (исследование) понимать решение именно классификационных задач. Как показывает экспертная практика, из традиционных инициаторов горения - легко воспламеняющихся и горючих жидкостей - наиболее часто (в 70- 80 % случаев) поджигателями используются светлые нефтепродукты - бензины, керосин, дизельные топлива. Сравнительно реже применяются другие нефтепродукты, а также растворители для лаков и красок, олифа, клеи, другие органические жидкости, вплоть до дезодорантов, духов, одеколona. Следы инициаторов горения в очаговой зоне могут быть обнаружены путем измерения в воздухе концентрации паров ЛВЖ и ГЖ. Приборами, позволяющими обнаружить в воздухе наличие паров ЛВЖ и ГЖ, являются газоанализаторы с электронными детекторами или индикаторными трубками. При обнаружении наличия паров ЛВЖ и ГЖ, в зоне

наибольшей их концентрации, целесообразно отбирать пробы для дальнейшего их исследования в лабораторных условиях.

Оборудование и материалы, используемые в работе:

- фотоионизационный газоанализатор;
- вата хлопчатобумажная;
- набор различных ЛВЖ (ГЖ);
- шприц медицинский на 2 мл.

В данной лабораторной работе в качестве средства инструментального контроля используется фотоионизационный газоанализатор Колион-1В, который предназначен для измерения концентрации углеводородов нефти (за исключением метана, этана и пропана) и нефтепродуктов (бензина, керосина, дизельного топлива и др.) в рабочей зоне.

На практике он применяется: с целью контроля содержания вредных паров и газов, для обнаружения утечек в помещениях насосных по перекачке легковоспламеняющихся нефтепродуктов, при контроле среды в процессе зачистке резервуаров, в ёмкостях для транспортировки и хранения нефтепродуктов перед проведением сварочных работ, а также для определения наличия нефтепродуктов в загрязнении почвы путём измерения их содержания в воздушном слое, находящемся над анализируемым участком почвы. Внешний вид прибора показан на рис. 1.1., а его устройство на рис. 1.2. – 1.4.

1.2. Технические характеристики одноканального переносного газоанализатора «Колион-1В»

Газоанализатор Колион-1В выпускается во взрывозащищенном исполнении для применения во взрывоопасных зонах, где по условиям эксплуатации возможно образование взрывоопасных смесей категории IIА, IIВ, температурных групп Т1 – Т4 по ГОСТ Р 51330.11. Газоанализатор без памяти соответствует ГОСТ Р 51330.0, ГОСТ Р 51330.10, имеет вид взрывозащиты - «Искробезопасная электрическая цепь» с уровнем взрывозащиты «ib» (Взрывобезопасный), маркировку взрывозащиты – ExibIIBT4.

Газоанализатор Колион-1В имеет звуковую и световую сигнализации о превышении измеряемой концентрации заданного порога. Технические характеристики газоанализатора приведены в табл. 1.1.



Рис. 1.1. Фотоионизационный газоанализатор Колион-1В

Таблица 1.1. Технические характеристики газоанализатора Колион-1В

Наименование параметра	Характеристики параметра
Принцип измерения газоанализатора	Фотоионизационный
Отбор пробы	Принудительный
Диапазон измерения газоанализатора, мг/м ³	0-2000
Основная погрешность, %	±15
приведенная	0 - 10 мг/м ³
относительная	10 - 2000 мг/м ³
Сигнализация	Световая и звуковая
Габаритные размеры газоанализатора, мм	65 / 205 / 180
Масса газоанализатора, кг	1,3
Питание газоанализатора	NiMH аккумуляторы
Время работы от аккумуляторов газоанализатора, ч	Не менее 8
Длина пробоотборной трубки, м	от 1 до 10 по отдельному заказу (по умолчанию 1м)
Рабочие условия эксплуатации: температура, °C относительная влажность, %	от минус 30 до 45 от 10 до 90 (неконденсируемая)
Маркировка взрывозащиты газоанализатора: без памяти, со встроенной памятью	ExibIIBT4 1ExibIIBT4 X
Средний срок службы газоанализатора, лет	не менее 6
Межповерочный интервал, мес.	12
Гарантийный срок газоанализатора, мес	18

Степень защиты от пыли и влаги газоанализатора Колион-1В не ниже IP40 по ГОСТ 14254. Возможна поставка газоанализатора Колион-1В в защитной оболочке IP 67. Порог срабатывания сигнализации газоанализатора Колион-1В может устанавливаться в диапазоне от 5 до 1999 мг/м³. Предел допускаемой погрешности срабатывания сигнализации - ±10% от установленного значения. Время срабатывания сигнализации после установления факта превышения установленных порогов в 1,5 раза не должно превышать 10 с. Время выхода газоанализатора Колион-1В на режим после включения - не более 15 мин. Номинальное напряжение встроенного блока аккумуляторов - 6 В.

Питание зарядного устройства газоанализатора Колион-1В производится от сети переменного тока напряжением (220 +22-33) В частотой (50 ± 1) Гц. Потребляемая мощность при заряде аккумуляторной батареи - не более 1,5 ВА.

Время непрерывной работы до разрядки блока аккумуляторов в нормальных условиях - не менее 8 часов. Время зарядки блока аккумуляторов – не более 12 часов. Газоанализатор Колион-1В имеет световую сигнализацию разрядки блока аккумуляторов.

Все части газоанализатора Колион-1В изготовлены из коррозионно-стойких материалов или защищены коррозионно-стойкими покрытиями в соответствии с ГОСТ 9.301. Средняя наработка на отказ - не менее 10000 ч. Критерием

отказа газоанализатора Колион-1В является несоответствие требованиям допускаемой основной погрешности. Средний ресурс работы газоанализатора до ремонта – не менее 10000 ч. Средний срок службы газоанализатора Колион-1В – не менее 6 лет.

1.3. Устройство газоанализатора Колион-1В

Анализируемый воздух непрерывно прокачивается через фотоионизационный датчик (ФИД) газоанализатора с помощью встроенного компрессора. Значение концентрации в мг/м³ представляется в цифровом виде на жидкокристаллическом индикаторе. Для проведения измерений в удаленных и труднодоступных местах используются пробоотборник, металлический наконечник, удлинитель пробоотборника, длина которого может достигать 10 м, а также телескопическая штанга длиной 1,6 или 3,2 м. Газоанализатор оснащен сигнальным устройством, обеспечивающим звуковую и световую сигнализацию при превышении измеряемой концентрацией установленного порога.

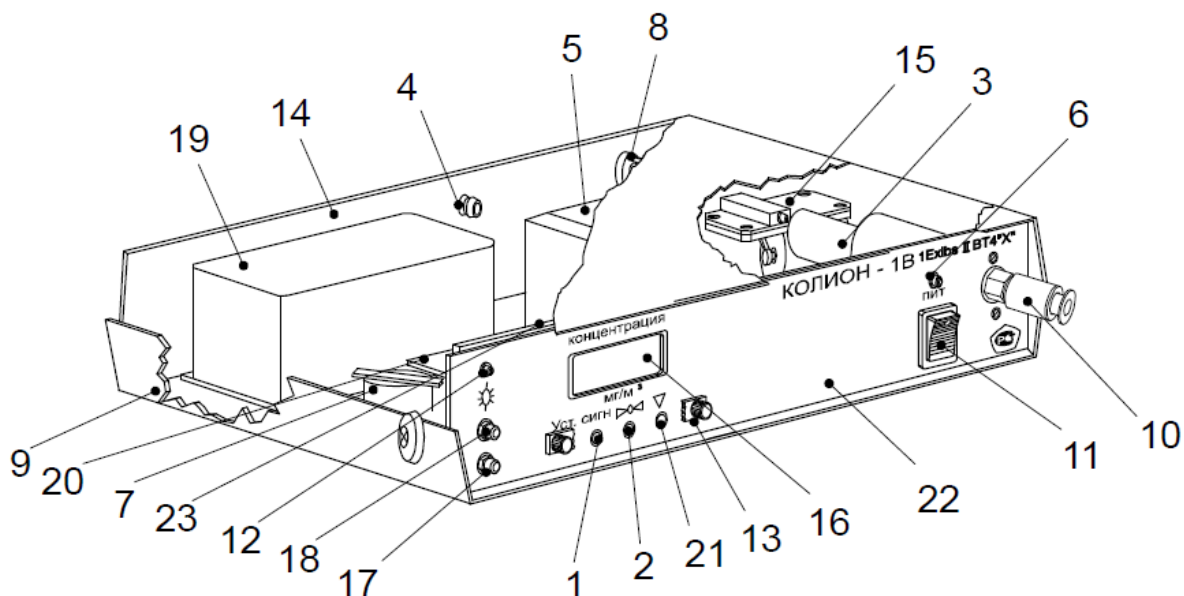


Рис. 1.2. Устройство газоанализатора Колион-1В

1.-резистор установки порога срабатывания сигнализации, 2.-резистор установки нуля, 3.-фотоионизационный детектор (ФИД), 4.-штуцер сброса воздуха, 5.-высоковольтный блок, 6.-светодиод включения, 7.-пьезоизлучатель, 8.-разъем ЗАРЯД, 9.-нижняя крышка, 10.-штуцер входной, 11.-тумблер включения газоанализатора, 12.-светодиод сигнализации, 13.-защитная планка, 14.-задняя панель, 15.-микронасос, 16.-индикатор цифровой жидкокристаллический, 17.-кнопка установки порога срабатывания сигнализации, 18.-кнопка подсветки индикатора, 19.-блок аккумуляторов, 20.-плата индикации, 21.-резистор установки чувствительности, 22.-передняя панель, 23.-плата обработки

В газоанализаторе использован фотоионизационный метод детектирования, основанный на ионизации молекул вещества вакуумным ультрафиолетовым

(ВУФ) излучением. Корпус газоанализатора КОЛИОН-1В состоит из верхней и нижней пластмассовых крышек, а также из лицевой и задней металлических панелей. Панели установлены в пазах крышек прибора, которые соединены между собой с помощью винтов. Газоанализатор снабжен ремнем для переноски, закрепленном на сумке - укладке.

В корпусе газоанализатора размещены:

- фотоионизационный детектор (ФИД) (3);
- микронасос (15);
- плата питания (20);
- блок аккумуляторов (19);
- пьезоизлучатель (7);
- плата обработки (23) с цифровым жидкокристаллическим индикатором (16).

Микронасос газоанализатора предназначен для забора анализируемого воздуха и подачи его в ионизационную камеру фотоионизационного детектора (ФИД). Плата питания предназначена для преобразования напряжения 6 В блока аккумуляторов в ряд напряжений (+3, ±4, +15, +300 В); для питания платы обработки, ФИД, микронасоса.

Блок аккумуляторов обеспечивает работу газоанализатора в автономном режиме. Плата обработки газоанализатора предназначена для усиления и обработки сигнала ФИД, для формирования управляющих сигналов индикации и включения сигнализации. Индикатор цифровой жидкокристаллический установлен на плате обработки и служит для индикации измеряемой концентрации вещества и устанавливаемого порога срабатывания сигнализации в мг/м³. Пьезоизлучатель подает звуковой сигнал при превышении измеряемой концентрацией установленного порога срабатывания. На передней панели газоанализатора установлены: тумблер включения газоанализатора (ПИТ) (11), штуцер входной (10) для подключения пробоотборника, кнопка (17) и резистор установки порога срабатывания сигнализации УСТ. СИГН (1), индикатор КОНЦЕНТРАЦИЯ (16). На передней панели установлены также светодиоды включения прибора (6) (зеленый) и световой сигнализации (12) (красный), резистор установки нуля (2) и резистор установки чувствительности (21), кнопка подсветки индикатора (18). Резисторы (1), (2), (21) закрыты защитной планкой (13). На задней панели газоанализатора расположен разъем для подключения зарядного устройства ЗАРЯД (8) и штуцер сброса воздуха (4). С газоанализатором используется пробоотборник при проведении измерений в местах, удаленных от газоанализатора, а также при поиске утечек в технологическом оборудовании.

1.4. Принцип действия фотоионизационного детектора (ФИД) газоанализаторов Колион-1

Работа ФИД основана на измерении тока, вызванного ионизацией молекул газов и паров фотонами, излучаемыми источником вакуумного ультрафиолетового (ВУФ) излучения – ВУФ-лампой. На рис. 1.3 схематически изображен ФИД газоанализаторов Колион-1.

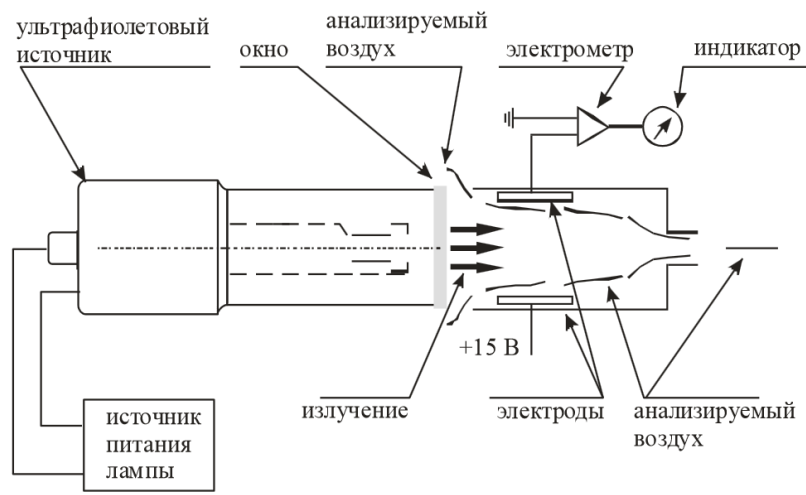
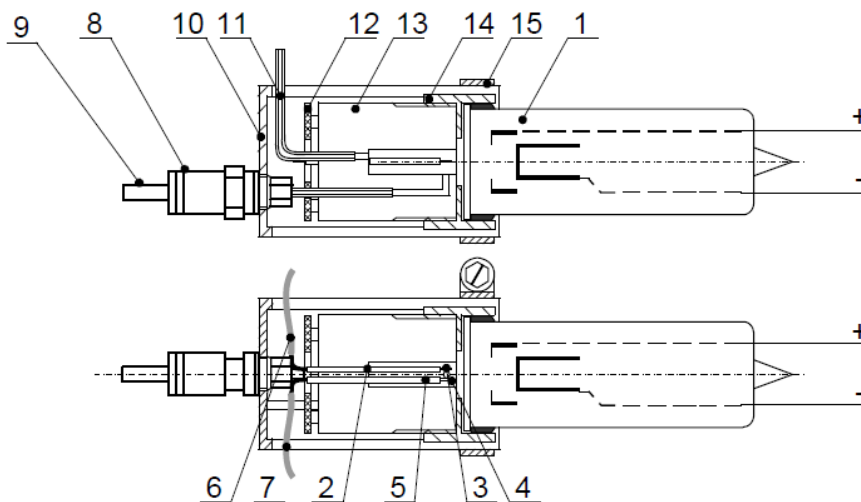


Рис. 1.3. Принципиальная схема ФИД газоанализатора Колион-1



б)

Рис. 1.4. Устройство ФИД газоанализатора Колион-1В

1 – лампа тлеющего разряда; 2, 5 – фторопластовая трубка; 3, 4 – электрод;
6, 7 – кабель; 8 – штуцер входной; 9 – входной трубопровод; 10 – держатель;
11 – выходной трубопровод; 12 – плата; 13 – изолирующая втулка; 14 – корпус;
15 – хомут

ВУФ-излучение через окно лампы выходит в ионизационную камеру, где установлены два электрода, один из которых соединен с источником питания, а другой с электрометром. В ионизационную камеру подается проба. Под действием излучения компоненты с энергией ионизации, меньшей энергии фотонов, испускаемых ВУФ-лампой, ионизируются, образуя токовый сигнал, величина которого пропорциональна концентрации примесей. При этом компоненты чистого воздуха, а именно кислород, азот, аргон, имеющие более высокие потенциалы ионизации, не ионизируются. Фотоионизационный метод детектирования позволяет измерять концентрации большого числа органических веществ, включая компоненты нефти и нефтепродуктов, в диапазоне от единиц до тысяч мг/м³. ФИД различных изготовителей значительно отличаются друг от друга по стабильности и сроку службы.

ФИД характеризуются высокой чувствительностью, устойчивостью к концентрационным перегрузкам, стабильностью, имеют длительный срок службы и неограниченный срок хранения. На работу ФИД не влияет температура окружающей среды. Вместе с тем, хотя молекулы воды не ионизируются ВУФ-излучением (энергия ионизации > 12,5 эВ), высокая влажность анализируемого воздуха может приводить к искажению результатов измерения ФИД. Влияние влажности обусловлено двумя процессами: конденсацией воды в ионизационной камере детектора, приводящей к повышенным показаниям в отсутствие измеряемого вещества (ток утечки), и конденсацией воды на поверхности окна ВУФ-лампы, что уменьшает его пропускную способность и тем самым снижает чувствительность детектора.

Для устранения влияния влажности используются различные методы. Например, коррекция результатов измерений в соответствии с относительной влажностью, для измерения которой в газоанализаторе установлен датчик влажности, но измерение влажности не предотвращает ее конденсацию. В ионизационной камере некоторых ФИД установлен защитный электрод, по которому «стекает» ток утечки. Однако этот элемент не предотвращает конденсации на окне ВУФ-лампы. Кроме того, при загрязнении ионизационной камеры защитные возможности электрода заметно уменьшаются. В газоанализаторах Колион-1 для устранения влияния влажности применяется нагрев ФИД: внутри детектора установлен нагреватель, поддерживающий температуру окна лампы на 20°С выше температуры окружающей среды, что предотвращает конденсацию влаги на окне ВУФ-лампы и внутри ионизационной камеры.

Использование нагреваемого ФИД увеличивает энергопотребление газоанализаторов Колион-1 и приводит к необходимости использовать аккумуляторы большей емкости и соответственно большей массы. Из-за нагрева ФИД, его конструкции и использования ВУФ-ламп тлеющего разряда газоанализаторы Колион-1 уступают зарубежным аналогам по габаритным размерам и массе, но благодаря этим особенностям значительно превосходят их по сроку службы ВУФ-лампы, стабильности и устойчивости к воздействию повышенной влажности.

2. Химические газоанализаторы с индикаторными трубками

Работа подобных анализаторов основана на так называемом линейно-колористическом принципе действия. Воздух просасывается насосом через короткую (10 см) стеклянную трубку с индикаторным порошком (каолин, силикагель, обработанные соответствующим химическим реагентом). Искомые вещества реагируют с наполнителем индикаторных трубок, изменяя их цвет, а по длине окрашенного слоя (свераясь с отградуированной шкалой) определяют количество (концентрацию) искоемых веществ в воздухе.

В стране и за рубежом выпускаются индикаторные трубки, позволяющие определять в воздухе более 100 различных вредных веществ органической и неорганической природы.

2.1. Химический универсальный газоанализатор (УГ-2)

Обычно на место пожара эксперты берут с собой трубки, предназначенные, судя по маркировке, для определения бензина, керосина либо углеводородов нефти. Если после прокачивания происходит окрашивание индикаторного порошка, то, как правило, делается вывод о присутствии в воздухе паров вещества, указанного на индикаторной трубке - бензина, керосина, дизельного топлива, нефтепродукта вообще, а если позволяет фантазия, то и еще проще - ЛВЖ и ГЖ. Однако вывод такой абсолютно неправомерен по следующим причинам. Индикаторные трубки предназначены не для установления природы неизвестного вещества (пара или газа), а для определения концентрации известного вещества в воздухе. Обратим внимание на данные табл. 1.2.

Таблица 1.2. Состав и характеристики индикаторных трубок

Определяемое вещество	Срок годности индикатора, мес.	Цветообразующие реагенты индикатора
Оксиды азота	16	О-Дианизидин
Аммиак	8	Бромфеноловый синий
Ацетилен	24	Йодат калия, серная кислота
Ацетон	10	Гидрохлорид гидроксил амина, бромфеноловый синий
Бензин	24	Йодат калия, серная кислота
Бензол	24	Йодат калия, серная кислота
Ксилол	12	Параформальдегид, серная кислота
Сероводород	20	Ацетат свинца, хлорид бария
Оксид серы (IV)	8	Иодид калия, крахмал, йод, йодид ртути
Толуол	24	Йодат калия, серная кислота
Углеводороды нефти	24	Йодат калия, серная кислота
Оксид углерода (II)	18	Йодат калия, серная кислота
Хлор	24	Флуоресцеин, бромид калия
Этиловый эфир	15	Оксид хрома (IV)

Из таблицы видно, что из 14 произвольно взятых веществ, шесть (!) проявляются цветной реакцией с йодатом калия в серноокислой среде. Любое из них, а также многие другие, не указанные в таблице, будут реагировать с содержимым трубки, на которой имеется маркировка, например «бензин». Но надо понимать, что данная трубка отградуирована по бензину и предназначена для количественного определения его паров, а никак не идентификации.

Обратим внимание и на то, что «в одну компанию» с бензином попадает оксид углерода (угарный газ), остаточные количества которого на пожаре, особенно в зонах, где продолжается тление, вовсе не редкость.

Невозможно отличить таким методом от бензина и растворитель для лаков и красок, в состав которого входит толуол.

Из вышесказанного вовсе не следует, что данный метод не нужно применять для экспресс-анализа воздушной среды в полевых условиях (в условиях лаборатории следует применять более информативные и эффективные методы). Он может применяться в тех же целях и с теми же ограничениями, что и фотоионизационный детектор. Необходимо только:

1. внимательно читать документацию, прилагаемую к трубкам. В качестве цветных реагентов в них не всегда применяются только указанные в табл. 1.2 реактивы. Но в инструкции к трубкам должно быть указано, какие вещества мешают определению анализируемого вещества и в каких концентрациях.

2. правильно формулировать выводы по результатам определения. *Например, если на пожаре положительную реакцию показала индикаторная трубка на бензин, другой нефтепродукт или их сумму, вполне корректным представляется вывод: «В воздухе обнаружены пары веществ, индицируемых трубками данного типа ... в концентрации ... (по бензину)».*

2.2. Химический газоанализатор многоканальный (ГХМ-ЭП)

В настоящее время для определения наличия паров неизвестной жидкости используется газоанализатор химический многоканальный для экспертизы пожаров (см. рис. 1.5). Газоанализатор состоит из насоса сифонного типа и многоканальной насадки, позволяющей устанавливать и прокачивать одновременно шесть трубок. В комплект входят четыре специально подобранные индикаторные трубки и трубки с сорбентом:

– трубка с маркировкой «алканы» для определения алифатических углеводородов;

– трубка с маркировкой «арены» для определения ароматических углеводородов;



Рис. 1.5. Газоанализатор химический многоканальный для экспертизы пожаров

- трубка с маркировкой «кетоны» для определения кетонов;
- трубка с маркировкой «спирты» для определения спиртов;
- трубка с маркировкой «сорбент» для отбора пробы газовой фазы в целях ее дальнейшего, при необходимости, лабораторного исследования.

В табл. 1.6 приведен исходный цвет индикаторных трубок, а также характерные изменения их окраски при срабатывании.

Таблица 1.6. Характерные изменения окраски индикаторных трубок при обнаружении искомого класса вещества

Класс вещества	Цвет трубок	
	Исходный	При реакции на искомый компонент
Алканы	Желтый	Зеленый
Арены	Белый	Коричневый
Кетоны	Серо-голубой	Желтый
Спирты	Желтый	Бледно-зеленый

Примечание. Окрашивание индикаторных трубок в другие цвета является не характерной для них реакцией, поэтому такие результаты не принимаются во внимание.

На основе проведенных исследований и литературных данных была составлена табл. 1.7, где приведены возможные комбинации изменения окраски индикаторных трубок, выводы по результатам этих измерений, а также некоторые товарные продукты, которые могут вызвать подобную реакцию.

Таблица 1.7. Возможные комбинации изменения окраски индикаторных трубок и анализ результатов

№п /п	Класс вещества				Анализ результатов (обнаруженная группа веществ)	Товарные продукты
	Алканы	Арены	Спирты	Кетоны		
	+	-	-	-	Алифатические углеводороды	<i>Индивидуальные вещества</i> (пентан, гексан, гептан и др.); <i>Некоторые светлые нефтепродукты</i> (керосин для технических целей по ГОСТ 18499-73, бензин для промышленно-технических целей по ГОСТ 8505-57, жидкость для розжига, масло для керосиновых ламп и др.)

№п/п	Класс вещества				Анализ результатов (обнаруженная группа веществ)	Товарные продукты
	Алканы	Арены	Спирты	Кетоны		
	+	+	-	-	Смесь алифатических и ароматических углеводородов	<i>Светлые нефтепродукты</i> (керосин осветительный, автомобильные бензины, дизельные топлива, уайт-спирит, нефрасы, растворитель РС-2 и др.)
	+	+	+	-	Смесь алифатических и ароматических углеводородов и спиртов	<i>Смесевые растворители</i> (растворитель № 651, пятновыводитель «Варис» и др.)
	+	+	+	+	Смесь алифатических и ароматических углеводородов, спиртов и кетонов	<i>Смесевые растворители</i> (растворитель антипригарных красок и др.)
	-	+	+	+	Смесь ароматических углеводородов, спиртов, кетонов	<i>Смесевые растворители ненефтяной природы</i> (растворители № 645, 646, Р-40, Р-119Э, Р-265, Р-1166, РЛ-541, РЭ-7В, РЭ-11В, разбавитель РБВ и др.)
	-	-	+	+	Смесь спиртов и кетонов	<i>Смесевые растворители ненефтяной природы</i> (растворители Э-80, Р-198, ЛКР и др.)
	-	-	-	+	Кетоносодержащие вещества	<i>Индивидуальные вещества</i> (ацетон, бутанон и др.); <i>Растворители ненефтяной природы</i> (растворители А (ацетонэфирный), Р-251Б, Р-563, Р-1176, РЛ-277, жидкость для снятия лака и др.)
	-	-	+	-	Спиртсодержащие вещества	<i>Индивидуальные вещества</i> (метанол, этанол, бутанол, и др.); <i>Парфюмерно-косметические</i> (духи, одеколоны и др.); <i>Пищевые продукты</i> (настойки и др.) <i>Технические жидкости</i> (незамерзающая жидкость для омывания стекол, жидкость для мытья окон и др.); <i>Растворители ненефтяной природы</i> (растворители М, № 30, РФГ, Р-60, Р-548, Р-2115, Р-3160, КР-36, ФК-1)

№п /п	Класс вещества				Анализ результа- тов (обнаружен- ная группа ве- ществ)	Товарные продукты
	Алканы	Арены	Спирты	Кетоны		
	-	+	-	-	Ароматические углеводороды	<i>Индивидуальные вещества</i> (бензол, толуол, ксилол, и др.); <i>Растворители</i> (сольвент нефтяной, Р-12, Р-197, Р-1101, Р-1101М, РЛ-298, РВЛ, РС-1, РЭС-5107, РКЧ и др.)
	-	+	-	+	Смесь ароматических углеводородов и кетонов	Смесевые растворители ненефтяной природы (растворители: Р-4, Р-5, Р-10, Р-11, Р-24, Р-189, Р-219, Р-2106, РЛ-176, РП и др.)
	-	+	+	-	Смесь ароматических углеводородов и спиртов	<i>Смесевые растворители ненефтяной природы</i> (растворители: №647, 648, 649, АМР-3 (мебельный) и др.)
	+	-	-	+	Смесь алифатических углеводородов и кетонов	<i>Смесевые растворители</i>
	+	-	+	-	Смесь алифатических углеводородов и спиртов	<i>Смесевые растворители</i>
	+	+	-	+	Смесь алифатических, ароматических углеводородов и кетонов	<i>Смесевые растворители</i> (растворители: Р-119, РЛ-176М и др.)
	+	-	+	+	Смесь алифатических углеводородов, спиртов и кетонов	<i>Смесевые растворители</i>

Принцип действия многоканального газоанализатора основан на том, что пары различных по природе горючих жидкостей дают различное сочетание окрасок индикаторных трубок.

На нефтепродукты реагируют трубки «алканы» и «арены», предназначенные для определения алифатических и ароматических углеводородов, поскольку основу нефтепродуктов составляют в основном эти классы соединений.

Большинство растворителей ненефтяной природы имеют в своем составе ароматические углеводороды, спирты и кетоны, на которые реагируют соответствующие трубки («арены», «спирты» и «кетоны») в различных комбинациях.

Отличительной особенностью смесевых растворителей ненефтяной природы является то, что трубка «алканы», предназначенная для определения алифатических углеводородов, не дает характерного изменения окраски – желтой на

зеленую. Остальные трубки при этом реагируют в зависимости от состава растворителя, но могут быть исключения, например, нефтяные сольвенты. Они не дают характерного окрашивания трубки «алканы», являясь при этом растворителями нефтяного ряда, так как представляют собой смесь ароматических углеводородов бензольного ряда.

При выгорании нефтепродуктов и растворителей не нефтяного ряда комбинация окрасок трубок сохраняется, но уменьшается интенсивность окрашивания. Тем не менее до определенных пределов чувствительность трубок достаточна для обнаружения остатков выгоревших ЛВЖ на месте пожара.

В зависимости от концентрации паров горючей жидкости в воздухе может происходить изменение интенсивности окрашивания трубок (от светлого к темному) и длины окрашенной зоны.

2.3. Методика работы с химическим газоанализатором ГХМ-ЭП

Подготовительная стадия – подготовить прибор к работе согласно руководству по эксплуатации прибора.

Выполнение измерений:

1. Вскрыть трубки. Трубки с сорбентом вскрываются и устанавливаются только в случае если в дальнейшем будут проводиться лабораторные исследования;

2. Герметично вставить трубки (по направлению стрелки) в гнезда газоанализатора;

3. В гнезда, которые остались свободными, устанавливаются в качестве заглушек невскрытые трубки;

4. Включить индикатор, показывающий число ходов газоанализатора (при наличии индикатора);

5. Произвести прокачивание газовой фазы над исследуемым образцом. Количество прокачек зависит от скорости окрашивания трубок, обычно это 10-15 прокачек. В случае исследования нативных жидкостей прокачивание прекращается сразу после реагирования трубки (\approx 1-2 прокачки), чтобы предотвратить влияние побочных эффектов.

Завершение работы с газоанализатором:

1. Вынуть трубки из газоанализатора;

2. Установить индикаторные трубки в шаблон и зафиксировать факт наличия окраски индикаторных трубок или ее отсутствие при помощи фотосъемки;

3. Трубки с сорбентом упаковать в герметичные футляры и уложить в пластиковую упаковку.

Интерпритация полученных результатов:

1. Найти по табл. 1.6 характерную окраску индикаторных трубок.

2. По комбинации сделать предварительное заключение о природе (компонентном составе) горючей жидкости.

Многоканальный газоанализатор является эффективным экспресс-методом обнаружения и установления природы (компонентного состава) неизвестной горючей жидкости. Он обладает расширенным диапазоном определяемых горючих жидкостей, являясь простым в использовании, доступным, надежным и недорогим средством обнаружения остатков ЛВЖ и ГЖ при расследовании пожаров.

2.4. Подготовка к лабораторной работе и проведение измерений

К работе допускаются лица прошедшие инструктаж по охране труда и технике безопасности работы с ЛВЖ и ГЖ с записью в журнале.

В качестве образцов используется ватные диски, обработанные ЛВЖ неизвестного состава и подвергнутая горению.

Включают прибор. Убеждаются, что он работает на всех диапазонах чувствительности. Устанавливают необходимый диапазон, на котором фоновое значение показания прибора в данном помещении близко к нулю.

На чистый ватный диск или ткань наливают с помощью медицинского шприца 2 мл автомобильного бензина. Производят замер с помощью газового детектора, располагая входной патрубком на высоте 1 см от места замера. Записывают показания прибора в относительных единицах (с учетом чувствительности). При этом анализируется содержание тех соединений, которые содержатся во всех исследуемых ЛВЖ и ГЖ. Затем аналогичным образом производят измерения, после нанесения на ватный диск последовательно керосина, дизельного топлива, подсолнечного масла, растворителя для лакокрасочных материалов.

Поджигают чистый кусок ваты и после 5-7-секундного горения гасят его, накрывая колпаком. Производят измерения над обгоревшей ватой, для того чтобы определить фоновое значение органических соединений, которое приносят продукты горения ваты, как объекта носителя.

Проводят измерения количества тех же соединений над контрольными образцами ваты подвергнутой горению с ЛВЖ. По полученным данным делается предположительный вывод о природе остатков ЛВЖ и их изначальном количестве.

2.5 Обработка результатов и оформление отчета

Для наглядности результаты исследования рекомендуется занести в табл. 1.8.

Таблица 1.8. Результаты анализа

Образец	Определяемое вещество	Концентрации паров над объектом, отн. ед.

Параллельно делают вывод о чувствительности применяемого газового детектора, возможности с его помощью обнаруживать следы ЛВЖ на месте пожара, способности детектора реагировать на пары, не связанные с ЛВЖ. Отчет о работе составляют по форме (см. приложение № 1).

Перечень вопросов для самостоятельной подготовки и контроля знаний по итогам выполнения лабораторной работы № 1

1. Какие признаки поджога Вам известны?
2. Всегда ли наличие на месте пожара ЛВЖ или ГЖ свидетельствует о поджоге?
3. Какие методы обнаружения инициаторов горения на месте пожара Вам известны?
4. Какие методы обнаружения инициаторов горения на месте пожара имеют преимущества и недостатки друг перед другом?
5. С какой целью на месте пожара предпринимают попытки обнаружить следы инициаторов горения?

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 2.

ОБНАРУЖЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ ОСТАТКОВ НЕФТЕПРОДУКТОВ МЕТОДОМ СПЕКТРОФЛУОМЕТРИИ

Цель и задачи работы: Отработка навыков экстракции ЛВЖ и ГЖ с различных объектов носителей. Получение методом спектрофлуоресценции экспертной информации о наличии на объектах, изъятых с мест пожаров ЛВЖ и ГЖ

Содержание работы:

1. Экстракция ЛВЖ и ГЖ с различных объектов носителей.
2. Ознакомление с правилами работы на спектрофлуориметре «Флюорат-02-Панорама».
3. Проведение исследований методом спектрофлуоресценции.
4. Формулирование выводов по полученным данным.

Оборудование и материалы, используемые в работе:

- спектрофлуориметр «Флюорат-02-Панорама»;
- экстрактор проточного типа в сборе;
- делительная воронка;
- экстрактор-встряхиватель;
- н-гексан;
- портативная газовая горелка с пьезрозжигом.

Теоретическая часть

Во флуоресцентной спектроскопии различают два вида спектров - спектры возбуждения флуоресценции и спектры люминесценции (эмиссионные спектры). Спектрофлуориметр «Флюорат-02-Панорама» позволяет получать оба вида спектров. Спектры возбуждения формируются при последовательной смене с помощью монохроматора длины волны возбуждающего света и фиксации люминесценции при определенной длине волны, большей, чем диапазон длин волн возбуждения. При съемке эмиссионных спектров люминесценции в канале возбуждения устанавливают определенную длину волны, а спектр формируется путем смены длин волн в канале регистрации. Возможности используемого прибора позволяют снимать также комбинированные спектры, при этом осуществляется смена длин волн в обоих каналах с одинаковым шагом, то есть разница в длинах волн в канале возбуждения и в канале регистрации остается постоянной в течение всего периода съемки спектра. Объектами исследования, имитирующими вещественные доказательства, являются деревянные бруски и куски тканей, пропитанные ЛВЖ и ГЖ (бензином, дизельным топливом, органическим растворителем).

Экстрактор проточного типа представляет собой цилиндрическую стеклянную колонку, снабженную краном или силиконовой трубкой с зажимом в нижней части. Внешний вид спектрофлуориметра «Флюорат-02 Панорама» представлен на рис. 2.1.



Рис. 2.1. Внешний вид спектрофлуориметра «Флюорат-02 Панорама»

Принцип действия спектрофлуориметра основан на измерении интенсивностей световых потоков от исследуемого объекта, возникающих под воздействием возбуждающего оптического излучения выделенного спектрального диапазона и регистрируемых оптическими приёмниками прибора.

Устройство спектрофлуориметра иллюстрируется структурной схемой, представленной на рис. 2.2, где отображены функциональные связи его составных частей.

Анализатор состоит из низковольтного источника питания, оптической схемы с источником и приёмниками излучения, высоковольтного источника питания ФЭУ, систем сканирования монохроматоров, электронного измерительного блока, микропроцессорного контроллера и пульта управления с цифровым индикатором и клавиатурой.

Низковольтный источник питания преобразует переменное напряжение сети в постоянное стабилизированное напряжение (+5 В, +15В, -15 В), необходимое для питания приёмников излучения, электронных схем и цифрового индикатора.

Импульсный источник света вырабатывает световые импульсы микросекундной длительности с частотой, определяемой микропроцессорным контроллером (25 Гц).

Приёмники излучения служат для преобразования световых сигналов в электрические в соответствующих измерительных каналах.

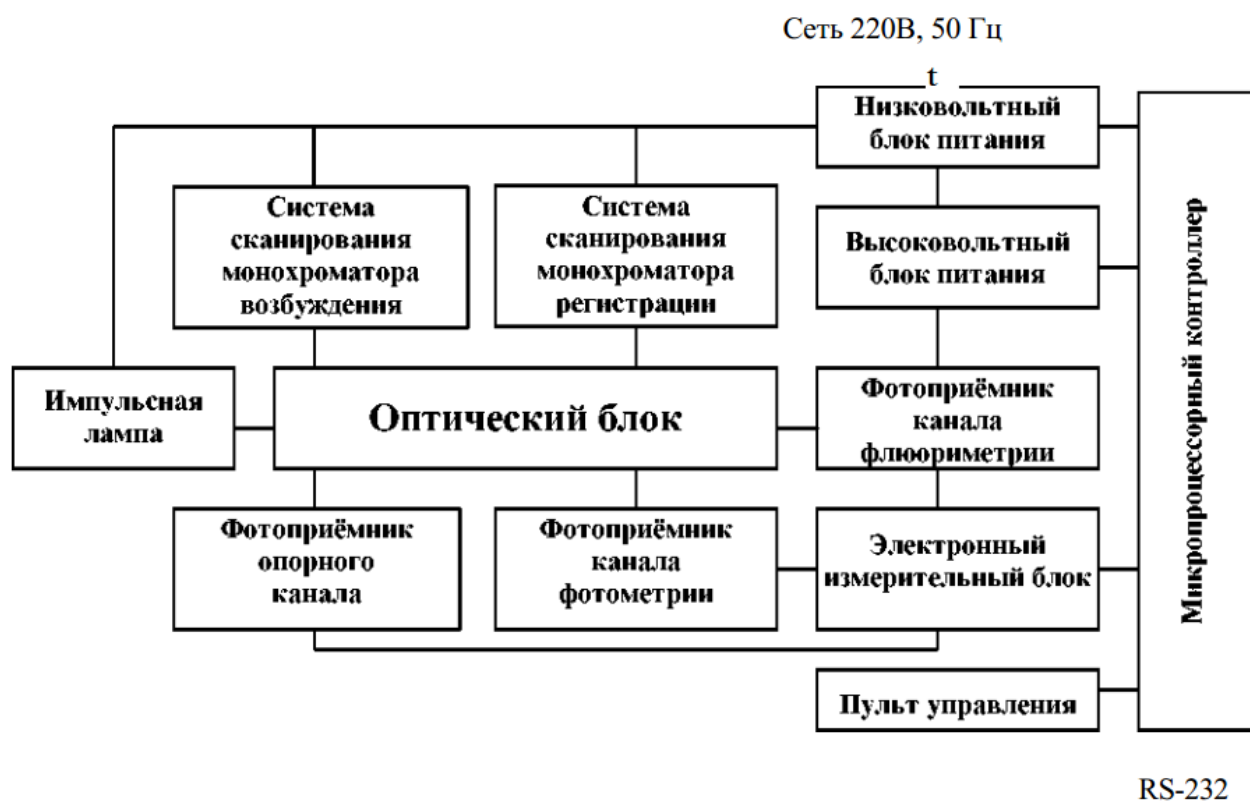


Рис. 2.2. Структурная схема анализатора «Флюорат-02-Панорама»

Высоковольтный источник питания повышает до 1 кВ напряжение, получаемое от стабилизированного низковольтного источника питания для питания ФЭУ. Уровень высокого напряжения, а следовательно чувствительности ФЭУ, задаётся контроллером в соответствии с выбором значения параметра F1.

Электронный измерительный блок осуществляет усиление и оцифровку сигналов, поступающих от приёмников.

Пульт управления служит для выбора режимов работы прибора, ввода значений параметров и вывода результатов измерений на цифровых индикаторах.

Микропроцессорный контроллер осуществляет взаимодействие с оператором через пульт управления, запуск программ управления измерениями по командам с клавиатуры, хранение в оперативной памяти значений рабочих параметров, контролирует работу всех систем. Он также управляет напряжением высоковольтного источника питания, запуском импульсного источника света, обменом данными по каналу RS-232, выводит данные и сообщения об ошибках на цифровой индикатор. В энергонезависимой памяти контроллера (EEPROM) хранится информация о настройках высоковольтного источника питания и обоих монохроматоров.

Канал связи RS-232 предназначен для сопряжения анализатора с внешним компьютером, снабженным Программным обеспечением для проведения автоматизированных спектрально-временных измерений на анализаторе.

Оптическая схема прибора (рис. 2.3) обеспечивает прохождение световых потоков от источника света через монохроматоры к кювете с анализируемой пробой и далее на соответствующие фотоприёмники.

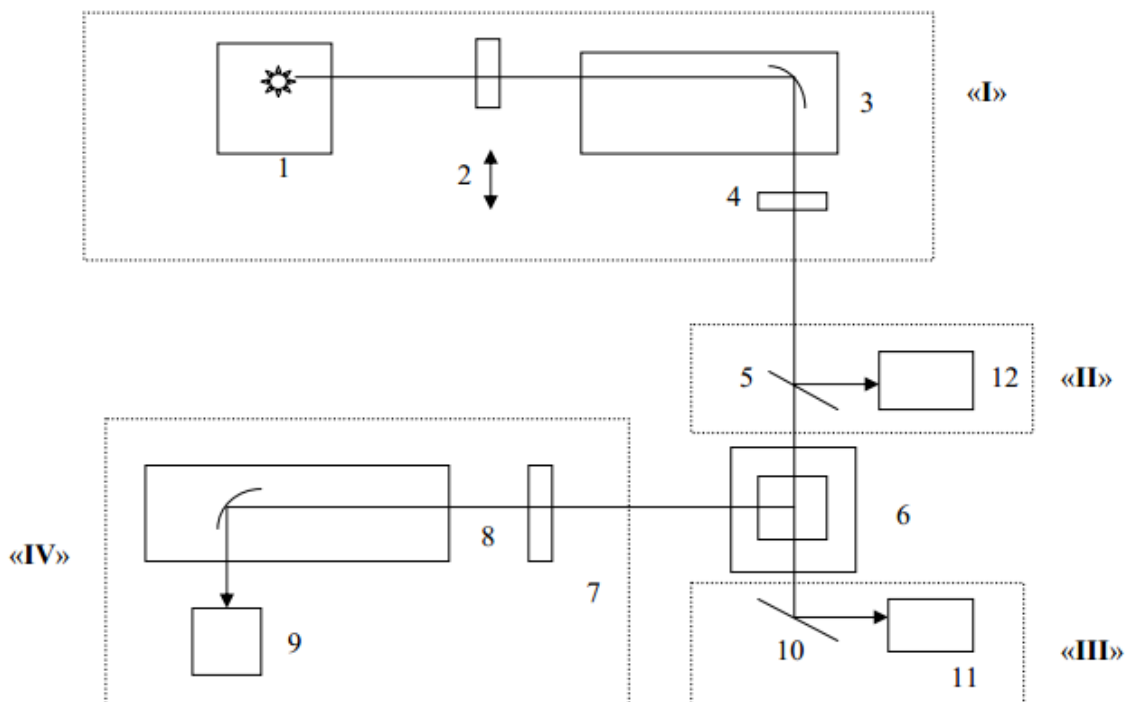


Рис. 2.3. Оптическая схема спектрофлуориметрического анализатора «Флюорат-02-Панорама»

- 1 - источник излучения, 2 - устройство отсечки второго порядка дифракции, 3 - монохроматор осветительного канала (возбуждения), 4 и 7 - светофильтр каналов возбуждения и регистрации люминесценции, 5 и 10 - светоделительные пластины, 6 - кювета с анализируемой пробой, 8 - монохроматор флуориметрического канала, 9 - фотоприёмник флуориметрического канала (ФЭУ), 11 - фотоприёмник канала пропускания (фотометрического), 12 - фотоприёмник опорного канала

Анализатор имеет два основных режима измерений: флуориметрический и фотометрический. Источник света анализатора) - ксеноновая лампа высокого давления, работает в режиме коротких (≈ 1 мкс) импульсов, с частотой повторения 25 Гц. Спектр испускания ксеноновой лампы - от жесткого ультрафиолетового (190 нм) до ближнего инфракрасного (2,5 мкм) излучения. Большинство актуальных загрязнителей имеют узкополосную (до 20 - 40 нм) структуру спектров поглощения в диапазоне от 200 до 600 нм. Этот спектральный диапазон и выбран в качестве рабочего для анализатора «Флюорат -02-Панорама». Для выделения необходимого спектрального диапазона в анализаторе «Панорама» применяется монохроматор с вогнутой дифракционной решеткой, работающей в первом порядке дифракции. Для того, чтобы не допустить проникновения в кювету с анализируемой пробой излучения второго порядка дифракции (например, при

настройке монохроматора на 500 нм в проходящем свете может присутствовать излучение с длиной волны 250 нм), монохроматор снабжен устройством, отсекающим второй порядок дифракции и включающимся на длинах волн больше 400 нм.

2.1. Подготовка к работе и проведение измерений

Образцы деревянных брусков и тканей проливают бензином, дизтопливом, растворителем (по указанию преподавателя). Смоченные образцы помещают на специальный поддон и поджигают.

Внимание! Всю работу следует проводить в вытяжном шкафу с включенной вентиляцией!

После непродолжительного горения (1-2 минуты), гасят пламя асбестовым одеялом или заливают водой. С деревянных брусков скальпелем соскребают поверхностный слой, вблизи прогара, не захватывая обугленную древесину. Образцы тканей, включая и зоны обугливания, измельчают ножницами. Аналогичным образом готовят пробы сравнения, используя не подвергнутые воздействию ЛВЖ и ГЖ участки деревянных брусков и чистые куски той же ткани. Пробы помещают в полиэтиленовые пакетики или стеклянные пробирки, закрывают и снабжают этикетками с номером пробы. В лист наблюдений заносят для каждой пробы наименование материала объекта-носителя, тип нанесенной на него ЛВЖ или ГЖ, время горения, способ тушения образца.

Измельченный образец ткани или вату со смывыми остатками ЛВЖ и ГЖ загружают в экстрактор проточного типа. При этом образец не уплотняют, а колонку заполняют так, чтобы отношение слоя образца к диаметру колонки составляло более 10:1. Образец в колонке удерживается от просыпания небольшой прокладкой из чистой предварительно проэкстрагированной гексаном и высушенной ваты. Сверху колонки подается со скоростью 30-40 мл/мин экстрагент-растворитель из делительной воронки. После заполнения колонки экстрагентом на уровень 5-10 мм выше слоя исследуемого образца, из нижнего крана колонки начинают отбирать экстракт со скоростью равной скорости подачи экстрагента. При этом находящиеся на объекте остатки ЛВЖ и ГЖ двигаются, практически, во фронте экстрагента и попадают в головную фракцию экстракта. Это позволяет уже с первыми 20-30 мл экстракта извлечь остатки ЛВЖ и ГЖ почти полностью.

Образец древесных стружек загружают в цилиндрическую стеклянную пробирку. Туда же заливают экстрагент-растворитель так, чтобы покрыть слой объекта на 10-20 мм. Пробирку помещают во встряхиватель и включают прибор, регулируя при необходимости интенсивность перемешивания. Время экстракции 10 минут, время отстаивания 10 минут.

При экстракции влажных проб экстракт расслаивается на две фазы. Поскольку плотность гексана меньше плотности воды, верхний слой представляет собой гексановый экстракт, нижний - водную фазу.

Спектры флуоресценции гексановых экстрактов снимают на спектрофлуориметре «Флюорат-02-Панорама».

Перед включением прибора в сеть необходимо выдержать его в условиях температуры окружающей среды 10-35^oC, относительной влажности воздуха при 25^oC 30-80% и атмосферном давлении 84-106,7 кПа не менее 30 минут.

При использовании спектрофлуориметра с приставками сначала включить сетевое питание приставки, а только затем сетевое питание анализатора.

Исследуемый экстракт заливается в кювету флуориметра. Емкость кюветы 3мл. Кювету устанавливают в прибор. Все рабочие параметры прибора, режимы съемки спектров, режимы обработки полученных спектрограмм задаются с помощью специальной программы с ПЭВМ.

Снимают спектры возбуждения экстрактов в следующих условиях: спектрофлуориметр «Флюорат-02 Панорама», переменный угол сканирования при возбуждении - от 300 до 480 нм, с регистрацией от 380 нм до 500 нм.

В качестве проб сравнения снимают спектры флуоресценции гексановых экстрактов чистой древесины и ткани в тех же режимах, а также спектр чистого гексана.

2.2. Методика проведения исследования

2.2.1. Подготовка к проведению анализа

Приготовление гексановых экстрактов представленных на исследование объектов (см. п. 2.1). В качестве растворителя обычно используется н-гексан категории «особо чистый» (ОСЧ), так как даже незначительные количества различных примесей могут приводить к искажению спектра исследуемого вещества. Кроме того, учитывая крайне высокую чувствительность метода к малейшим загрязнениям, в работе необходимо соблюдать следующие предосторожности:

- а). перед каждой съемкой спектров флуоресценции снимать спектр чистого гексана и сравнивать его с уже имеющимся спектром в базе данных;
- б). бюретка и груша, используемые для забора гексана (ОСЧ), не должны использоваться для забора других проб, во избежание попадания даже незначительных количеств проб и их паров в емкость с гексаном.

Перед проведением исследования прибор необходимо прогреть 10-20 мин. Кювета в кюветном отделении при этом должна отсутствовать. Далее следует заполнить чистую кювету чистым гексаном до 2/3 ее высоты и установить заполненную кювету в кюветное отделение.

Внимание! При работе с кюветами необходимо соблюдать чистоту. Запрещается касаться пальцами граней кюветы ниже уровня 2/3 высоты. Наличие загрязнения или капель раствора на внешней поверхности кювет ведет к получению недостоверных значений.

2.2.2. Снятие спектра флуоресценции чистого растворителя

Для снятия спектра флуоресценции гексана (ОСЧ) запускают программу Rapogata Pro, выбрав для проведения спектральных измерений пункт «Спектральные» в меню «Измерения» (см. описание программы в Руководстве по эксплуатации к «Флюорат-02-Панорама»).

Условия съемки спектра флуоресценции для гексана (ОСЧ): сканирование - по регистрации; длина волны возбуждения - 255 нм; область регистрации - от 280 до 450 нм; чувствительность - низкая; число вспышек - 1; шаг - 1 нм; канал - флуориметрия; коррекция - выключена.

Далее необходимо произвести обработку спектра флуоресценции гексана и сохранить его (см. описание программы) для проверки чистоты гексана.

2.2.3. Съемка спектров исследуемых проб

Микрошприцем на 1 мкл отобрать 0,01-0,02 мкл (для нативных веществ) или 0,1 - 0,5 мкл (для гексановых экстрактов остатков ЛВЖ и ГЖ, изъятых с места пожара) исследуемого вещества или экстракта. Ввести в кювету с гексаном, предварительно проверенным на чистоту (см. подготовку прибора к работе), исследуемый раствор.

При работе по данной методике приняты следующие условия съемки спектров флуоресценции: сканирование - по регистрации; длина волны возбуждения - 255 нм; область регистрации - от 270-280 до 450 нм; чувствительность - низкая; число вспышек - > 5 ; шаг - 1 нм; канал - флуориметрия; коррекция - выключена.

Если интенсивность флуоресценции раствора мала (спектры исследуемого раствора и гексана различаются слабо), то необходимо увеличить количество исследуемого вещества и повторить съемку. Увеличивать количество необходимо постепенно: 0,01; 0,02; 0,03 мкл и т. д. (для нативных ЛВЖ и ГЖ) и 0,1; 0,2 мкл и т. д. до 10 мкл (для остатков ЛВЖ и ГЖ, изъятых с места пожара), чтобы выбрать оптимальную интенсивность спектра (2-5 отн. ед.), и предотвратить зашкаливание прибора.

Необходимо иметь в виду, что при слишком высокой концентрации раствора возможно так называемое «концентрационное тушение люминесценции». Проверить, не слишком ли велика концентрация, можно, сняв спектр пропускания. Условия съемки спектров пропускания: сканирование - по возбуждению; длина волны регистрации - 300 нм; область возбуждения - от 200 до 500 нм; чувствительность - низкая; число вспышек - 5; шаг - 1 нм; канал - фотометрия; коррекция - по опорному.

Значение коэффициента пропускания на длине волны 255 нм должно быть не менее 0,5. Если образец мутный, то его перед измерением надо тщательно профильтровать.

2.2.4. Окончание работы

По окончании работы на приборе необходимо промыть кювету и микрошприц. Кювету промывают 2-4 раза гексаном.

Если производилась съемка спектров нативных нефтепродуктов, обладающих интенсивной флуоресценцией (нефтяной сольвент, ДЛ и ДЗ, масла и т. д.), то необходимо залить кювету хромовой смесью на 10-15 мин. После этого хромовую смесь выливают обратно в емкость, в которой она хранится. Кювету хорошо промывают сначала водопроводной водой, затем дистиллированной. Перед проведением следующего исследования кювету ополаскивают гексаном ОСЧ.

Микрошприц не менее 10 раз промывают гексаном. Для промывания шприца лучше использовать отдельный бюкс с гексаном, который необходимо менять по мере загрязнения. Шприц можно считать чистым, если спектр чистого гексана (ОСЧ) и спектр гексана из шприца являются идентичными. Если спектры отличаются, то необходимо промыть шприц еще раз при тех же условиях или заменить гексан в бюксе.

2.3. Обработка результатов и оформление отчета, формулирование выводов о результатах исследования

Сравнивают спектры флуоресценции экстрактов проб сравнения и экстрактов исследуемых образцов, выявляя положение максимумов флуоресценции. При проведении анализа объектов, изымаемых с мест пожара, следует выявлять:

- максимум флуоресценции при 360-380 нм, характерный для моторных топлив (автомобильных бензинов и дизельных топлив),
- максимум флуоресценции при 435 нм, характерный для выгоревших светлых нефтепродуктов,
- максимум флуоресценции при 310 нм, характерный для экстрактов выгоревшей древесины и не связанный с применением ЛВЖ или ГЖ.

Делают вывод о наличии или отсутствии следов ЛВЖ и ГЖ на образцах вещественных доказательств.

Отчет о работе составляют по форме (см. Прил. 2). Отчет должен содержать характеристики материалов объектов-носителей, тип нанесенной на них ЛВЖ или ГЖ, время горения, способ тушения образцов. В отчет помещаются рисунки спектров флуоресценции исследуемых объектов и объектов сравнения с указанием длин волн максимумов флуоресценции.

Перечень вопросов для самостоятельной подготовки и контроля знаний по итогам выполнения лабораторной работы № 2

1. Что такое флуоресценция?
2. Какие спектры различают во флуоресцентной спектроскопии?
3. На чем основан принцип действия спектрофлуориметра?
4. Назовите основные части спектрофлуориметра?
5. Как осуществляется подготовка объектов к исследованию с помощью флуоресцентной спектроскопии?

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 3.

ИССЛЕДОВАНИЕ НЕОРГАНИЧЕСКИХ СТРОИТЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ МЕТОДОМ ИНФРАКРАСНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

Цель и задачи работы: Знакомство с основными принципами диагностики материалов методом инфракрасной спектроскопии. Получение навыков ИКС-анализа порошкообразных материалов путем прессования в таблетки с KBr. Оценка степени термического поражения изделий из гипса.

Содержание работы:

1. Скалывание или соскабливание проб гипсовой штукатурки.
2. Изготовление таблеток с KBr.
3. Съёмка спектра на ИК-спектрофотометре.
4. Обработка результатов и оформление отчета.

Оборудование и материалы, используемые в работе:

- ИК-спектрофотометр (ИКС-40 в сочетании с программным комплексом на основе ПК);
- ступка агатовая с пестиком;
- прессформа с набором оправок для получения таблеток;
- пресс гидравлический ручной;
- фрагменты гипсовой штукатурки подверженной тепловому воздействию;
- бромистый калий.

Теоретическая часть

Метод ИК-спектроскопии используется в экспертной практике для установления природы (функционального состава) изъятых с места пожара веществ и материалов:

- каменных неорганических, изготовленных безобжиговым методом на основе цемента, извести, гипса (бетон и железо-бетон, силикатный кирпич, штукатурка, теплоизоляционные материалы и т.д.);
- органических и композитных материалов и их обгоревших остатков (полимерных материалов, лакокрасочных покрытий, тканей и др.);
- легковоспламеняющихся и горючих жидкостей, использованных при поджогах.

ИК-спектроскопия применяется для решения идентификационных задачи при исследовании твердых и жидких веществ и материалов. Метод дает качественную оценку температуры и степени термического разложения материала по внешнему виду спектра - наличию в нем соответствующих полос поглощения и их интенсивности и производить количественную оценку степени термического поражения проб материалов для выявления зон термических поражений на месте пожара, используя спектральные критерии.

Основой фурье-спектрометра является двухлучевой интерферометр Майкельсона, в котором оптическая разность хода изменяется за счет движения (сканирования) одного из зеркал в плечах интерферометра. Оптическое излучение от источника проходит через интерферометр на выходе, которого регистрируется интерферограмма, представляющая собой зависимость интенсивности светового потока от оптической разности хода. Спектр, как зависимость интенсивности излучения от волнового числа, получается путем обратного преобразования Фурье интерферограммы, выполняемого с использованием компьютера. Сканирование зеркала в интерферометре осуществляется с помощью прецизионного механизма и системы управления, обеспечивающей стабилизацию скорости сканирования на участке регистрации интерферограммы. Оптическая разность хода определяется с помощью референтного канала, регистрирующего интерферограмму излучения He-Ne лазера на том же интерферометре. Фурье-спектрометр имеет модульную конструкцию и выполнен в виде настольного прибора с отдельным компьютером. Модуль интерферометра герметизирован и может быть осушен или заполнен инертным газом. Исполнения фурье-спектрометра отличаются рабочим спектральным диапазоном и спектральным разрешением. В кюветном отделении фурье-спектрометра могут устанавливаться различные кюветы для исследования жидкостей и газов, а также приставки для измерения зеркального и диффузного отражения и спектров МНПВО. Имеется выходной оптический порт с коллимированным световым пучком.

Управление процессом измерения осуществляется от встроенного контроллера и отдельного IBM PC совместимого компьютера. Программа FSPEC обеспечивает управление фурье-спектрометром и оптимизацию процесса измерения, а также обработку полученных спектральных данных (рис. 3.1).

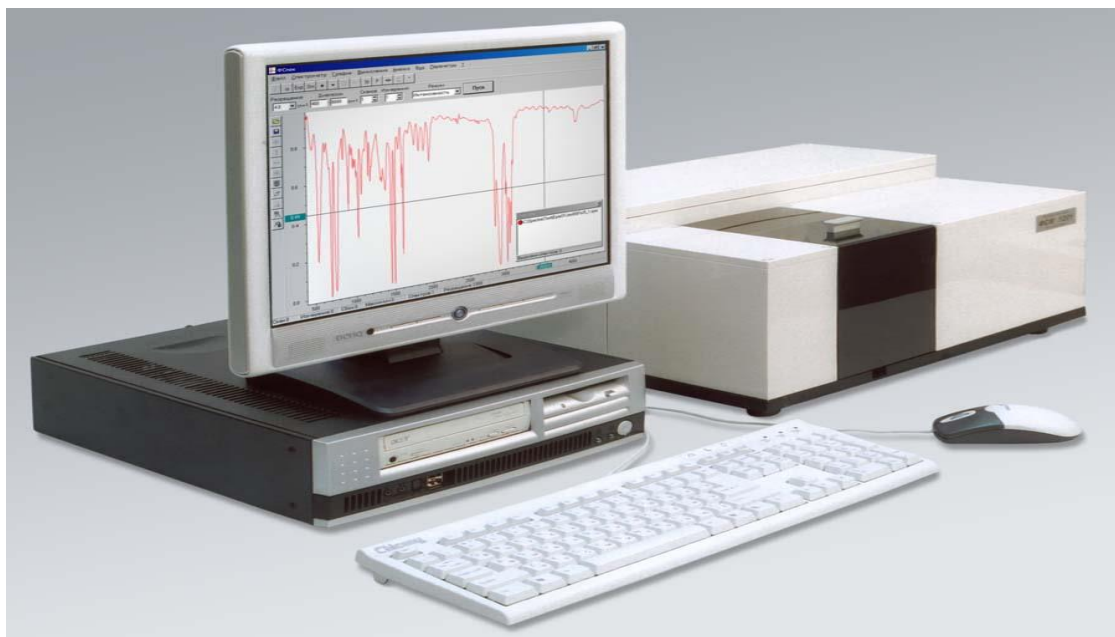


Рис. 3.1 Внешний вид фурье-спектрометра ФСМ 1201

В качестве натуральных образцов, имитирующих строительные материалы, подвергнутые термическим поражениям на пожаре, используются гипсовые плитки (сухая штукатурка). Образцы предварительно нагревают до разных температур в муфельной печи.

Для исследования материалов методом ИК-спектроскопии с образцов скалывают или соскабливают (в зависимости от твердости материала) поверхностный (до 3-5 мм) слой в количестве около 0,7-1,0 г. Отобранный образец растирают в агатовой ступке до порошкообразного состояния. Пробы гипса просеивать не нужно. Порошок помещают в пробирки или бумажные пакетики, на которых пишут № пробы и наименование материала.

3.1. Подготовка к работе и проведение измерений

В начале готовятся таблетки исследуемых материалов в смеси с оптически неактивным бромистым калием, который предварительно высушивается при 200 °С.

Весовое соотношение КВг: образец должно быть в пределах 1:300 - 1:500. Смесь тщательно растирается в агатовой ступке и закладывается в прессформу, где при помощи ручного гидравлического пресса под давлением до 0,3 МПа в течение 15-20 мин прессуется таблетка. Удобно применять оправки для таблеток, из которых полученная таблетка не вынимается, а вставляется непосредственно в кюветодержатель ИК-спектрофотометра. Это предотвращает механическое повреждение таблетки, которая должна быть ровной по толщине и иметь гладкую блестящую поверхность. Из чистого КВг также готовится таблетка сравнения.

Съемка спектра на ИК-спектрофотометре осуществляется преподавателем, который по ходу данной операции дает пояснения слушателям. Полученные спектры различных проб распечатываются на принтере.

3.2. Обработка результатов и оформление отчета

Метод инфракрасной спектроскопии позволяет исследовать химическую структуру молекул и может применяться для анализа широкой гаммы как органических, так и неорганических соединений. Отдельные структурные группировки молекул обладают способностью поглощать инфракрасное излучение при строго фиксированной длине волны, которая является характеристическим параметром определенной группировки. При снятии спектра в широком диапазоне инфракрасных волн на нем фиксируются максимумы поглощения, по соотношению которых обычно рассчитывают спектральные критерии.

На гипсе изменения под воздействием температуры выражены гораздо более отчетливо, чем на материалах на основе цемента и извести, что облегчает их анализ. По ИК-спектрам различия между отдельными гидратными формами гипса являются наиболее строго выраженными и не требуют расчета специальных спектральных критериев:

– Дигидрат (исходный гипсовый камень или нагретый до температуры не выше 100 °С) обнаруживается по наличию полос поглощения 600, 660, 3560 см^{-1} .

– Полугидрат ($T < 100^\circ\text{C}$) имеет характерные полосы 670, 3560+3610 см^{-1}

– Ангидрит ($T < 100^\circ\text{C}$) имеет дублет 590+615 см^{-1} вместо 600 см^{-1}

Полученные спектры сравниваются между собой и с эталонными спектрами различных гидратных форм гипса, соответствующих различным температурам прогрева образцов (рис. 3.2). На каждом спектре отмечаются характеристические полосы поглощения, по которым судят о том, в какой из гидратных форм находится гипс в изучаемых образцах и, соответственно, какое температурное воздействие они испытали.

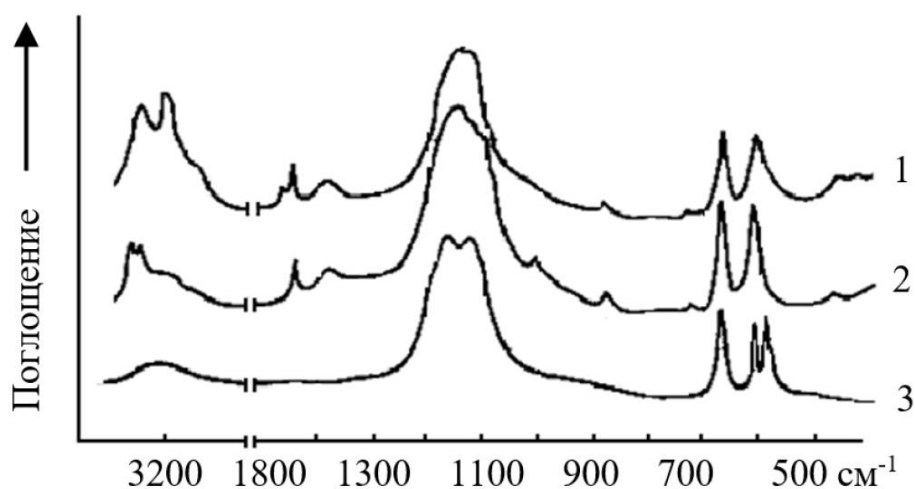


Рис. 3.2. ИК-спектры проб гипса различной степени гидратации (ИК-спектрофотометр ИКС-29): 1 – $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; 2 – $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$; 3 – $\gamma\text{-CaSO}_4$

Изменения в компонентном и фазовом составе гипса при нагревании прослеживаются по инфракрасным спектрам еще более четко. Для дигидрата в ИК-спектре характерны полосы поглощения 3560, 670 и 604 см^{-1} . В полу-гидрате рядом с полосой 3560 см^{-1} появляется полоса 3610 см^{-1} , вместо полосы 670 см^{-1} появляется полоса 676 см^{-1} , появляется также полоса 1020 см^{-1} . В спектрах ангидридов отсутствуют полосы 3610 и 3560 см^{-1} и появляется дублет 612 и 596 см^{-1} вместо полосы 604 см^{-1} .

Более подробно данные о наличии характеристических полос в спектрах различных гидратных форм приведены в табл. 3.1.

Таблица 3.1. Характеристические полосы поглощения в ИК-спектрах гипса при различных температурах нагрева

Гидратная форма	Т, °С	ИК-полосы, см ⁻¹											
		3610	3560	1625	1450	1100	1020	880	676	670	612	604	596
CaSO ₄ · 2H ₂ O	20-120	-	+	+	+	-	-	+	-	+	-	+	-
CaSO ₄ · 0,5H ₂ O	200	+	+	+	+	+	+	+	п	+	п	+	-
	300	+	+	+	+	+	+	+	+	+	п	+	-
γ-CaSO ₄	400	-	-	+	+	-	п	+	+	п	+	-	+
	500	-	-	+	+	-	п	+	+	п	+	-	+
	600	-	-	п	+	-	-	+	+	-	+	-	+
β-CaSO ₄	700	-	-	п	п	-	-	-	+	-	+	-	+
	800	-	-	п	п	-	-	-	+	-	+	-	+
	900	-	-	п	-	-	-	-	+	-	+	-	+

Примечание: «+» – полоса есть; «-» полосы нет; п – остатки полосы («плечо» на фоне основной полосы).

Запишите номера исследованных проб в таблицу. Укажите при этом гидратную форму гипса и ориентировочную температуру его нагрева. Форма таблицы представлена в табл. 3.2.

Таблице 3.2. Форма таблицы для фиксации параметров исследованных проб

№ пробы	1	2	3	4	5
гидратная форма					
ориентировочная температура, °С					

Отчет о лабораторной работе представляется по форме, приведенной в приложении № 3.

Перечень вопросов для самостоятельной подготовки и контроля знаний по итогам выполнения лабораторной работы № 3

1. Что такое ИК-спектроскопия?
2. Для решения каких задач в экспертной практике используется ИК-спектроскопия?
3. Принцип действия фурье-спектрометра?
4. Как осуществляется подготовка твердых объектов к исследованию методом ИК-спектроскопии?
5. По каким спектральным критериям устанавливают различия между отдельными гидратными формами гипса?

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 4. РЕНТГЕНОСТРУКТУРНЫЙ АНАЛИЗ ОПЛАВЛЕНИЙ МЕДНЫХ ПРОВОДНИКОВ

Цель и задачи работы: получение навыка дифференциации условий возникновения электродугового оплавления медного проводника (первичное или вторичное короткое замыкание) с помощью метода рентгеноструктурного анализа.

Содержание работы:

1. Анализ сущности процессов, происходящих в поверхностном слое меди при действии электрической дуги.
2. Ознакомление с аппаратурой, применяемой при работе по методу рентгеноструктурного анализа.
3. Проведение измерений на образцах медных проводников со следами оплавлений электрической дугой.
4. Формулирование выводов по полученным рентгенограммам.

Оборудование и материалы, используемые в работе:

1. Рентгеновский микродифрактометр «Радан ДР-01»;
2. Фрагменты медных проводов со следами локальных оплавлений.

Теоретическая часть

Медный проводник в условиях термического воздействия претерпевает изменения в зависимости от его интенсивности и длительности. Происходящие изменения в состоянии и свойствах проводника выражаются в соответствующих следах, по которым можно судить о природе термического воздействия и его параметрах.

Чистая медь в исходном состоянии устойчива к коррозионному воздействию в нормальных условиях вследствие образования на ее поверхности тонкой защитной пленки, состоящей из комплекса $\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$. Пресная вода и конденсат пара практически не действуют на медь. В то же время медь подвержена воздействию аммиака, хлористого аммония, минеральных кислот и сернистого газа.

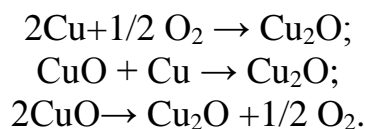
С кислородом взаимодействие меди происходит уже при комнатной температуре. При нагревании меди до 100°C на поверхности образуется пленка черного цвета - оксид меди (II) CuO . При дальнейшем нагревании толщина окисной пленки на поверхности увеличивается, образуется пленка оксид меди (I) Cu_2O красного цвета.

Механизм поверхностного окисления меди в зависимости от интенсивности и скорости (динамики) термического воздействия принят во внимание при разработке комплексной методики исследования медных электропроводников со следами термического воздействия с целью установления природы (тепло по-

жара или воздействие электрической дуги) и условий такого воздействия (короткое замыкание при «нормальных условиях» то есть до пожара или же в атмосфере пожара).

Явления, протекающие в приповерхностном слое медного проводника при коротком замыкании и пожаре, имеют следующий механизм.

При нагревании на воздухе на поверхности медного проводника идут следующие химические реакции:

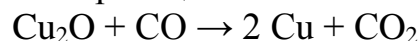


Оксид меди (I) Cu_2O образуется в основном за счет реакции $2\text{CuO} \rightarrow \text{Cu}_2\text{O} + 1/2 \text{O}_2$ при температуре выше 800°C . При этом, следует учитывать, что Cu_2O устойчива к дальнейшему температурному воздействию, так как температура ее плавления составляет 1166°C .

Окисление меди происходит по реакции $\text{CuO} + \text{Cu} \rightarrow \text{Cu}_2\text{O}$ за счет двусторонней диффузии: с одной стороны - атомов кислорода вглубь металла, а с другой - атомов меди к поверхности проводника. Атомы кислорода при взаимодействии с матричной медью вначале образуют на ее поверхности слой окалины. На внутренней стороне этого слоя постепенно возникает окись меди CuO , из которой за счет диффузии образуется Cu_2O . Окись меди обладает плохой адгезией к поверхности медной жилы и легко осыпается при механическом воздействии на проводник.

При коротком замыкании, возникшем до пожара, по длине проводника возникает градиент температур. В месте оплавления достигается температура расплавленной меди 1083°C и выше. На поверхности капли при этом интенсивно образуется закись меди по реакции $2 \text{CuO} \rightarrow \text{Cu}_2\text{O} + 1/2 \text{O}_2$. По мере удаления от места оплавления температурное влияние дуги короткого замыкания ослабевает и содержание оксида меди (I) на поверхности уменьшается. На расстоянии 25-30 мм от места оплавления концентрация оксида меди (I) в приповерхностном слое соответствует концентрации в исходном проводнике. В то же время, как показали экспериментальные исследования, концентрация оксида меди (I) в приповерхностном слое участка, примыкающего к месту оплавления, остается достаточно высокой, несмотря на то что этот участок не подвергался непосредственному воздействию дуги короткого замыкания.

В условиях реального пожара в задымленной атмосфере содержатся продукты неполного сгорания органических веществ, в частности CO . При коротком замыкании, возникшем в процессе пожара, будет происходить восстановление закиси меди в месте оплавления по реакции:



Если короткому замыканию предшествовал высокотемпературный отжиг в условиях незначительного задымления, то на поверхности проводника образуется окисный слой. Поскольку вторичное короткое замыкание приводит к восстановлению оксидов только на поверхности места оплавления и в прилегающем участке, приповерхностная концентрация оксидов на этих участках будет значительно ниже, чем в отстоящем участке.

Если короткое замыкание произошло сразу же вслед за разрушением изоляции и проводники не подвергались предварительному окислительному отжигу, окисные фазы отсутствуют и в месте оплавления (примыкающем участке), и в отстоящем участке. Важным фактором является также высокотемпературный отжиг, произошедший после короткого замыкания. В условиях реального пожара возможен окислительный отжиг (при отсутствии газов-восстановителей) и восстановительный отжиг (в атмосфере продуктов неполного сгорания). Окислительный отжиг при температуре 900 °С и выше в течение 40 мин и более приводит к равномерному окислению медной жилы по всей длине, и дифференцирующие признаки уничтожаются. Восстановительный отжиг при температуре 900 °С и выше в течение 40 мин и более приводит к восстановлению окисной пленки по всей длине жилы и также уничтожает дифференцирующие признаки.

4.1. Методика проведения исследования

4.1.1. Подготовка к проведению анализа

Для проведения исследования используется дифрактометр рентгеновский «Радан ДР-01» (см. рис. 4.1) с соответствующим программным обеспечением и автоматизированной базой данных о кристаллографических характеристиках. «Радан ДР-01» представляет собой портативный рентгенографический аппаратно-программный комплекс для определения методами рентгеноструктурного анализа фазового состава поликристаллических веществ и структурных характеристик составляющих их фаз.

В конструкции приборов реализованы следующие рентгенооптические схемы:

- рентгенооптическая схема Дебая-Шеррера;
- фокусирующая рентгенооптическая схема Брегга-Брентано с более высокой светосилой, обеспечивающей повышение чувствительности анализа при исследовании материалов с малым содержанием контролируемой фазы, например, при определении остаточного аустенита в сталях.

Дифрактометры при совместной работе с ПЭВМ обеспечивают регистрацию дифракционных спектров исследуемых материалов и их обработку по методикам рентгенографического контроля. Дифрактометры могут быть оснащены линейными и изогнутыми позиционно-чувствительными координатными детекторами.

Комплект приставок позволяет исследовать:

- проволочные образцы диаметром 0,2-6 мм;
- порошковые образцы из материала с различной величиной зерна;
- образцы произвольной формы с плоской гранью;
- микроколичества веществ (методом Гандольфи);
- монокристаллические образцы.

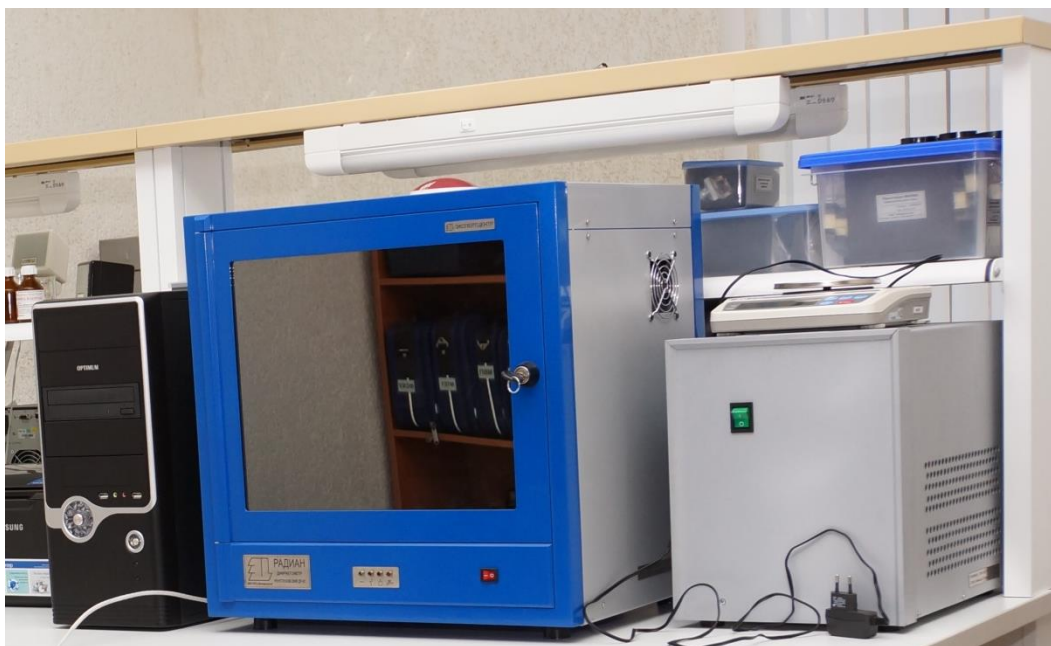


Рис. 4.1. Рентгеновский микроdifфрактометр «Радан – ДР 01»

4.1.2. Проведение рентгеноструктурного анализа

В качестве объектов для исследования используются оплавления медных проводников образовавшиеся в результате коротких замыканий различной природы. Для качественного проведения рентгеноструктурного анализа обучающимся необходимо просмотреть обучающий видеокурс по применению рентгеновской дифрактометрии в экспертизе пожаров.

Исследованию подвергаются только открыто проложенные провода и кабели без металлической оплетки. Для рентгеноструктурного анализа непригодны проводники, сечение которых изменено на протяженном участке и короткие проводники (длиной менее 30-35 мм).

Перед исследованием проводник тщательно промывают в этиловом спирте и протирают марлевым тампоном для удаления поверхностного слоя оксида меди (II) CuO . Это делается для того, чтобы исключить наложение при анализе интенсивных линий оксида меди (II) (002) и (200) на линию (111) оксида меди (I).

После промывки образец помещается в узел юстировки, юстируется и исследуется на участке 1 на расстоянии 0-5 мм от оплавления (образец № 1) и на участке 2 - на расстоянии 30-35 мм от оплавления (образец №2).

Образцы 1 и 2 помещают в держатель рентгеновского дифрактометра так, чтобы образующая цилиндрического образца находилась в плоскости рентгеновского луча, а сам образец при этом был перпендикулярен рентгеновскому лучу.

Для каждого образца снимают линии $\text{Cu}_2\text{O}(111)$ с межплоскостным расстоянием $d/n = 2,1/5$ и $\text{Cu}(111)$ с $d/n = 2,08$. Затем определяют площадь соответствующих пиков и находят соотношение площадей пиков закиси меди и меди ($J_{\text{Cu}_2\text{O}}/J_{\text{Cu}}$) для каждого из участков образцов 1 и 2.

Если величина данного соотношения у образца 1 превосходит эту же величину у образца 2 в два раза и более, делается вывод, что оплавление образовалось в результате КЗ, возникшего до пожара (первичное КЗ). Если имеет место обратное соотношение величин (J_{Cu_2O}/J_{Cu} у образца 1 (в непосредственной близости от оплавления) в 2 и более раз меньше, чем у образца 2 (т.е. на удаленном от оплавления участке) - делается вывод об образовании оплавления в результате КЗ, возникшего в ходе пожара (вторичное КЗ).

Таким образом, дифференцирующим признаком первичного (вторичного) КЗ является повышенная в 2 и более раз (или, соответственно, пониженная) концентрация в поверхностном слое проводника, непосредственно у оплавления оксида меди (I). Менее существенные различия в концентрации Cu_2O не являются достаточно достоверными признаками для дифференциации природы оплавления проводника. В этом случае необходимо продолжить исследование другими методами, в частности, методом металлографии.

Форма отчета представлена в приложении № 4.

Перечень вопросов для самостоятельной подготовки и контроля знаний по итогам выполнения лабораторной работы № 4

1. Назовите аварийные режимы работы электросети способные привести к пожару?
2. По каким критериям определяется факт короткого замыкания до пожара (первичного короткого замыкания) методом рентгеноструктурного анализа оплавлений медных проводников?
3. Что такое рентгенограмма участков оплавлений медных проводников?
4. Назовите условия первичности и вторичности короткого замыкания определяемые методом рентгеноструктурного анализа оплавлений медных проводников?
5. Является ли рентгеноструктурный анализ участков оплавлений медных проводников единственным и достаточным для констатации момента аварийного режима работы электросети?

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 5.
ИССЛЕДОВАНИЕ ФРАГМЕНТОВ ГОРЯЧЕКАТАНЫХ
СТАЛЬНЫХ МЕТАЛЛОКОНСТРУКЦИЙ, ПОДВЕРГШИХСЯ
ТЕРМИЧЕСКОМУ ВОЗДЕЙСТВИЮ

Цель и задачи работы: Освоение метода неразрушающего контроля - метода наведения вихревых токов при определении степени термического воздействия пожара на горячекатаные стальные изделия.

Содержание работы:

1. Анализ сущности метода вихревых токов.
2. Ознакомление с аппаратурой, применяемой при работе по методу вихревых токов.
3. Проведение измерений на образцах горячекатаных сталей, подвергшихся термическому воздействию.

4. Формулировка выводов по полученным данным.

Оборудование и материалы, используемые в работе:

1. Прибор «Вихрь» (входит в комплект «Сириус»);
2. Микропроцессорный вихретоковый прибор МВП-2 (входит в комплект передвижной СЭЛ);
3. Образец для исследования (кузовные детали легкового автомобиля).

Теоретическая часть

Горячекатаные низкоуглеродистые малолегированные стали широко используются для изготовления строительных конструкций, корпусов, кожухов технологического оборудования и составляют, как правило, основную массу металлических объектов на пожаре. При изготовлении прокатных профилей для снижения усилий прокатки и повышения износостойкости валков прокатных станов исходную заготовку нагревают в печи до определенной температуры. Эта температура принимается на 100-150°C ниже линии солидуса, чтобы, с одной стороны получить максимально возможные вязкотекучие свойства, а с другой не получить пережога стали. Для наиболее распространенной группы конструктивных сталей температура нагрева заготовок перед прокаткой составляет 1200-1260°C. В готовом охлажденном виде микроструктура проката представляет собой крупнозернистую феррито-перлитную смесь с пониженными механическими свойствами, особенно большой хрупкостью. Для исправления этого недостатка проводится термообработка проката - нормализация, заключающаяся в нагреве изделия на 30-50 °C выше температуры A_{c3} , выдержке при этой температуре до полного завершения аустенизации и последующим охлаждением на воздухе. В результате получается мелкозернистая феррито-перлитная структура, обладающая необходимыми прочностными свойствами.

Окончательная обработка проката - удаление окалины с поверхности травлением и дробеструйной обработкой, пакетирование и маркировка.

Окалинообразование, т.е. процесс появления на поверхности металла слоя высокотемпературного окисла, с заметной скоростью начинает происходить на наиболее распространенных марках конструкционных сталей при температуре от 600-700 °С и выше. Данный процесс достаточно сложен и зависит от многих факторов, однако достоверно установлено, что толщина и масса окалины возрастает с увеличением температуры и длительности нагрева стали. В условиях пожара степень термического поражения стальных изделий характеризуют толщина слоя окалины и рост зерна аустенита. Чем выше температура и длительность отжига стального изделия, тем более высокие значения имеют вышеперечисленные параметры. Рост зерна аустенита начинается с температуры отжига выше точки A_{c3} диаграммы Fe-Fe₃C (для низкоуглеродистых сталей диапазон температур примерно 850-900 °С). Рост окалины резко интенсифицируется при температуре выше 700 °С.

Для условий термического воздействия на конструкционные стали при пожарах установлено, что закономерности изменения толщины и состава окалины определяются главным образом температурой нагрева и мало зависят от условий газообмена и состава атмосферы. Поскольку окалина находится снаружи изделия и наиболее «доступна» для исследования, по толщине слоя окалины можно судить о том, до какой температуры нагревался конкретный участок металлоконструкции.

В основе неразрушающего контроля методом вихревых токов лежит зависимость интенсивности и распределения вихревых токов в объекте контроля от его геометрических, электромагнитных (и связанных с ними) параметров и от взаимного положения измерительного преобразователя (индуктивной катушки) и объекта контроля. Переменный ток, действующий в катушках ИП, создает электромагнитное поле, которое возбуждает вихревые токи в электропроводящем объекте контроля. Электромагнитное поле вихревых токов воздействует на катушки, наводя в них э. д. с. или изменяя их полное сопротивление. Регистрируя напряжение на зажимах катушек или их сопротивление, можно получать информацию о свойствах контролируемого объекта. Одна из важных особенностей данного метода состоит в слабой зависимости результатов контроля от параметров окружающей среды. На сигналы вихретокового преобразователя практически не влияют влажность, давление и загрязненность газовой среды, радиоактивные излучения, загрязненность поверхности объекта контроля непроводящими веществами. Основным параметром, от которого зависит вихретоковый сигнал, является толщина слоя окалины.

5.1. Методика проведения исследования

5.1.1. Подготовка к проведению анализа

Для исследования стальных изделий с плоской поверхностью используется прибор «Вихрь» (входит в комплект «Сириус»). Внешний вид комплекта прибора представлен на рис. 5.1.1.



Рис. 5.1.1. Прибор «Вихрь»

Технические характеристики прибора приведены в табл. 5.1.1.

Таблица 5.1.1. Технические характеристики прибора «Вихрь»

Характеристика	Значение
Время проведения одного измерения, не более, с	0,5
Потребляемый ток, не более, А	0,02
Время установления рабочего режима, не более, с	5
Значение напряжения питания, В:	
Максимальное	4,5
Минимальное	3,5
Частота задающего генератора в датчике, кГц	400
Период измерения, не более, с	0,5
Габаритные размеры, мм:	
электронного блока	120×60×25
преобразователя	015×42
Масса прибора в сборе, не более, кг	0,4

Прибор индуктивный «Вихрь» предназначен для определения процентного соотношения толщины окисной пленки на стальных изделиях, подвергавшихся термическому воздействию пожара, к толщине окисной пленки на стальном изделии, не подвергавшемся термическому воздействию. Прибор состоит из электронного блока с отсеком для трех элементов типа АА и индуктивного датчика, соединенного с прибором кабелем. Прибор представляет собой измеритель частоты задающего генератора, находящегося в датчике. Принцип работы осно-

ван на изменении индуктивности катушки, находящейся в датчике, при приближении катушки к стальному объекту исследования. Вычисления изменения относительной индуктивности (D) производится микропроцессором прибора по формуле:

$$D = \frac{F_m - F_v}{F_i - F_v} \cdot 100, \%$$

где, F_m - частота, измеренная на «чистом» металле;

F_v - частота, измеренная на «воздухе»;

F_i - частота, измеренная на исследуемом объекте;

Суть оценки термических поражений плоских стальных изделий состоит в том, что, чем больше температура и длительность теплового воздействия на такие изделия, тем толще образуется на них окисные пленки (при температуре около 600 °С и выше). В зависимости от прироста толщины окалина происходит изменение индуктивности катушки, встроенной в датчик прибора.

С помощью данного прибора целесообразно проведение исследование с целью оценки степени термического поражения таких объектов:

- изделий с ржавой поверхностью;
- изделий, толщина которых менее 1,5 мм
- изделий, на которых слой лакокрасочного покрытия (ЛКП) сохранился.

5.1.2. Порядок проведения анализа

Алгоритм работы с прибором «Вихрь» следующий:

1. Составить план расположения стальных изделий в масштабе и сделать разметку для исследования на плане зоны очага пожара. Рекомендуется мелом сделать разметку для исследования на самих изделиях, что повысит точность отображения информации на графическом плане. Шаг исследования (расстояние между участками, на которых производят измерения) выбирается в зависимости от степени поражения и размеров конструкций и изделий в пределах от 20 см до 1 м. Отмечать следует только те поверхности, где слой окисла плотно прилегает к поверхности и на нем отсутствуют пузыри и сколы. В отмеченных местах для исследования необходимо провести подготовку поверхности. С поверхности необходимо удалить остатки ЛКП, пожарного мусора, копоти и т.п. путем протирания поверхности тканью или ватой, смоченной в ацетоне. Использовать для очистки поверхности «жесткий» инструмент, (ножи, шпатели, зубила и т.п.) категорически не допускается ввиду того, что слой окисла может быть нарушен, а это приведет к получению неверной информации о степени термического поражения исследуемых изделий. Поверхность должна быть подготовлена на площади 15-20 см².

2. Выявить в зоне, не подвергавшейся тепловому воздействию пожара (например, в зоне задымления) подобное (однотипное) изделие. Обработать поверхность данного изделия на площади, соизмеримой с площадью датчика прибора «Вихрь». Если изделие не окрашено, то поверхность необходимо протереть тканью или ватой, смоченной в ацетоне. Если изделие окрашено, то сначала

необходимо удалить лакокрасочное покрытие наждачной бумагой, пока не появится металлический блеск, а после этого поверхность протереть ветошью или ватой, смоченной в ацетоне.

3. Провести подготовку прибора «Вихрь» к работе согласно руководству по эксплуатации. Прибор не выключать до окончания проведения измерений. Перейти с ним в очаговую зону.

4. Провести измерения на первой подготовленной поверхности стального изделия. Для этого произвести следующие действия:

4.1. Приложить датчик к подготовленной поверхности исследуемого изделия и выждать не менее пяти секунд. При этом не следует прикладывать к датчику усилия, достаточно просто приложить датчик, чтобы не было зазора между ним и изделием;

4.2. Полученное значение отметить на плане или в блокноте;

4.3. Располагая датчик в нескольких различных точках на подготовленной поверхности (не менее трех), провести измерения (п.п. 4.1-4.2).

Провести действия согласно п.п. 4.1-4.3 для всех подготовленных поверхностей на исследуемых изделиях.

Вычислить среднее арифметическое из полученных значений для каждой исследованной поверхности. Нанести его на план очаговой зоны в местах измерений. Отметить зону (зоны) с наименьшими значениями показания прибора. Зона (зоны) наибольших термических поражений соответствуют наименьшим значениям показаний прибора «Вихрь».

5.2. Обработка результатов и оформление отчета

Полученные данные о значении относительной индуктивности преобразователя прибора «Вихрь» от температуры отжига для исследуемых образцов записывать в форме таблицы 5.1.2.

Таблица 5.2. Результаты измерения относительной индуктивности

№ образца	Относительная индуктивность			Среднее относительной индуктивности

После определения среднего значения относительной индуктивности преобразователя прибора «Вихрь» для разных значений температуры отжига, исследуемые образцы записываются в ряд по мере увеличения степени термического воздействия. По полученным результатам составляется отчет и вывод по лабораторной работе по форме представленной в приложении № 5.

**Перечень вопросов для самостоятельной подготовки и контроля знаний
по итогам выполнения лабораторной работы № 5**

1. Опишите процесс окалинообразования на горячекатаных низкоуглеродистых малолегированных сталях?
2. С какими целями пожарно-технический эксперт устанавливает толщину или состав окалины?
3. Принцип действия вихретокового толщиномера?
4. Какие виды, типы и модели толщиномеров Вам известны и какие преимущества и недостатки они имеют друг перед другом?
5. Можно ли однозначно утверждать, что в зоне очага пожара толщина окалины всегда выше?

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 6. ИССЛЕДОВАНИЕ ХОЛОДНОДЕФОРМИРОВАННЫХ СТАЛЬНЫХ ИЗДЕЛИЙ, ПОДВЕРГШИХСЯ ТЕРМИЧЕСКОМУ ВОЗДЕЙСТВИЮ

Цель и задачи работы: Освоение метода неразрушающего контроля - метода измерения коэрцитивной силы при определении степени термического воздействия пожара на холоднодеформированные стальные изделия.

Содержание работы:

1. Анализ сущности метода измерения коэрцитивной силы.
2. Ознакомление с аппаратурой, применяемой при работе по методу измерения коэрцитивной силы.
3. Проведение измерений на образцах холоднодеформированных стальных изделий, подвергшихся термическому воздействию.
4. Формулирование выводов по полученным данным.

Оборудование и материалы, используемые в работе:

1. Коэрцитиметр импульсный микропроцессорный КИМ-2М (рис. 6.1).
2. Коэрцитиметр «Каскад» (рис. 6.2).
3. Стенд для измерения коэрцитивной силы.
4. Крепежные изделия (гвозди) подвергшиеся различной степени теплового воздействия.

Теоретическая часть

Одной из характеристик холоднодеформированных стальных изделий, равномерно меняющейся в широком интервале температур, является величина напряженности магнитного поля или тока размагничивания ($I_p [mA]$). Она соответствует коэрцитивной силе и является наиболее структурочувствительной магнитной характеристикой материала. Коэрцитивная сила - это величина напряженности магнитного поля, при которой намагниченность материала, изменяющаяся по петле гистерезиса, равна нулю.

Величина коэрцитивной силы (или пропорционального ей тока размагничивания) при рекристаллизации холоднодеформированных стальных изделий последовательно уменьшается. Происходит это в достаточно широких температурных пределах - от 200 до 600-700 °С. Это обстоятельство дает возможность, исследуя рассредоточенные по месту пожара холоднодеформированные изделия, выявлять зоны термических поражений.

Определение зон различных термических поражений проводится путем измерения тока размагничивания на однотипных холоднодеформированных изделиях, находящихся в различных зонах места пожара. Суть метода заключается в оценке глубины развития дорекристаллизационных и рекристаллизационных процессов у холоднодеформированных стальных изделий при нагревании в ходе пожара (для краткости - степень рекристаллизации).

Измеряемым параметром при работе по данному методу является величина тока размагничивания I_p . Степень рекристаллизации и, соответственно, изменение величины тока размагничивания последовательно возрастает с увеличением температуры отжига. Величина I_p монотонно убывает в интервале температур отжига холоднодеформированных стальных изделий 200 - 700 °С.

Условия охлаждения холоднодеформированных стальных изделий на пожаре не оказывают влияния на результаты измерений, т.к. отклонение от выявленных закономерностей - повышение величины I_p - возможно лишь при закалке стального изделия (образующаяся при закалке мартенситная структура обладает высокой степенью твердости и, соответственно, значением I_p , соизмеримым или даже большим, чем у неотожженного изделия). Для закалки низкоуглеродистых и низколегированных сталей необходимо их очень быстрое охлаждение (скорость охлаждения должна составлять 400 - 1400 °С/сек). Теплофизический расчет показывает, что на пожаре охлаждение изделий и конструкций с такой скоростью за счет подачи воды из стволов практически невозможно.

Полнота протекания процессов разупрочнения холоднодеформированных стальных изделий на пожаре зависит не только от температуры, но и хотя и в меньшей степени, от длительности нагрева. Подтверждением этому являются результаты замеров изменения тока размагничивания в зависимости от длительности отжига в изотермических условиях гвоздей. Таким образом, ток размагничивания является функцией двух величин - температуры и длительности нагрева, и используется как тестовая величина для выявления на месте пожара зон термических поражений конструкций.

Исследование проводится в лабораторных или полевых условиях, непосредственно на месте пожара. На месте пожара всегда нетрудно найти однотипные холоднодеформированные металлоизделия, рассредоточенные по зоне пожара, например, болты, гвозди, шурупы, строительные скобы, некоторые виды труб (изготовленные методом холодной деформации) и др. изделия. Особая подготовка поверхности изделия перед измерением не требуется - надо лишь соскребать остатки краски и пузыри окалины.

Измерение коэрцитивной силы осуществляется коэрцитиметром. Его датчики устанавливаются на изделие, прибор автоматически в течение нескольких секунд осуществляет цикл «намагничивание - размагничивание» и определяет коэрцитивную силу.

6.1. Подготовка к работе и проведение измерений

К работе допускаются лица прошедшие инструктаж по технике безопасности с записью в журнале.

В качестве образцов могут использоваться гвозди длиной 100 мм. Для проведения лабораторной работы в качестве исследуемых образцов могут быть использованы также холоднодеформированные стальные изделия, изымаемые с реальных мест пожара. При этом поверхность анализируемого образца должна быть ровной и очищенной от грязи и остатков покрытий.

Работа на приборе осуществляется под руководством преподавателя с соблюдением положений руководства по эксплуатации коэрцитиметра.



Рис. 6.1. Коэрцитиметр импульсный микропроцессорный КИМ-2М



Рис. 6.2. Коэрцитиметр импульсный микропроцессорный «Каскад»

При проведении измерений, после включения прибора, необходимо предварительно убедиться в том, что происходит определение заданного параметра, в данном случае коэрцитивной силы. На экране прибора должна присутствовать надпись I, mA . Если такая надпись отсутствует, необходимо изменить режим измерения в соответствии с руководством по эксплуатации прибора.

Для фиксации коэрцитивной силы к исследуемому образцу прикладывается накладной преобразователь и нажимается находящаяся на нем кнопка «Измерение». Для обеспечения достоверности результата проводятся по три параллельных измерений в нескольких местах образца.

6.2. Обработка результатов и оформление отчета

Полученные данные о значении коэрцитивной силы для исследуемых образцов записывать в форме таблицы 6.1.

Таблица 6.1. Результаты измерения коэрцитивной силы

№ образца	Коэрцитивная сила, мА			Среднее значение коэрцитивной силы
	1	2	3	

После определения среднего значения коэрцитивной силы, исследуемые образцы записываются в ряд по мере увеличения степени термического воздействия. По полученным результатам составляется отчет по лабораторной работе по форме представленной в приложении № 6.

Перечень вопросов для самостоятельной подготовки и контроля знаний по итогам выполнения лабораторной работы № 6

1. Что такое коэрцитивная сила?
2. С какими целями пожарно-технический эксперт устанавливает коэрцитивную силу холоднодеформированных стальных изделий?
3. Принцип действия коэрцитиметра?
4. Какие модели коэрцитиметров Вам известны и какие преимущества и недостатки они имеют друг перед другом?
5. Можно ли однозначно утверждать, что в зоне очага пожара коэрцитивная сила холоднодеформированных стальных изделий всегда ниже?

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 7.

ИССЛЕДОВАНИЕ ФРАГМЕНТОВ ЖЕЛЕЗОБЕТОННЫХ КОНСТРУКЦИЙ, ПОДВЕРГШИХСЯ ТЕРМИЧЕСКОМУ ВОЗДЕЙСТВИЮ

Цель и задачи работы: Освоение метода неразрушающего контроля - метода ультразвуковой дефектоскопии путем измерения скорости распространения ультразвуковых колебаний в материале при определении степени термического воздействия пожара на бетонные конструкции.

Содержание работы:

1. Анализ сущности метода ультразвуковой дефектоскопии.
2. Ознакомление с аппаратурой, применяемой при работе по методу вихревых токов.
3. Проведение измерений на образцах бетонных конструкций, подвергшихся термическому воздействию.
4. Формулирование выводов по полученным данным.

Оборудование и материалы, используемые в работе:

1. Ультразвуковой дефектоскоп «Ультратерм».
2. Ультразвуковой дефектоскоп УД2-ПМ.
3. Комплекс «Сириус».
4. Образцы для исследования: бетонные кубики, подвергнутые предварительному отжигу в разных режимах.

Теоретическая часть

Разрыхление массы бетона при нагреве, появление в нем микро- и макротрещин сопровождается изменением его акустических характеристик. Это явление используется при проведении оценки акустических характеристик бетонных изделий посредством пропускания через поверхностный слой бетона ультразвуковой волны.

Скорость ультразвука является функцией как температуры, так и длительности нагрева конструкции. При увеличении температуры и времени скорость последовательно снижается. Это обстоятельство дает возможность, сравнивая скорость ультразвука на соседних участках стены, плиты, выявлять зоны термических поражений.

В основу работы дефектоскопа заложена способность ультразвуковых колебаний распространяться в контролируемых изделиях. Принятый сигнал усиливается, преобразуется в цифровую форму и в графическом виде отображается на индикаторе в виде амплитудной развертки.

Оборудование и материалы, используемые в работе

Используется дефектоскоп ультразвуковой портативный-приборный комплекс «Ультратерм» из состава комплекса «Сириус». Ультразвуковой приборный комплекс «Ультратерм» показан на рис. 7.1.

Прибор представляет собой измеритель времени прохождения ультразвуковых (УЗ) колебаний через исследуемый участок материала объекта. Принцип работы основан на измерении временного интервала между моментом излучения УЗ-импульса в исследуемый объект и моментом приема УЗ-импульса.



Рис. 7.1. Ультразвуковой приборный комплекс «Ультратерм»

Измерение может проводиться как при сквозном, так и при поверхностном прозвучивании. Технические характеристики комплекса «Ультратерм» приведены в таблице 7.1.

Таблица 7.1. Технические характеристики комплекса «Ультратерм»

Характеристика	Значение
Диапазон измерения времени распространения ультразвуковых колебаний, мкс	20-990
База прозвучивания прибора с приспособлением для поверхностного прозвучивания, мм	120±2
База прозвучивания прибора с установленными плоскими преобразователями, мм, не менее	500
Значение напряжения питания, В: минимальное	6 4,8±0,2
Потребляемый ток, мА, не более	85
Время установления рабочего режима прибора, с, не более	2
Рабочая частота УЗ-колебаний, кГц.	100
Частота следования зондирующих импульсов, Гц	1+0,1

Характеристика	Значение
Амплитуда генератора УЗ колебаний. В	600±20
Дискретность цифрового отсчетного устройства прибора при измерении времени распространения УЗ колебаний, мкс:	0,1
Время непрерывной работы прибора, час, не менее	6
Габаритные размеры, мм, не более: электронного блока преобразователя	140×70×130 42×105
Масса прибора в сборе, не более, кг	3,2

Ультразвуковая методика выявления зон термических поражений основана на измерении скорости прохождения ультразвукового импульса на различных участках бетонных и железобетонных конструкций, расположенных в очаговой зоне.

После того, как выявлены в очаговой зоне железобетонные конструкции и (или) изделия из бетона, необходимо составить план конструкции в масштабе и сделать разметку для прозвучивания - обязательно на плане и, если это возможно, то и непосредственно на самой конструкции (мелом).

Шаг прозвучивания (расстояние между участками, на которых производят измерения) выбирается в зависимости от степени поражения и размеров конструкции, в пределах от 25 см до 1 м. В точках прозвучивания необходимо зачистить поверхность конструкции от остатков штукатурки, шпатлевки и других внешних наслоений для создания хорошего акустического контакта. Для этого необходимо использовать инструменты, входящие в состав комплекса «Сириус» - зубило, молоток и металлический шпатель.

При прозвучивании следует избегать:

1. Участков, где наружный слой бетона отслоился. Такие зоны обязательно должны быть нанесены на план места пожара;
2. Мест стыков исследуемых конструкций (например, плит) между собой (имеется ввиду, что нельзя, чтобы один УЗ-преобразователь был установлен на одну плиту, а второй - на другую);
3. Краевых зон исследуемых изделий. Необходимо, чтобы расстояние от преобразователя до края изделия составляло не менее 5 см;
4. Неоднородности исследуемых конструкций или элементов.

На результаты прозвучивания может оказывать влияние армирование бетона. Если направление распространения УЗ-волны и направление арматурного стержня совпадают, то скорость волны получается завышенной. Если же направление прозвучивания перпендикулярно к арматуре, то арматура практически не влияет на результаты измерений. Поэтому в намеченной точке конструкцию необходимо прозвучивать при двух взаимно-перпендикулярных положениях плоскости расположения УЗ-преобразователей и из полученных данных выбирать *наибольшие значения времени прохождения УЗ-импульсов*.

Для прозвучивания потолка помещения и труднодоступных мест необходимо установить держатель с игольчатыми УЗ-преобразователями на разборную штангу. Собрать столько колен, сколько необходимо для удобной работы. Для

соединения преобразователей с прибором «Ультратерм» использовать удлиненный кабель. Перед соединением с прибором кабель провести через заводные кольца в штанге. В процессе проведения исследования необходимо наносить полученные значения на план места пожара или наговаривать их на диктофон с последующим нанесением на план места пожара. *Зона (зоны) наибольших термических поражений соответствуют зонам с наибольшими значениями времени прохождения ультразвука.*

В том случае, если на месте пожара имеются железобетонные колонны или другие подобные элементы, обогреваемые со всех сторон, для оценки степени термического поражения бетона целесообразно прозвучивание его продольными УЗ-волнами. Для этого используются два *плоских датчика*, входящие в комплект прибора «Ультратерм» комплекса «Сириус».

Для фиксации времени прохождения продольных волн выполняется сквозное прозвучивание конструкции - датчики устанавливаются по разные ее стороны, навстречу друг другу. Ввиду того, что время прохождения УЗ-волн через исследуемое изделие зависит как от степени его термического поражения, так и его толщины, прозвучивать необходимо только *однотипные изделия с одинаковой толщиной.*

Прозвучивание плоскими датчиками проводить на одном уровне от пола для всех исследуемых изделий. При прозвучивании плоскими преобразователями избегать тех же моментов, что и при прозвучивании игольчатыми преобразователями (см. выше).

7.1. Подготовка к работе

К работе допускаются лица прошедшие инструктаж по технике безопасности с записью в журнале.

В качестве натуральных образцов используются бетонные кубики, изготовленные из портландцемента с соблюдением заводской технологии, которые предварительно прогревают до различных температур в муфельной печи.

К работе допускаются лица прошедшие инструктаж по технике безопасности с записью в журнале.

Включают дефектоскоп, устанавливают необходимый режим работы. Параметры измерения устанавливаются индивидуально в зависимости на чувствительности прибора. При этом определяемым параметром является скорость распространения ультразвука по поверхности материала (V м/с).

7.2. Проведение измерений скорости прохождения УЗ-импульса

Устанавливают электроакустические преобразователи на бетонный кубик, соблюдая расстояние между датчиками, заданное в параметрах измерения (обычно 50 мм). Для обеспечения хорошего контакта плоского датчика с поверхностью бетона обе поверхности смазывают вазелином. Один из датчиков служит источником УЗ-импульсов, другой - приемником. Включают режим измерения.

Показываемые прибором значения скорости прохождения УЗ-импульса записываются в рабочий журнал.

Последовательно проводятся измерения на каждом из образцов. Обработка результатов и оформление отчета.

По полученным результатам составляется отчет по лабораторной работе. Для получения достоверных результатов необходимо проводить не менее 5 измерений скорости распространения образца. Для большей наглядности полученных данных все результаты рекомендуется записывать в форме таблицы 7.1.

Таблица 7.1. Результаты измерений скорости прохождения УЗ-импульса

№ п/п	№ образца	V, м/с				
		1	2	3	4	5

На основании проведенных экспериментов анализируемые образцы располагаются в соответствии с увеличением степени их термических повреждений. Форма отчета представлена в приложении № 7.

Перечень вопросов для самостоятельной подготовки и контроля знаний по итогам выполнения лабораторной работы № 7

1. Раскройте природу УЗ-волн?
2. С какими целями пожарно-технический эксперт устанавливает скорость прохождения УЗ-волны в поверхностном слое бетона?
3. Принцип действия ультразвукового дефектоскопа?
4. Назовите основные правила ультразвукового прозвучивания каменных конструкций на месте пожара?
5. Можно ли однозначно утверждать, что в зоне очага пожара степень сосредоточения микротрещин в каменных конструкциях всегда выше?

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 8.

ИССЛЕДОВАНИЕ ОБУГЛЕННЫХ ОСТАТКОВ ДРЕВЕСИНЫ, ДРЕВЕСНО-СТРУЖЕЧНЫХ ПЛИТ И ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Цель и задачи работы: Освоение метода оценки параметров термического поражения образца древесины (температуры и времени горения) методом измерения удельного электросопротивления угля.

Содержание работы:

1. Анализ процессов, происходящих при переугливание, и метода оценки параметров термического поражения древесины по изменению удельного электросопротивления.

2. Ознакомление с аппаратурой, применяемой при измерении удельного электросопротивления угля.

3. Проведение измерений на образцах обугленной древесины.

4. Формулирование выводов по полученным данным.

Оборудование и материалы, используемые в работе:

1. Изделие «Пресс», входящее в состав комплекса «Сириус».

2. Мегаомметр.

3. Штангенциркуль с колумбусом.

4. Скальпель.

5. Ступка фарфоровая с пестиком.

6. Весы аналитические точность измерения 0,01г.

7. Образцы обугленной древесины для исследования.

Теоретическая часть

Воздействие внешнего теплового потока на древесину приводит к ее пиролизу (термическому разложению) с выделением газообразных продуктов пиролиза, многие из которых являются горючими. При достаточной скорости их выделения над поверхностью древесины может образоваться концентрация этих газообразных горючих продуктов, при которой произойдет их воспламенение с последующим горением над поверхностью древесины. Рассмотренный процесс представляет собой пламенное горение древесины. При этом древесина переугливается - происходит беспламенное (гетерогенное) горение угля - тление. Гетерогенным такое горение называется потому, что газовая фаза (кислород воздуха) взаимодействует уже не с газообразными продуктами пиролиза, а непосредственно с твердой фазой - углем. Уголь может гореть (тлеть) вплоть до полного сгорания - до золы, т.е. пока участок деревянной конструкции не выгорит полностью. В результате названных процессов формируются следы термических поражений древесины:

- переугливание на некоторую глубину от поверхности;
- полное выгорание участков и отдельных зон (прогары).

По внешнему виду угля можно делать вывод о режиме горения древесины. При тлеющем горении образуется плотный черный (иногда с буроватым оттенком) уголь с мелкими трещинами. Такой вид угля тления легко объясняется малой скоростью образования летучих продуктов, которые понемногу выделяются с поверхности древесины, не разрыхляя ее. При интенсивном пламенном горении, когда скорость образования летучих продуктов велика, они интенсивно выделяются с поверхности. Образуется рыхлый уголь черного цвета с крупными трещинами.

Глубина обугливания древесины - один из важнейших показателей степени термического поражения. С его помощью оценивается направленность и интенсивность теплового воздействия в различных зонах пожара.

Однако сами величины глубины обугливания можно использовать лишь как сравнительные показатели степени термического поражения древесины в различных зонах пожара.

Одна и та же степень термического поражения древесины может быть следствием длительного горения при относительно низких температурах или кратковременного горения при высоких температурах. Установить отдельно длительность и температуру горения можно решить при помощи метода измерения удельного электросопротивления обугленных остатков древесных материалов. Метод основан на совместном определении глубины обугливания древесины и удельного электросопротивления угля, отобранного в точке замера.

Исходная сухая древесина представляет собой диэлектрик. С увеличением степени карбонизации связано изменение важного для выявления очага пожара свойства древесины - электросопротивления образующегося при горении угля. Электросопротивление значительно снижается по мере выгорания древесины и зависит от температуры пиролиза.

В отличие от методик исследования изделий из других материалов, реализуемых в комплекте «Сириус», методика исследования обугленных остатков древесины и ДСП (см. рис. 8.1) позволяет устанавливать *не относительные зоны термического поражения, а определять абсолютные значения как температуры, так и длительности горения данных объектов исследования.* Определение *длительности* горения особенно важно, так как является прямым очаговым признаком.

Тенденции в изменении электросопротивления обугленных остатков в зависимости от температуры и длительности процесса карбонизации у ряда полимеров такие же, как у древесины.



Рис. 8.1. Набор оборудования «Пресс» комплекса «Сириус»

Электросопротивление последовательно снижается с увеличением температуры и длительности теплового воздействия. Это обстоятельство дает возможность использовать метод определения электросопротивления не только для исследования древесных углей, но и углей полимеров.

В отличие от исследования изделий из древесины и ДСП, для которых определяются температура и длительность горения, исследование полимерных материалов позволяет по значению удельного электросопротивления или величине его логарифма в качестве интегрального показателя, выявлять только относительные зоны их термических поражений на месте пожара. В общем случае отбор проб необходимо провести в 20-30 точках равномерно по всей очаговой зоне. Это дает возможность объективно воссоздать картину развития пожара и ответить на вопрос о путях распространения горения.

Состав оборудования, входящего в комплект «Пресс» комплекса «Сириус» отражен в табл. 8.1.

Таблица 8.1. Состав оборудования, входящего в комплект «Пресс» комплекса «Сириус»

Наименование оборудования	Кол-во
Прибор «Пресс» с пресс-формой	1
Фильтр Шотта в сборе	1
Фильтр обеззоленный ФО-ФБ-03 090 мм ТУ 2642-001-42624157-98, листов	100
Фарфоровая ступка	1
Фарфоровый пестик	1
Мультиметр электрический в комплекте	1
Кабель соединительный к прибору «Пресс» и тестеру	1
Номограммы для определения ориентировочной температуры и длительности горения, шт.	3
Пробоотборник	1
Кисточка	1
Штангенциркуль с глубиномером	1
Калькулятор инженерный	1

8.1. Общий алгоритм исследования обугленных деревянных изделий

1. Подключить прибор «Пресс» к тестеру. Подготовить приспособление для осушения проб угля. Для этого извлечь фильтр Шотта, грушу с трубкой и резиновой пробкой, которой затыкается фильтр Шотта при осушении пробы, емкость с чистым ацетоном и емкость для сбора отработанного ацетона, который используется при осушении. Подготовить рабочую таблицу, в которую будут заноситься получаемые во время работы данные.

2. В выбранных точках с помощью штангенциркуля определяются геометрические характеристики объекта исследования - толщина слоя угля h_y и величина потери сечения h_n . Полученные значения заносятся в таблицу.

3. С помощью кисточки удалить хлопья золы и пожарного мусора с поверхности, где будет отбираться проба.

4. Приступить к отбору пробы. Пробоотборником срезать *верхний слой угля на глубину не более 3-5 мм*. Отобранный уголь сыпать в фильтр Шотта и аккуратно измельчить его фарфоровым пестиком. Пробу залить чистым ацетоном в таком количестве, чтобы слой ацетона над ней составлял 2 см. Плотно закрыть воронку резиновой пробкой с трубкой и грушей. Нагнетая грушей воздух в воронку, продавить жидкость через фильтр в емкость для отработанного ацетона. Операцию по осушению данной пробы повторить 2 раза, затем продуть уголь воздухом. После продувки воздухом пробу выгрузить на фильтровальную бумагу и выдержать ее до тех пор, пока не перестанет чувствоваться запах ацетона. Сборник отобранного ацетона и емкость с чистым ацетоном плотно закрыть пробками.

5. Высушенную пробу угля необходимо тщательно измельчить в фарфоровой ступке фарфоровым пестиком.

6. Извлечь из прибора «Пресс» пресс-форму. Снять с нее верхний пуансон.

7. Измельченную пробу угля из ступки сыпать на фильтровальную бумагу и аккуратно загрузить в собранную пресс-форму. Вставить верхний пуансон и поместить пресс-форму в прибор «Пресс». Путем вращения верхнего маховика создать давление в 40 атм. Провести измерение электросопротивления пробы угля тестером *не снимая давления*. Данное значение необходимо умножить на 0,8 - коэффициент, учитывающий соотношение площади пресс-формы и высоты столбика угля. В результате получается значение удельного сопротивления пробы угля (R). Определить значение $P=lgR$. Занести полученное значение в рабочую таблицу. Снять давление с прибора и извлечь пресс-форму. Разобрать ее и тщательно очистить от исследованного угля. *Остатки угля, оставшиеся с предыдущего исследования, могут внести искажение в результаты последующего исследования*. Продолжить исследования для остальных выбранных точек исследования по п.п. 2-8.

8. Вычислить соответствующие значения для всех исследованных точек и занести их в таблицу. Определить значения температуры и длительности горения древесины по формулам:

$$T = \frac{4540}{\ln\left(\frac{H \cdot P}{10 - P}\right) + 2,15}, K \quad (2)$$

$$\tau_r = \exp \left\{ 1.38 \ln H + 0.38 \ln \left[\frac{P}{10 - P} \right] - 1.19 \right\}, \text{ мин} \quad (3)$$

или по соответствующим номограммам (рис 5, 6). В том случае, если температура оказалась менее 620°C, необходимо определить время «индукционного периода» по формуле:

$$m_o = 77 - 0,086 \text{ мин.} \quad (4)$$

Если температура оказалась выше 620 °С значение t_0 принимается равным нулю. Время горения древесины в точке отбора пробы определяется по формуле:

$$\tau = \tau_0 + \tau_r \quad (5)$$

В случае, если исследуется проба угля, извлеченного с изделия, обугленного на всю глубину, необходимо определить время выгорания угля по формуле:

$$\tau_y = \Delta H_y \cdot \exp(690 \cdot T - 1) \quad (6)$$

где ΔH_y - толщина выгоревшего слоя угля. Для данного случая общее время теплового воздействия в зоне отбора пробы находится по формуле:

$$\tau = \tau_0 + \tau_r + \tau_y \quad (7)$$

9. Нанести значения температуры горения (t) и общего времени теплового воздействия (τ) напротив исследованных точек на плане места пожара. Окончательно заполнить рабочую таблицу. Выделить места с наибольшими значениями t .

8.2. Подготовка к работе и проведение измерений

В качестве образцов используются доски, толщиной не менее 20 мм, подвергнутые разной степени термического поражения. Для проведения лабораторной работы необходимо проанализировать не менее 5 образцов.

Отбор проб угля проводится в точках с наибольшей глубиной обугливания. На обугленном участке древесины намечают точку отбора так, чтобы слой угля в ней не был нарушен. В выбранной точке с помощью штангенциркуля путем прокалывания измеряется толщина слоя угля (h_y). Усилие должно быть таково, чтобы проткнуть слой угля, но не войти в древесину. Затем измеряется величина потери сечения конструкции (h_n) на данном участке. Для этого определяют первоначальную толщину деревянного элемента конструкции h путем измерения этой конструкции на уцелевшем участке.

Глубина обугливания древесины (H) определяется суммированием измеренных величин:

$$H = h_y + h_n \quad (8)$$

После произведенных замеров приступают к отбору пробы. С помощью ножа или скальпеля отбирают верхний (3-5 мм) слой угля, предварительно удалив с него хлопья золы и мусор. Для измерения электросопротивления и определения остаточного содержания летучих компонентов достаточно отобрать 1-2 г угля. Уголь растирается в ступке до однородного состояния, после чего из полученного материала отбирается проба для измерения электросопротивления.

Количество материала должно быть таким, чтобы пресс-форма была полностью заполнена (не утрамбовывая материал). Пресс-форму устанавливают в пресс. С помощью рукоятки прессы по показаниям манометра создают давление равное 0,5 МПа. К клеммам розетки прессы присоединяют контакты измерительного прибора и производят замер электросопротивления. Во избежание порчи мегомметра замеры следует производить начиная с самого большого диапазона сопротивлений. После проведенного измерения пресс-форму вынимают из прессы и тщательно очищают от остатков порошка угля.

8.3. Обработка результатов и оформление отчета

Параметры процесса обугливания древесины - ориентировочную средневременную температуру и ориентировочную продолжительность горения определяют с помощью номограмм (рис. 8.2 и 8.3).

Здесь P - десятичный логарифм удельного электросопротивления пробы угля ($P = \lg R$); T - температура; τ_g - длительность горения. Номограмма рис. 8.2 применима для значений $2 < P < 10$. При значениях $P < 2$ применяют номограмму рис. 8.3, при этом данные по длительности горения получаются существенно заниженными, что следует учитывать при их использовании.

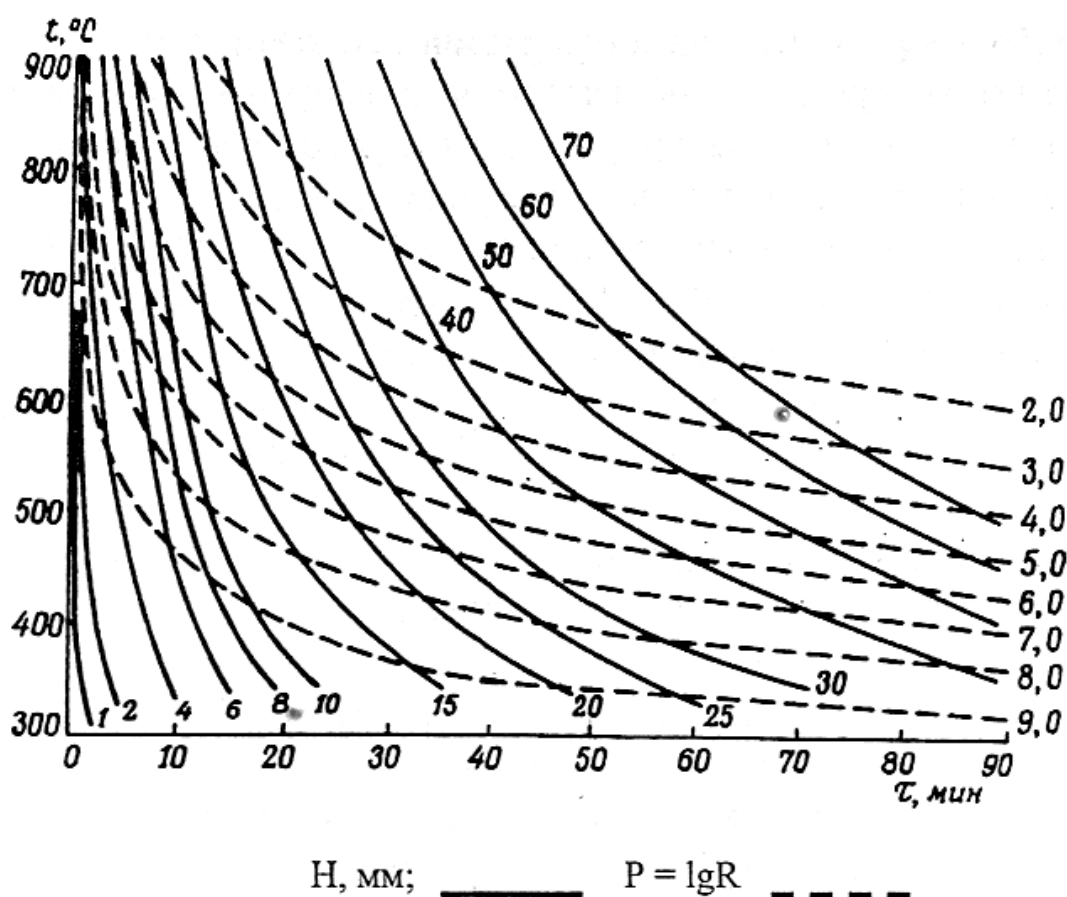


Рис. 8.2. Номограмма для определения длительности и температуры карбонизации древесины (для $P > 2$)

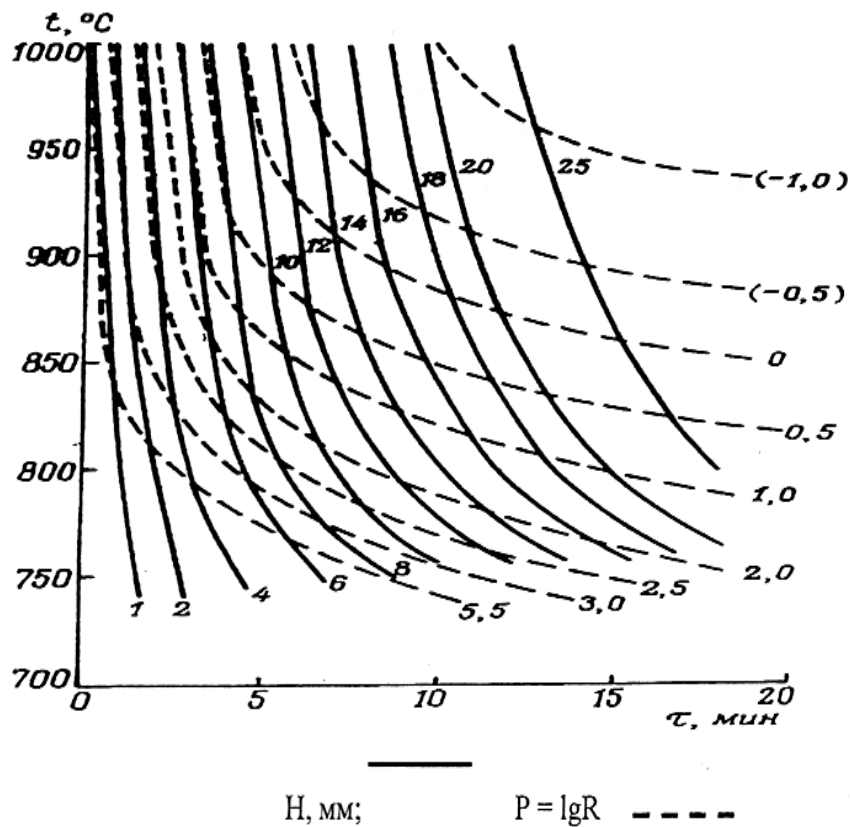


Рис. 8.3. Номограмма для определения длительности и температуры карбонизации древесины (для $P < 2$)

К полученному значению времени обугливания необходимо добавить время, в течение которого протекает «индукционный период». Продолжительность его находят по уравнению: $\tau_0 = 77 \cdot 0,086 T$, подставляя сюда найденное значение температуры. Следует иметь в виду, что применяемая методика описывает лишь стадию обугливания древесины. На практике встречаются случаи, когда древесина переугливается на всю глубину конструкции. Пламенное горение при этом прекращается и переходит в гетерогенное горение угля, которое может продолжаться до образования сквозных прогаров. Для учета времени, необходимого для выгорания угля, предлагается эмпирическая формула:

$$\tau_y = \Delta N_y \cdot \exp(690 \cdot T^{-1}), \quad (9)$$

где ΔN_y - толщина выгоревшего слоя угля.

Полное время теплового воздействия в зоне отбора пробы находят по формуле:

$$\tau_{\text{общ}} = \tau_0 + \tau_r + \tau_y \quad (10)$$

Отчет о лабораторной работе представляется по форме, приведенной в приложении 8.

**Перечень вопросов для самостоятельной подготовки и контроля знаний
по итогам выполнения лабораторной работы № 8**

1. Раскройте процесс пиролиза древесины?
2. С какими целями пожарно-технический эксперт устанавливает параметры углеобразования на древесине?
3. Какая связь между электросопротивлением пробы угля и глубиной обугливания древесины?
4. Назовите основные правила отбора проб и определения удельного электросопротивления проб с помощью изделия «Пресс»?
5. Можно ли однозначно утверждать, что в зоне очага пожара удельное электросопротивление проб угля всегда ниже?

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 9. ОБНАРУЖЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ ОСТАТКОВ НЕФТЕПРОДУКТОВ МЕТОДОМ ГАЗОЖИДКОСТНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

Цель и задачи работы: знакомство с принципами идентификации компонентов веществ на хроматограмме и определения качественного состава неизвестной смеси (на примерах ЛВЖ и ГЖ – товарных нефтепродуктов).

Содержание работы:

1. Изучение хроматографии как метода разделения и определения веществ, основанный на распределении компонентов смеси между двумя фазами - подвижной и неподвижной.
2. Пробоподготовка. Экстракция. Извлечение следов ЛВЖ и ГЖ.
3. Изучение методики проведения хроматографического анализа.
4. Приготовление эталонных смесей и арбитражных проб.
5. Получение хроматограмм эталонных смесей.
6. Формулирование выводов по полученным данным.

Оборудование и материалы, используемые в работе:

1. Хроматограф «Кристалл-5000»
2. Пламенно-ионизационный детекторам (ПВД)
3. Кварцевые капиллярные колонки марки Zebron-50 (30m*0.25mm*0.25mkm)
4. Жидкая фаза, состоящая из смеси 50%-фенил- и 50%- диметилполисилоксанов
5. Образцы нативных и исследуемых веществ.

Теоретическая часть

Хроматография - это метод разделения и определения веществ, основанный на распределении компонентов смеси между двумя фазами - подвижной и неподвижной.

Неподвижной (стационарной) фазой служит твердое пористое вещество или пленка жидкости, нанесенная на твердое вещество (сорбент), либо закрепленная на внутренней стенке капиллярной колонки. Если неподвижная фаза является жидкостью, то такой вид хроматографии называется жидкостной хроматографией.

Подвижная фаза представляет собой жидкость или газ, протекающий через неподвижную фазу, иногда под давлением.

В газовой хроматографии в качестве подвижной фазы используется инертный газ (азот, аргон или гелий). Чаще всего это гелий особой очистки (марки А). С помощью газа - носителя компоненты разделяемой смеси «вымываются» из неподвижной фазы и перемещаются вдоль этой фазы по всей длине колонки.

Газожидкостная хроматография (ГЖХ) является частным случаем газовой хроматографии, в которой в качестве неподвижной фазы применяют жидкость. Метод ГЖХ наиболее часто используется в аналитической химии, в криминалистической экспертизе материалов, веществ, различных изделий и в пожарно-технической экспертизе. В термине - ГЖХ отражены агрегатные состояния подвижной фазы (газ) и неподвижной фазы - жидкость).

Принцип разделения анализируемой смеси на компоненты основан на различии скоростей перемещения отдельных компонентов вместе с подвижной фазой вдоль стационарной неподвижной фазы. При этом одни компоненты остаются в верхнем слое неподвижной фазы, другие, слабо взаимодействующие с ней, оказываются в нижней части колонки. Некоторые компоненты и вовсе покидают колонку вместе с подвижной фазой, не взаимодействуя с поверхностью неподвижной фазы. Такие компоненты называются несдерживаемыми, а время их удерживания определяется как «мертвое время» колонки. Таким образом, происходит быстрое разделение сложных многокомпонентных смесей.

Характерной особенностью процесса хроматографирования является многократность повторения процессов сорбции вещества поверхностью сорбента и его десорбции с поверхности сорбента.

Благодаря возможности объединения процессов высокоселективного разделения и высокочувствительного детектирования, хроматография стала самым распространенным методом анализа сложных смесей, позволяющим определять до 1000 веществ в одной пробе.

С помощью газовой хроматографии можно выполнять качественное определение компонентов смесей любых органических и неорганических газов, жидкостей, твердых тел, перегоняющихся без разложения в области температур до 400 °С - 500 °С.

Распределение разделяемых веществ в подвижной фазе отображается хроматограммой.

Хроматограмма - совокупность пиков, отражающих состав анализируемой смеси.

Время удерживания - это время от момента ввода анализируемой пробы (от начала анализа) до регистрации максимума пика на хроматограмме. При постоянных условиях хроматографирования (скорость потока и давление газа-носителя, геометрические параметры колонки, состав фаз и температура колонки) значения времен удерживания строго воспроизводимы и поэтому могут быть использованы для идентификации веществ.

При проведении пожарно-технической экспертизы чаще всего осуществляется качественное определение компонентного состава смесей. Хроматограммы ингибиторов горения (ЛВЖ и ГЖ) представляют собой набор пиков, каждый из которых соответствует одному или (иногда) нескольким компонентам смеси. Их идентифицируют по временам выхода из хроматографической колонки. Времена удерживания обычно согласуются с температурами кипения компонентов смеси и являются качественной характеристикой веществ.

Количественный анализ компонентного состава остатков выгоревших на пожаре ЛВЖ и ГЖ в пожарно-технической экспертизе проводится редко, поскольку определение абсолютного содержания компонентов не является информативным при выявлении типа (марки) инициатора горения.

Основными достоинствами газо-жидкостной хроматографии являются:

- высокая чувствительность метода ГЖХ, позволяющая определять компонентный состав смесей с концентрацией каждого компонента до 10⁻¹⁰ мг/мл;
- высокая точность анализа с погрешностью измерения не более 5 % (отн.);
- высокая информативность определения типа анализируемых смесей ЛВЖ и ГЖ по хроматографическим спектрам (не менее 90 %) с использованием метода «отпечатков пальцев»;
- возможность проводить анализ смесей без предварительного разделения на компоненты;
- быстрота выполнения анализа (большинство анализов проходят за 10 - 20 минут);
- малый размер пробы (для анализа достаточно иметь пробу в несколько десятых долей миллиграмма);
- возможность программирования температуры колонки, позволяющая эффективно разделять сложные многокомпонентные составы;
- широкий выбор неподвижных жидких фаз и адсорбентов, а также типов рабочих колонок и рабочих параметров хроматографического опыта, позволяющих добиваться максимального разделения соединений со сходными физико-химическими свойствами.

9.1. Пробоподготовка. Экстракция. Извлечение следов ЛВЖ и ГЖ

Выделение остатков ЛВЖ, ГЖ из объектов-носителей изъятых на месте пожара проводится в основном экстракционными методами. Следы ЛВЖ и ГЖ из объектов-носителей извлекают путем их растворения в органическом растворителе - экстрагенте. Экстрагенты применяемые для этих целей должны обладать высокой растворяющей способностью, эффективно извлекать остатки ЛВЖ и ГЖ при минимальном растворении компонентов объекта-носителя и продуктов его термической деструкции. Если учитывать, что чаще всего средствами поджога являются светлые нефтепродукты (СНП), то таким требованиям соответствуют обычно применяемые растворители - пентан и гексан. Гексан, используемый в качестве экстрагента должен иметь марку ХЧ или ЧДА (ОСЧ).

Контроль чистоты осуществляется предварительным газохроматографическим анализом. Хроматограмма растворителя хранится в базе данных и используется при расшифровке полученных хроматограмм.

Необходимо отметить, что объекты-носители, поступившие с места пожара, как правило, находятся во влажном состоянии. Однако присутствие воды в объектах не снижает эффективности извлечения остатков ЛВЖ и ГЖ. Извлечение остатков ЛВЖ и ГЖ из проб, поступивших с места пожара, осуществляют как периодическим, так и непрерывным способом экстрагирования.

9.1.1. Периодическая экстракция

При периодическом способе экстрагирования измельченные объекты-носители (древесина, ткань и др. материалы) с остатками горючих жидкостей, а также грунт и другие сыпучие вещества помещают в плоскодонную колбу и заливают небольшим количеством гексана. В течение 1-2 часов встряхивают содержимое колбы, закрытой стеклянной пробкой вручную или на специальном устройстве для перемешивания, например ЛАБ-ПУ-01. Такое перемешивающее устройство позволяет регулировать скорость перемешивания (до 200 мин⁻¹), а также подогреть раствор. Перемешивание должно быть интенсивным, но без разбрызгивания содержимого колбы. Температуру перемешивания можно поднять до значений, не превышающих температуру кипения используемого экстрагента - растворителя, в частности для гексана не более 60°C ($T_{\text{кип}}-69^{\circ}\text{C}$).

Для извлечения остатков ЛВЖ (ГЖ) не нефтяного ряда в криминалистической экспертизе иногда используют также полярные растворители, такие, как хлористый метилен, хлороформ и другие.

9.1.2. Извлечение остатков ЛВЖ и ГЖ из воды, отобранной с места пожара

Остатки СНП и других гидрофобных жидкостей, не смешивающихся с водой, после пожара могут быть обнаружены в виде радужной пленки на поверхности воды. Для их извлечения применяется периодическая жидкостно-жидкостная (ЖЖ) экстракция. В частности, экстракцию можно осуществлять гексаном. Для этого пробу воды (10-20 мл) со следами ЛВЖ и ГЖ помещают в стеклянную делительную воронку емкостью 50-100 мл и приливают к нему гексан в соотношении 10:1 (1-2 мл). Содержимое делительной воронки тщательно встряхивают в течение 5 мин. При этом остатки нефтепродуктов из воды переходят в органический растворитель (гексан). После расслаивания жидкостей слой гексана, содержащий извлеченные нефтепродукты поднимается вверх, так как гексан имеет меньшую плотность, чем вода. При этом водный более тяжелый слой оказывается внизу делительной воронки. Водный слой сливают, а гексан со следами органических остатков помещают в емкость с притертой пробкой.

Непрерывная экстракция

Непрерывный способ извлечения остатков ЛВЖ и ГЖ наиболее эффективен при извлечении следов органических веществ и сложных органических смесей из сыпучих материалов (торф, земля, песок). При этом способе экстрагирования ЛВЖ и ГЖ получают более концентрированные растворы, чем при периодической экстракции. Такие растворы не требуют дополнительного концентрирования и потеря части летучих компонентов смесей ЛВЖ минимальна. Достоинством этого метода является также малое время контакта растворителя с объектом-носителем и возможность извлечения остатков ЛВЖ и ГЖ из пор

(грунта) и с поверхности других объектов-носителей (ткань, древесная стружка, линолеум, ковролин и др.) при комнатной температуре.

Пробу грунта или мелко измельченных других материалов помещают в цилиндрическую стеклянную колонку, имеющую кран и оттянутый конец. Предварительно на дно колонки помещают кусок стекловаты или стеклоткани для предотвращения попадания грунта в раствор. В верхнюю часть колонки со скоростью 25- 70 мл/мин прикапывают из делительной воронки растворитель до появления слоя растворителя высотой 5-10 мм над поверхностью исследуемого образца. После этого из нижней части колонки с помощью крана начинают выпускать растворитель со скоростью, равной подаче его сверху. Находящиеся в порах грунта остатки нефтепродуктов или другой ЛВЖ (ГЖ) извлекаются при этом растворителем и движутся практически в его фронте, т.е. в головной фракции растворителя. Поэтому этот способ извлечения остатков ЛВЖ и ГЖ часто называют методом **фронтального элюирования**. Этот метод позволяет извлекать органические смеси и их остатки при минимальном количестве растворителя - экстрагента.

9.1.3. Извлечение ЛВЖ и ГЖ с поверхности пористого сорбента

В лабораторию для дальнейших исследований могут поступить трубки с сорбентом (тенакс, активированный уголь и другие универсальные или избирательно сорбирующие пористые вещества), используемые в многоканальном газоанализаторе для отбора проб воздуха, предположительно содержащего следы ЛВЖ и ГЖ.

Извлечение ЛВЖ и ГЖ из пористого сорбента осуществляется жидкостной экстракцией либо непосредственно в газовом хроматографе путем нагрева сорбента в токе газа-носителя (термодесорбция).

9.2. Методика проведения хроматографического анализа

В настоящее время основным типом газовых хроматографов, поступающих на вооружение в СЭУ ФПС ИПЛ являются хроматографы «Кристалл-5000» (рис. 9.1), снабженные пламенно-ионизационными детекторами (ПИД). Для обнаружения инициаторов горения хроматографы комплектуются кварцевыми капиллярными колонками марки Zebron-50 (30m*0,25mm*0,25µm). На внутренние стенки капилляров нанесена жидкая фаза, состоящая из смеси 50%-фенил- и 50%- диметилполисилоксанов. Применение капиллярных колонок в газохроматографическом анализе обеспечивает стабильность и надежность определения времен удерживания пиков на хроматограмме. С помощью таких колонок возможно высокоэффективное разделение на компоненты органических смесей типа бензинов и других нефтяных фракций, а также смесевых растворителей не нефтяного происхождения (например 646 и др.).

Качественный анализ смесей осуществляется путем сравнения хроматограмм проб неизвестного состава с хроматограммами ЛВЖ (ГЖ) разных типов и марок, а также эталонных смесей соединений, входящих в их состав. Сравнение проводится по временам удерживания пиков путем наложения хроматограмм

друг на друга, то есть так называемым «методом отпечатков пальцев». Поскольку на времена удерживания пиков влияют условия проведения газохроматографического анализа (температура колонки, давление газа-носителя и его скорость продвижения внутри колонки), для используемых в анализе капиллярных колонок необходимо предварительно определить времена удерживания для эталонных смесей индивидуальных органических веществ, которые могут присутствовать в разных смесях ЛВЖ и ГЖ.

Следует отметить, что, сравнение хроматограмм образца неизвестной природы и известной по составу эталонной смеси, полученных в идентичных условиях, является необходимым для определения различных типов инициаторов горения.



Рис. 9.1 Хроматограф «Хроматэк – Кристалл 5000» в унифицированном исполнении

9.2.1. Приготовление эталонных смесей и арбитражных проб

Наиболее часто в качестве инициаторов горения при поджогах используют светлые нефтепродукты, состоящие из алканов нормального изостроения, а также ароматических углеводородов (моно-, ди-, три- и полиалкилзамещенных бензола).

Поэтому в качестве эталонных смесей применяют смеси алканов и аренов, используя ампулы стандартных образцов, предназначенных для градуировки хроматографа (ампулы СТХ). Для этого вскрывают ампулы СТХ (объем каждой ампулы - 3 мл) и выливают их содержимое в плоскодонную колбу.

Обычно применяемые эталонные смеси содержат:

– «алканы (1)» - гексан (C₆), гептан (C₇), октан (C₈), нонан (C₉), декан (C₁₀), ундекан (C₁₁).

Смесь используется при анализе бензинов и растворителей на основе бензина;

– «алканы (2)» - октан(C₈), нонан(C₉), декан(C₁₀), ундекан(C₁₁), додекан (C₁₂).

Смесь используется при расшифровке хроматограмм керосинов, уайт-спирита; сольвент и др.;

– «алканы (3)» - ундекан(C₁₁), додекан (C₁₂), тридекан (C₁₃), тетрадекан (C₁₄), пентадекан (C₁₅), гептадекан (C₁₆).

Смесь используется при анализе тяжелых фракций нефти, в частности дизельных топлив.

– «арены» - бензол, толуол, о-, м- и п- ксилолы.

Смесь аренов используется при расшифровке хроматограмм бензинов разных марок.

– эталонные смеси гомологических рядов различных классов кислородсодержащих соединений, например сложных эфиров, спиртов и кетонов.

Такие эталонные смеси применяются при расшифровке хроматограмм различных смесевых растворителей не нефтяной природы, которые как и нефтепродукты также могут использоваться при поджогах в качестве инициаторов горения.

Кроме того необходимо иметь арбитражные пробы образцов нефтепродуктов, используемых в данном регионе (бензинов, керосинов, дизтоплива и других ЛВЖ и ГЖ), а также пробы различных смесевых растворителей типа РС-2, Р-645 - 651 и других составов ЛВЖ и ГЖ не нефтяного происхождения. Их получают у местных поставщиков «заводов-изготовителей».

9.2.2. Рекомендуемые условия проведения анализа

Анализ смесей ЛВЖ и ГЖ методом ГЖХ можно проводить при следующих режимах хроматографирования: «Обзорная хроматограмма», «Дизтопливо», «Бензины». Названия режимов условные.

Режим «Обзорная хроматограмма» является оценочным. Проведение хроматографического анализа в режиме «обзорная хроматограмма» позволяет достаточно быстро провести разделение анализируемых составов на составляющие их компоненты, однако эффективного разделения на компоненты не достигается. Тем не менее, в режиме «Обзорная хроматограмма» можно выявить в объектах, поступающих с мест пожара тяжелые и высококипящие компоненты, не загрязняя при этом жидкую фазу в начале хроматографической колонки.

Условия проведения анализа в режиме «Обзорная хроматограмма»:

Продолжительность анализа, мин	20
Температура испарителя, °С	300
Температура детектора, °С	300
Начальная температура колонки, С	100
Конечная температура колонки, С	280
Скорость подъема температуры, °С/мин	10
Давление газа-носителя, кПа	135
Деление потока	1:150
Расход газа-носителя на поддув в ПИД, мл/мин	40,00
Расход водорода, мл/мин	40,00
Расход воздуха, мл/мин	400,00

В режиме «Дизтопливо» рекомендуется анализировать смеси ЛВЖ и ГЖ. хроматографический анализ которых в режиме «Обзорная хроматограмма» показал присутствие в их составе высококипящих компонентов. Режим «дизтопливо» рекомендуется использовать при хроматографировании смесей нефтепродуктов типа дизельных топлив, а также смесей дизельных топлив с керосином или бензином.

Условия проведения анализа в режиме «Дизтопливо»:

Продолжительность анализа, мин	50
Температура испарителя, С	300
Температура детектора, °С	300
Начальная температура колонки, °С	120
Время изотермы, мин	5
Конечная температура колонки, С	250
Скорость подъема температуры колонки, °С/мин	5
Расход газа-носителя на поддув в ПИД, мл/мин	40,00
Давление газа-носителя, кПа	109,00
Деление потока	1:200
Расход водорода, мл/мин	400,0
Расход воздуха, мл/мин	400,0

При обнаружения на хроматограммах смесей ЛВЖ и ГЖ, снятых в режиме, «Дизтопливо», каких-либо пиков в области низкокипящих углеводородов, время удерживания которых не превышает 2 минуты для получения дополнительной информации о типе инициатора горения рекомендуется проводить хроматографическое разделение таких смесей в режиме «База-бензины». Режим «База-бензины» является достаточно универсальным, поскольку при проведении хроматографического анализа смесей ЛВЖ (ГЖ) позволяет эффективно анализировать не только низкокипящие компоненты с температурами кипения до 200 °С, но и

более высоко кипящие соединения в случае их присутствия в анализируемых составах.

Условия проведения анализа в режиме «База-бензины»:

Продолжительность анализа, мин	80
Температура испарителя, °С	300
Температура детектора, °С	300
Начальная температура колонки, °С	40
Конечная температура колонки, °С	280 (15 мин)
Время изотермы, мин	5
Скорость подъема температуры, °С /мин	4
Давление газа-носителя, кПа	109
Деление потока	1:200
Расход газа-носителя (гелия) на поддув в ПИД, мл/мин	20,00
Расход водорода, мл/мин	20,00
Расход воздуха, мл/мин	200,00

Режим «база-бензины» используется при анализе смесей ЛВЖ типа бензиновых фракций нефти (автомобильные бензины, бензины-растворители, соль-венты), керосина, уайт спирита и жидкостей, используемых для розжига дров, для светильников, а также различных смесевых растворителей.

В хроматографах, выпускаемых в настоящее время, имеется возможность сохранения режимов для последующего их использования.

При работе с капиллярными колонками необходимо вводить пробу в испаритель с помощью блока деления потока. Нативные ИГ желательно вводить при делении потока 1:200. При анализе остатков ЛВЖ (ГЖ), подвергнутых термическому воздействию, деление потока следует уменьшать до 1:20 или 1:10 в зависимости от степени разбавления анализируемых органических остатков гексаном при приготовлении экстракта. Минимальная концентрация гексанового экстракта определяется по интенсивности спектра люминесценции (не менее 5-20 отн. Ед. при высокой чувствительности).

В данном режиме проведения анализа на хроматограммах достаточно четко выявляются пики, выходящие в области моно-, ди-, три- и тетраакрилпроизводных бензола, являющихся характерными для разных групп нефтепродуктов (в частности, бензинов и бензиновых растворителей), а также смесевых растворителей и клеевых составов не нефтяной природы, используемых в качестве инициаторов горения.

В табл. 9.1 и 9.2 приведены времена удерживания компонентов, входящих в эталонные смеси и арбитражные пробы нефтепродуктов, при приведенных выше условиях анализа.

Таблица 9.1. Времена удерживания (τ, мин) характерных пиков алканов, входящих в состав бензиновых и среднедистиллятных фракций нефти

№ п/п	Компонент	T _{кип} , °C	T _{всп} , °C	T, мин
1.	C ₆ (гексан)	68,7	-23	1,860
2.	C ₇ (гептан)	98,4	-4	2,128
3.	C ₈ (октан)*	125,6	31	3,470
4.	C ₉ (нонан)	150,7	31	6,515
5.	C ₁₀ (декан)	174	47	10,645
6.	C ₁₁ (ундеан)	195,8	62	15,005
7.	C ₁₂ (додекан)	216,3	77	19,275
8.	C ₁₃ (тридекан)	234	90	22,360
9.	Изо-C ₁₄ (2,6,10-триметилундекан-фарнезан)	236-237	>60	24,833
10.	C ₁₄ (тетрадекан)	251	103	26,160
11.	Изо-C ₁₅ (2,6,10-триметилдодекан)	253	>60	27,638
12.	C ₁₅ (пентадекан)	268	-	29,419
13.	Изо-C ₁₆ (1,6,10-триметилтридекан)	271**	>60	32,500
14.	C ₁₆ (гексадекан-цетан)	280	>60	33,400
15.	Изо-C ₁₇ (2,6,10-триметилтетрадекан)	285	>60	34,878
16.	C ₁₇ (гептадекан)	303	>60	35,270
17.	Изо-C ₁₈ (2,6,10-триметилпентадекан)	308	>60	37,875
18.	C ₁₈ (октадекан)	317	>60	38,238
19.	Изо-C ₁₉ (2,6,10,14-триметилпентадекан-пристан)	332	-	-
20.	C ₁₉ (нонадекан)	330	>60	40,875
21.	Изо-C ₂₀ (2,6,10,14-триметилгексадекан-фитан)	353	-	-
22.	C ₂₀ (эйкозан)	344	-	-
23.	C ₂₁ (генэйкозан)	356	>60	45,820
24.	C ₂₂ (докозан)	368	>60	48,128
25.	C ₂₃ (трикозан)	380	>60	50,341
26.	C ₂₄ (тетракозан)	389	>60	52,467
27.	C ₂₅ (пентакозан)	405	>60	54,509

*Корректировка давления газа-носителя осуществляется с помощью программы «корректировка времен удерживания» по октану, время удерживания которого в области изотермического температурного режима.

Давление газа-носителя также можно определить расчетным путем по упрощенной формуле

$$P_{\text{раб}} = P_{\text{баз}} \tau_{\text{баз}} / \tau_{\text{раб}}$$

**Расчетное значение

Таблица 9.2. Времена удерживания (τ, мин) характерных пиков алканов, входящих в состав нефтепродуктов бензиновых фракций нефти

№ п/п	Компонент	T _{кип} , °C	T _{всп} , °C	T, мин
1.	Толуол (метилбензол)*	110,6	7	5,640
2.	Этилбензол	136,2	39	9,291
3.	п-Ксилол (1,4-диметилбензол)	138,35	26	9,464
4.	м-Ксилол (1,3-диметилбензол)	139,1	28	9,560
5.	о-Ксилол (1,2-диметилбензол)	144,4	31	10,900
6.	Изопропилбензол (кумол)	152,5	37	11,790
7.	Пропилбензол	159,2	39	13,110
8.	1-Метил-3-этилбензол	161,3	-	13,588
9.	1-Метил-4-этилбензол	161,99	-	13,588
10.	1,3,5-Триметилбензол (мезитилен)	164,7	46	13,758
11.	1-Метил-2-этилбензол	165,0	-	14,670
12.	1,2,4-Триметилбензол (псевдокумол)	169,3	52	15,108
13.	1,2,3-Триметилбензол (геммимеллитол)	176,1	53	16,776
14.	1,2,4,5-Триметилбензол (дурол)	196,9	>60	20,209
15.	1,2,3,5-Триметилбензол (изодурол)	198	>60	20,544

*Толуол используется для корректировки давления газа-носителя (см. табл. 9.1)

9.3. Проведение хроматографического анализа

1. Подать в хроматограф газ-носитель, водород и воздух (для детектора ПИД).

2. Включить хроматограф и компьютер в электрическую сеть. Соединить компьютер с прибором через созданное при пусконаладочных работах соединение и открыть проект, в котором будут регистрироваться, обрабатываться и храниться снятые хроматограммы.

3. Задать режим хроматографа (вручную или с помощью хроматограммы - метода «бензины» из базы «нефтепродукты»). Передать режим анализа с помощью кнопки «ОК». После выхода хроматографа на этап «Готовность» ввести пробу и запустить анализ.

4. Снять хроматограмму.

5. При съемке эталонных смесей возможны различия во временах удерживания, связанные с тем, что геометрические параметры колонок и толщина слоя жидкой фазы внутри колонки от партии к партии могут отличаться. В связи с этим необходимо провести корректировку давления газа-носителя, для чего снимают эталонные смеси «алканов» и «аренов» при трех разных значениях давления газа-носителя, близких к значениям заданного режима. Дальнейший анализ проводить при откорректированном давлении газа-носителя. **Необходимо помнить, что времена удерживания компонентов смеси уменьшаются с ростом давления газа-носителя.**

6. Провести обработку хроматограммы. Для этого в меню «Обработка» выбирают команду «Расчет хроматограммы» (интегрирование, идентификация и количественный расчет) и нажимают на клавишу «Выполнить» (над каждым пиком хроматограммы появится значение времени удерживания и название компонента). При расчете хроматограммы неизвестного состава отнесение каждого компонента к конкретному веществу преждевременно, поэтому перед интегрированием необходимо снять галочку «идентификация». Идентификация пиков на хроматограмме неизвестной по составу пробы проводится способом «отпечатков пальцев» путем сравнения с хроматограммами эталонных смесей и арбитражных проб, снятых в режимах проведения хроматографического анализа пробы неизвестного состава.

7. После окончания работы хроматограф необходимо перевести в режим «Охлаждение», дождаться снижения температуры колонки, испарителя и детектора до 50-90 °С, отключить прибор от компьютерной программы, выключить хроматограф и перекрыть подачу газа-носителя, водорода и воздуха.

9.4. Расшифровка хроматограмм и оформление отчета

Автомобильные бензины и бензины-растворители. Ранее методом газожидкостной хроматографии было показано, что в автомобильных бензинах и бензиновых растворителях в результате горения даже после потери начальной массы до 90-95 % (масс.) сохраняются ароматические углеводороды, а именно толуол, п-, м-, о-ксилолы и триметилзамещенные бензола - 1,3,5-, 1,2,4- и 1,2,3- (мезитилен, псевдокумол и гемимеллитол соответственно). Поэтому пики на хроматограммах, относящиеся к этим аренам, характеризуют как нативные, так и подвергнутые термическому воздействию бензины и сольвенты (рис. 9.2). Пики тетраметилбензолов, а именно 1,2,4,5- и 1,2,3,5- (дурол и изодурол соответственно) характерны для хроматограмм выгоревших автомобильных бензинов (см. рис. 9.2) и хроматограмм нативного и подвергнутого термическому воздействию сверхтяжелого нефтяного сольвента (прил. Б, рис. Б7, Б8, Б15, Б16). Из рис. 9.2 также видно, что для выгоревших бензиновых растворителей характерно наличие только моно- (толуол) и диметилбензолов типа п- и м-ксилолов.

Таким образом, при анализе нефтепродуктов бензиновой фракции нефти методом ГЖХ в качестве базовых (опорных) пиков следует искать пики, связанные с группой термически стабильных моно- (толуол), ди- (п-, м- и о-ксилолы), триалкилбензолов (1,3,5- и 1,2,4-триметилбензолы), а также тетраалкилпроизводных бензола (1,2,3,5- и 1,2,4,4- тетраметилбензолы).

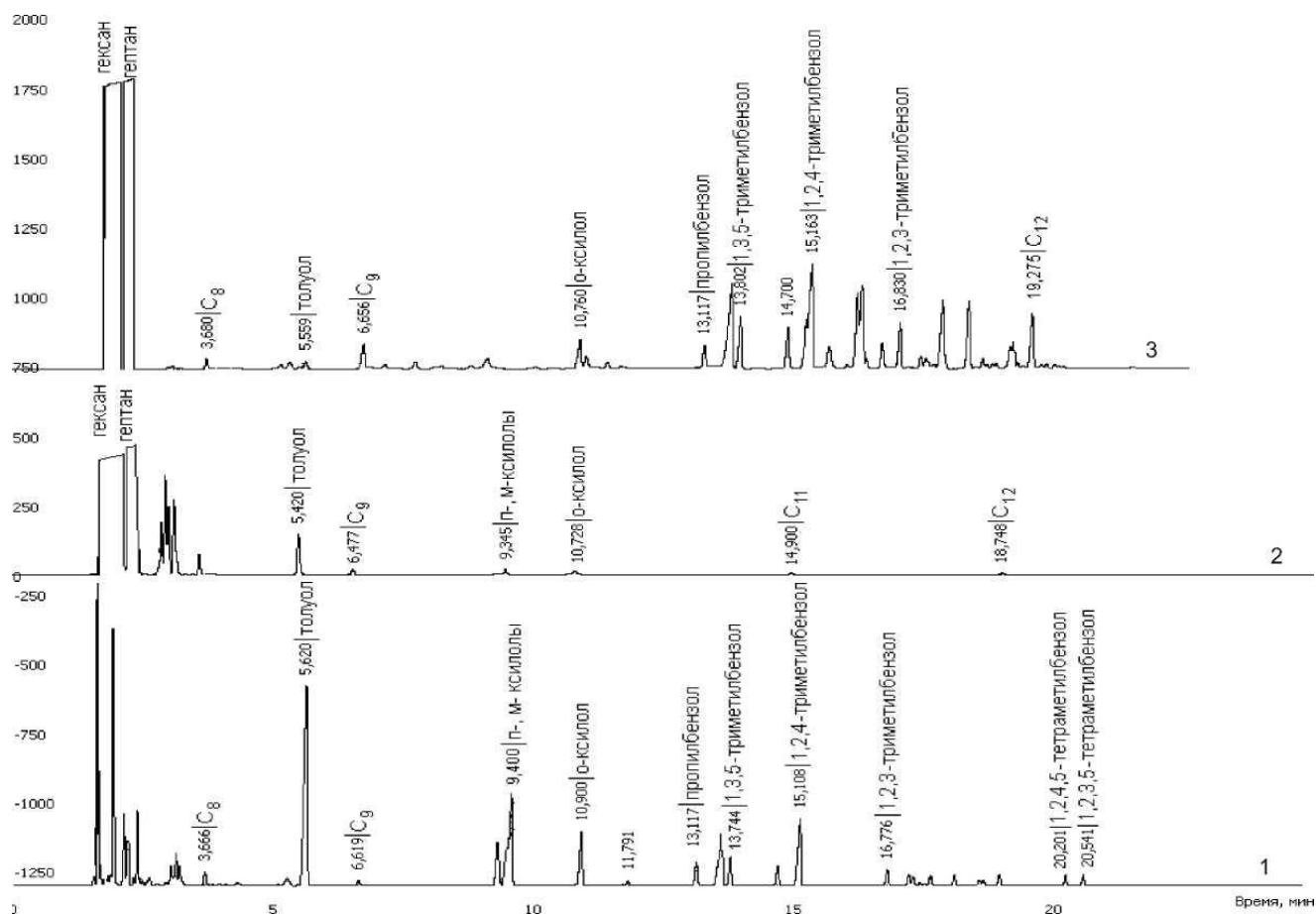


Рис. 9.2. Хроматограммы выгоревших нефтепродуктов бензиновых фракций нефти (степень выгорания 99 % (масс.)) 1 - бензин марки АИ-98 «Супер»; 2 -растворитель БР-2; 3 - сольвент

Среднедистиллятные нефтепродукты. Продукты среднедистиллятных фракций нефти следует диагностировать по пикам нормальных алканов от C₁₀ до C₂₆, представляющих собой гомологический ряд. Хроматограммы имеют вид «гребенки», пики в которой располагаются с практически одинаковым интервалом времени друг относительно друга. Разность между временами удерживания для любой пары пиков определяется только условиями хроматографирования (скорость и природа газа-носителя, полярность неподвижной фазы, температурный режим колонки). После выгорания керосинов и уайт-спирита сохраняются алканы нормального строения углеродной цепи от C_{10, 11} до C_{14, 15} (рис. 9.3) в отличие от выгоревшего бензина (см. рис. 9.2). Отличительной особенностью выгоревших дизельных топлив по сравнению с керосинами является наличие на хроматограммах дизельных топлив (рис. 9.4) наряду с пиками нормальных алканов (н-гексадекана, н-гептадекана и н-октадекана) пиков углеводородов изостроения углеродного скелета (2,6,10- триметилтридекана, 2,6,10-триметилтетрадекана и 2,6,10-триметилпентадекана соответственно). Для гомологического ряда изомерных алканов, также как и для гомологов нормальных алканов, справедлива корреляция между временем удерживания и числом атомов углерода в молекуле. В дизельном топливе, не подвергнутом термическому воздействию,

можно обнаружить 7 групп таких «парных» пиков изо- и н-алканов от C₁₄ до C₂₀ (см. рис. 9.4).

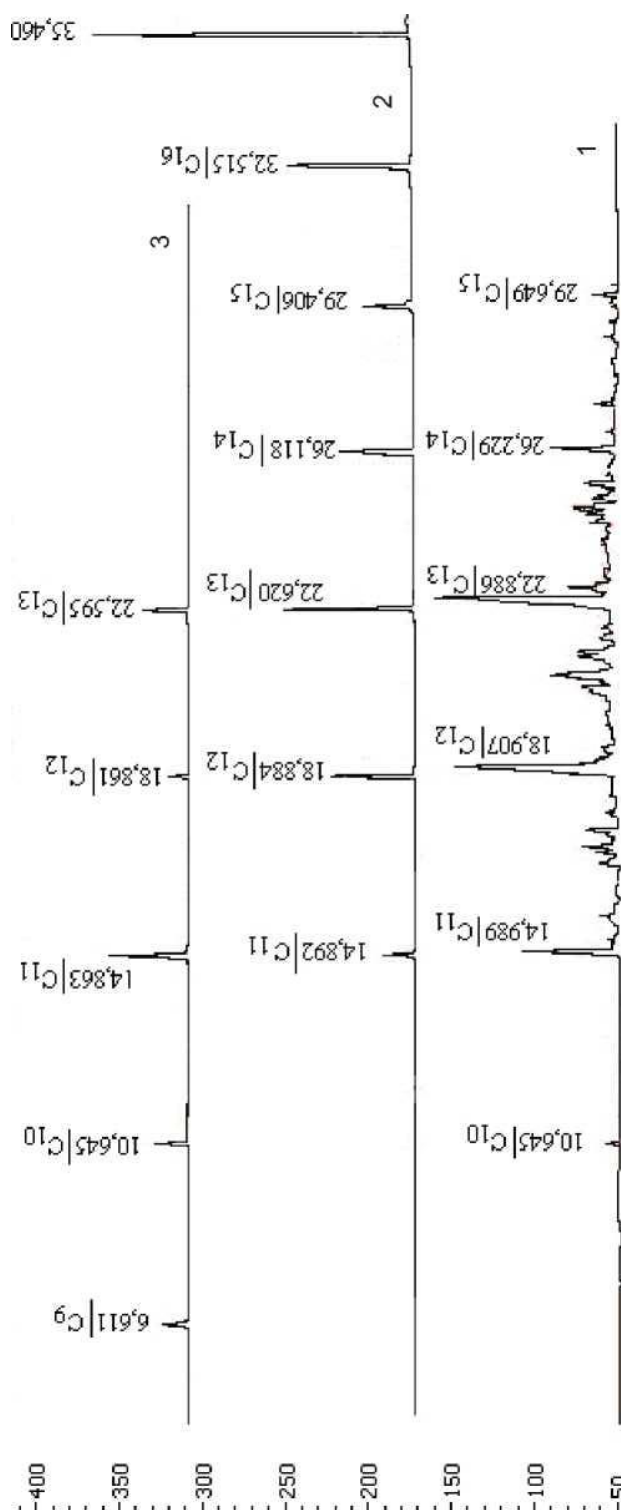


Рис. 9.3. Хроматограммы выгоревших товарных нефтепродуктов среднестиллятных фракций нефти (степень выгорания 99 % (масс.)):

- 1 - ТС-1;
- 2 - жидкость для розжига дров;
- 3 - свешал (жидкость для керосиновых ламп)

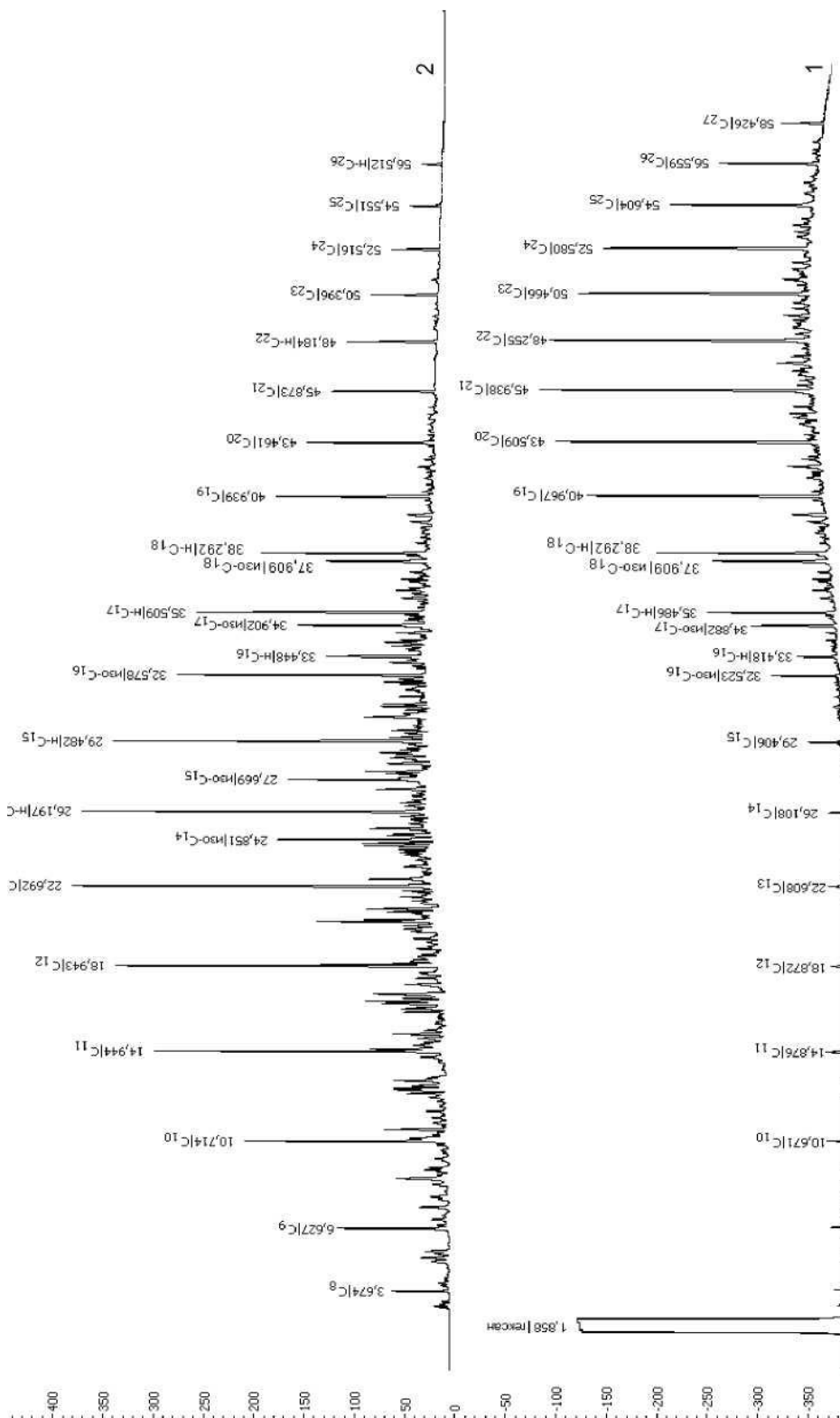


Рис. 9.4. Хроматограммы нативного и выгоревшего дизельного топлива летнего (ДЛ):
 1 - гексановый экстракт выгоревшего ДЛ (степень выгорания 99 % (масс.));
 2 - дизельное топливо летнее

Таким образом, присутствие на хроматограммах «гребенки» пиков нормальных алканов и отсутствие характерных пиков ароматических углеводородов, а именно диалкилпроизводных бензола (п-, м- и о-ксилолов) между пиками н-алканов C_9 и C_{10} , триалкилпроизводных бензола (1,3,5- и 1,2,4-триметилбензола) между пиками н-алканов C_{10} и C_{11} и тетраметилбензолов между пиками н-алканов C_{11} и C_{13} свидетельствует о принадлежности нефтепродукта к средним фракциям нефти (керосинам, уайт-спириту, дизельным топливам). Появление на хроматограммах дополнительной «гребенки» пиков изоалканов в области времен удерживания нормальных алканов от C_{14} до C_{18} свидетельствует об однозначном отнесении нефтепродукта среднедистиллятной фракции нефти к дизельным топливам.

Смесевые растворители. Критерием дифференциации выгоревших остатков смесевых растворителей, по данным ГЖХ, также могут быть моно- и диалкилпроизводные бензола, подобно бензиновым растворителям и нефтепродуктам бензиновых фракций нефти (см. рис. 9.2, рис. 9.5). Однако, кроме этих компонентов, в выгоревших остатках смесевых растворителей, поступающих с места пожара, сохраняются и высококипящие компоненты ненефтяного ряда. Для выявления особенностей, характерных только для смесевых растворителей, были выделены три группы растворителей, отличающихся степенью пожарной опасности.

На рис. 9.5 представлены хроматограммы выгоревших смесевых растворителей из разных групп пожарной опасности.

В первую группу растворителей объединены растворители, температура вспышки которых ниже $0\text{ }^{\circ}\text{C}$. В их составе кроме толуола присутствуют спирты (до 50-60 %). На хроматограммах таких растворителей после их выгорания наряду с пиком толуола, характерным для нефтепродуктов легких фракций нефти, будут обнаруживаться пики, относящиеся к спиртам (бутанол или изобутанол) (см. рис. 9.5). Растворители на основе толуола и ксилолов с температурой вспышки до $10\text{-}15\text{ }^{\circ}\text{C}$ относятся ко II группе пожарной опасности. На хроматограммах выгоревших остатков таких растворителей будут проявляться дополнительные пики сложных эфиров (например, бутилацетата и/или этилцеллозольва (см. рис. 9.5), поскольку в их состав наряду с аренами входят не только спирты, но и сложные эфиры. В третью группу растворителей объединены растворители с температурой вспышки выше $20\text{ }^{\circ}\text{C}$. Для этой группы растворителей на хроматограммах кроме пиков ди- и триалкилпроизводных бензола, характерных для бензинов и сольвента, присутствуют либо пики н-алканов ($C_8\text{-}C_{12}$), если основу составляет уайт-спирит, либо этилцеллозольв (см. рис. 9.5).

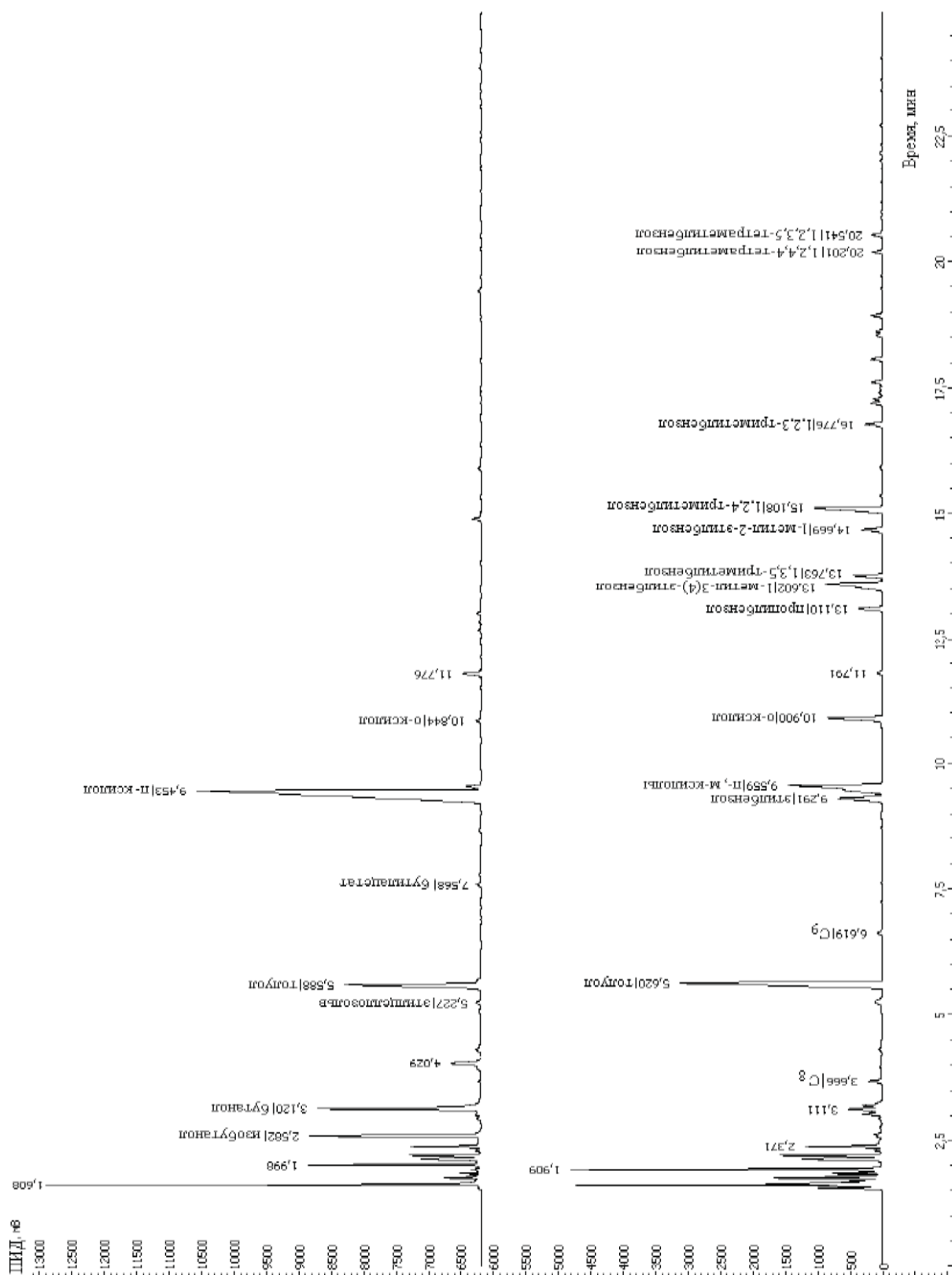


Рис. 9.5. Сравнение хроматограмм автомобильного бензина и смесового растворителя марки 649: 1 - автомобильный бензин «Регуляр Евро-92/4»; 2 - растворитель марки 649

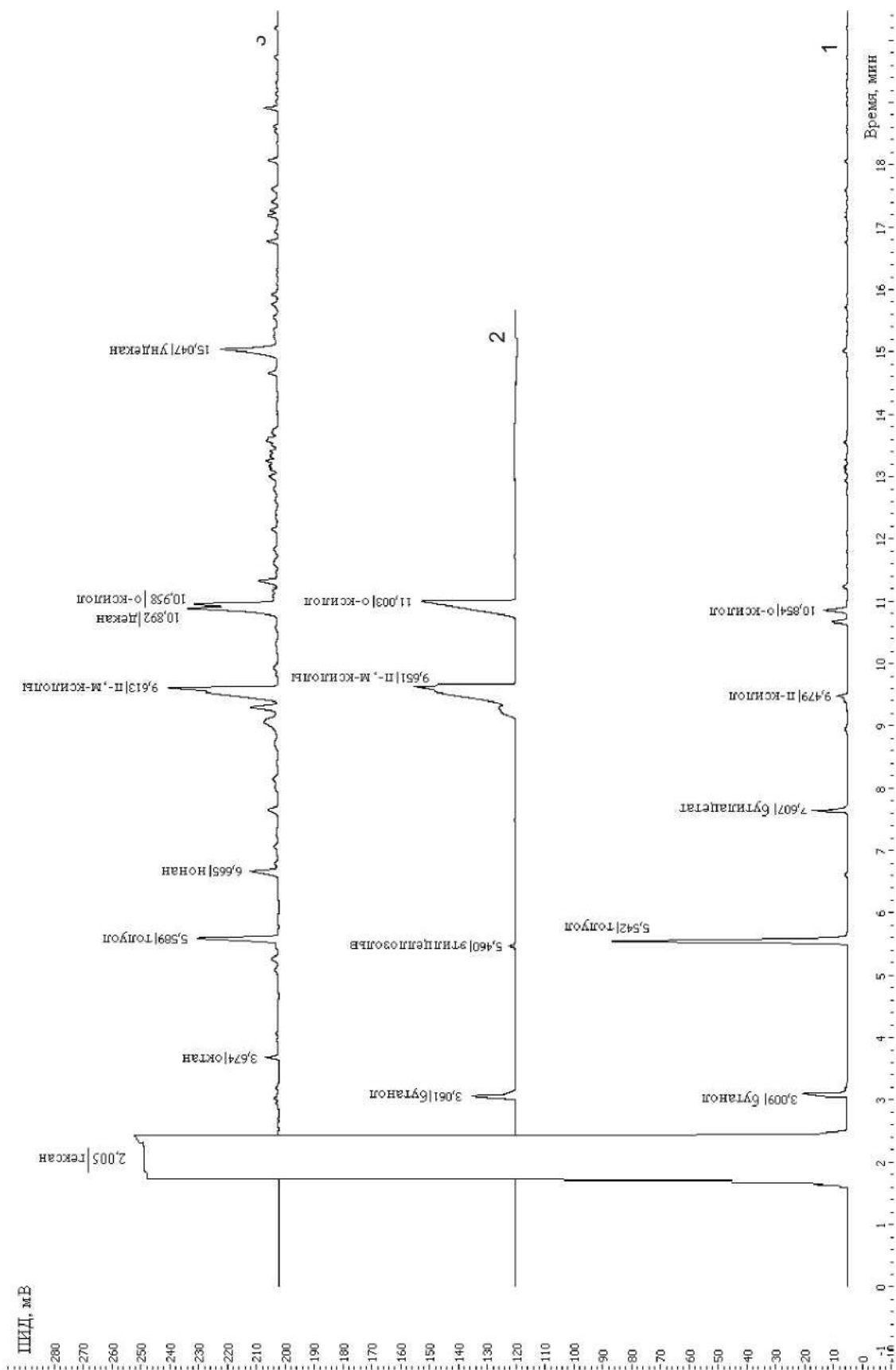


Рис. 9.6. Хроматограммы гексановых экстрактов выгоревших растворителей разных групп пожарной опасности (степень выгорания 99 % (масс.)): 1 - I группа ($T_{всп}$ - до 0 °C) -растворитель марки 646; 2 - II группа ($T_{всп}$ до 10-15 °C) -растворитель марки 650; 3 - III группа ($T_{всп}$ от 20 до 60 °C) - РС-2

Таким образом, основными признаками при диагностировании смесевых растворителей по данным ГЖХ являются:

– ограниченное (от 2 до 5) количество пиков в отличие от множественных пиков смесей различных товарных нефтепродуктов;

– сочетание пиков аренов (толуол и/или ксилолы) с пиками высококипящих кислородсодержащих компонентов ненефтяного ряда, например, бутилацетата и/или этилцеллозольва;

– дополнительным критерием отнесения органических остатков, изъятых с места пожара, к инициаторам горения ненефтяного происхождения по данным ГЖХ является появление на хроматограмме только пиков моно- и диалкилзамещенных бензола и отсутствие пиков триалкилзамещенных бензола, сохраняющихся в выгоревших бензинах различных марок и сольвентах.

Отчет о лабораторной работе представляется по форме, приведенной в приложении 9.

Перечень вопросов для самостоятельной подготовки и контроля знаний по итогам выполнения лабораторной работы № 9

1. Что такое хроматография?
2. Что такое газожидкостная хроматография (ГЖХ)?
3. Назовите характерные особенности процесса хроматографирования?
4. Что такое хроматограмма?
5. Что такое время удерживания?
6. Назовите основные признаками при диагностировании автомобильных бензинов и бензинов-растворителей.
7. Назовите основные признаками при диагностировании среднестиллятных нефтепродуктов.
8. Назовите основные признаками при диагностировании смесевых растворителей.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 10.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МЕТОДОВ ТЕРМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА В ЭКСПЕРТИЗЕ ПОЖАРОВ

Цель и задачи работы: отработка навыков определения степени термических поражений органических материалов методом дифференциального термического анализа.

Содержание работы:

1. Изучение термического анализа как раздела материаловедения, изучающего изменение свойств материалов под воздействием температуры.

2. Пробоподготовка.

3. Изучение методики проведения термогравиметрического анализа.

4. Получение термогравиметрограмм.

5. Формулирование выводов по полученным данным.

Оборудование и материалы, используемые в работе:

1. прибор ДТА с тиглями

2. ступка с пестиком

3. напильник

4. ножницы

5. весы аналитические

6. объектами изучения степени термических поражений органических материалов могут быть любые твердые вещества и материалы органической природы (сосновая древесина, ватин, линолеум, пенополиуретан, ткань обивочная) и их карбонизованные остатки.

Для проведения исследований проба перетирается в ступке (карбонизованные остатки), измельчается напильником (полимерные материалы) или ножницами (волокнистые материалы).

Теоретическая часть

Термический анализ - раздел материаловедения, изучающий изменение свойств материалов под воздействием температуры. Обычно выделяют несколько методов, отличающихся друг от друга тем, какое свойство материала измеряется:

- Дифференциально-термический анализ (ДТА): температура
- Дифференциально-сканирующая калориметрия (ДСК): теплота
- Термогравиметрический анализ (ТГА): масса
- Термомеханический анализ (ТМА): линейный размер
- Дилатометрия (Дил): объём
- Динамический механический анализ (ДМА): механическая жёсткость и амортизация
- Диэлектрический термический анализ (ДЭТА): диэлектрическая проницаемость и коэффициент потерь
- Анализ выделяемых газов (ГТА): газовые продукты разложения

- Термооптический анализ(ТОА): оптические свойства
- Визуально-политермический анализ (ВПА): форма
- Лазерный импульсный анализ (ЛПА): температурный профиль
- Термомагнитный анализ(ТМА): магнитные свойства

Материалы на основе синтетических полимеров, к которым относятся большинство современных пластмасс и резин, находят все большее применение в самых разнообразных областях и составляют значительную часть пожарной нагрузки как в зданиях и сооружениях, так и на транспорте. Они являются одними из основных объектов исследования при проведении экспертиз, связанных с расследованием чрезвычайных ситуаций, в частности пожаров.

Пластмассы – материалы, представляющие собой композицию полимера (олигомера) с различными ингредиентами. Свойства пластмасс определяются видом и соотношением компонентов.

Резины – эластичные материалы, продукты химического взаимодействия (вулканизации) каучуков натуральных или синтетических с вулканизирующими агентами (серой, тиурамом, диазосоединениями и т.п.). Резины от пластмасс отличаются способностью к большим обратимым деформациям.

Все полимерные материалы можно классифицировать по природе высокомолекулярных соединений (полимеров и олигомеров), входящих в их состав.

По происхождению полимеры делятся на три группы: природные, искусственные и синтетические. К природным полимерам относятся целлюлоза, которая является основой древесины, хлопка, льна; натуральный каучук; белки; сюда же относятся биополимеры, являющиеся основой клеток живых организмов.

Искусственные полимеры получают в результате химической обработки природных высокомолекулярных соединений.

К синтетическим полимерам относятся высокомолекулярные соединения, получаемые из мономеров в результате химических реакций полимеризации или поликонденсации, сюда же относятся вещества, полученные химической модификацией синтетических полимеров. Этот класс высокомолекулярных соединений является наиболее многочисленным.

Важнейшим классификационным признаком всех полимеров является химический состав. По этому признаку полимеры делятся на органические, неорганические и элементоорганические.

Главная цепь органических полимеров состоит из атомов углерода, а также может содержать кислород, азот и серу. Боковые группы помимо перечисленных атомов и водорода могут содержать галогены. Если основная цепь органических полимеров состоит только из атомов углерода, полимеры называют карбоцепными. К ним относятся полиэтилен, полипропилен, поливинилхлорид, полистирол и другие, широко распространенные полимеры.

Гетероцепные полимеры содержат в основной цепи макромолекул помимо углерода кислород, азот или серу и, в зависимости от входящего гетероатома, делятся соответственно на кислород-, азот- или серосодержащие. К наиболее распространенным гетероцепным полимерам относятся полиуретаны (поролон), поликарбонаты, полиэтилентерефталат и т.п.

Неорганические полимеры не содержат углерода, их основная цепь формируется, в основном, атомами кремния и кислорода.

К элементоорганическим относятся полимеры, которые содержат помимо углерода в основной цепи или боковых группах отличные от кислорода, азота и серы атомы, например, кремний, алюминий, титан, фосфор.

Свойства полимерных материалов в значительной степени зависят от физической организации, входящих в их состав полимеров, которые могут быть линейными, разветвленными и сшитыми. Физическая организация макромолекул определяет такие свойства, как термопластичность и термореактивность полимерных материалов.

Термопластичные полимеры состоят из макромолекул, соединенных между собой только физическими связями, которые исчезают при нагревании и восстанавливаются при охлаждении. Температура, при которой термопластичный полимер переходит в текучее состояние, называется температурой текучести. Для кристаллических полимеров она совпадает с температурой плавления. Ее значение зависит от структуры полимера и его молекулярной массы.

Способность к текучести термопластичных полимеров при достижении относительно невысоких температур может оказывать заметное влияние на развитие всех стадий пожара. Капли расплава горящего полимера, попадая на горячий материал, могут создавать вторичные очаги горения. Подобные процессы могут возникать и при аварийной работе электроприборов, поскольку для изготовления их корпусов и деталей используются пластмассы на основе термопластичных полимеров, например, ударопрочного полистирола.

Материалы на основе термопластов широко применяются для изоляции электропроводов и кабелей. Размягчение в ходе пожара и переход в текучее состояние оболочки проводов, находящихся под током, может приводить к возникновению дуги короткого замыкания, распространяющейся, по мере плавления изоляции, вдоль провода, что также способствует возникновению новых зон горения.

Вязкость и высокая адгезия (способность прилипать к конструкциям и предметам обстановки) расплавленного полимера способны приводить к возникновению зон локальных разрушений, которые могут быть истолкованы как очаговые. Возникновение этих зон возможно не только на конструкциях из сгораемых материалов, но и на бетонных и металлических объектах.

Термореактивные полимеры при нагревании до определенной температуры структурируются, приобретая разветвленную (сетчатую) структуру с поперечными сшивками. Такая структура необратима и придает реактопластам ряд специфических свойств. Они не способны размягчаться и течь при нагревании, поэтому разлагаются, минуя эту стадию, с образованием летучих веществ и угольного (коксового) остатка. Исключением является только эластичный пенополиуретан, который, способен образовывать при термическом разложении жидкую фазу.

Термореактивные полимерные материалы, не способные к плавлению в условиях пожара, однако, некоторые из них (пенополиуретаны, фенопласты, латексные пенорезины) способны к тлеющему горению, что может обуславливать

специфические особенности развития пожара, особенно на начальной его стадии. Как уже упоминалось, пластмассы и резины, представляют собой сложные многокомпонентные материалы. Многие характеристики полимерных материалов зависят от вида и количества низкомолекулярных компонентов, входящих в их состав, основные из которых представлены в таблице 10.1.

Набор добавок к различным группам полимерных материалов индивидуален. Знание компонентного состава полимерного материала весьма важно при решении задачи установления групповой принадлежности материала, часто возникающей при экспертизе пожаров. Надо заметить, что интерес представляют не только целевые добавки к полимерам, но и остатки катализаторов синтеза, а также загрязнения, попадающие в материал в процессе переработки. Поэтому при анализе сгоревших остатков полимерного материала большое внимание уделяется изучению его неорганической составляющей. Для этого наиболее приемлемы методы элементного анализа, такие как: атомно-эмиссионная спектроскопия, атомно-абсорбционный спектроскопия и рентгенофлуоресцентный анализ.

Основным недостатком большинства полимерных материалов является низкая термостабильность и повышенная горючесть. Только в редких случаях их можно отнести к трудногорючим. Температура, при которой начинается заметное разложение полимера, зависит от прочности химической связи между атомами образующими его макромолекулы, то есть от его химического строения. Относительно высокая термостабильность политетрафторэтилена, например, связана со значительной прочностью связи C-F, а тем, что связь C-N является очень слабой, объясняется низкая термостабильность полиамидов.

Таблица 10.1. Основные неполимерные компоненты полимерных материалов

Компонент	Содержание, %	Примеры веществ
Наполнитель	0-95	Мел, каолин, сажа, древесная мука, стекловолокна, углеволокна, хлопчатобумажное и синтетическое волокна, оксиды металлов и т.п.
Пластификатор	0-45	Дибутилфталат, диоктилфталат, трифенилфосфат, трикрезилфосфат и т.п.
Пигменты	2-5	Диоксид титана, оксид цинка, оксид хрома, соли кадмия, кобальта, оксиды железа, технический углерод
Красители	0-2,0	Сложные органические соединения
Стабилизаторы	0,1-5,0	Соли свинца, кадмия, бария и цинка и т.п., сложные органические соединения
Антипирены	0-5,0	Производные фосфора, азота, галогенсодержащие вещества, и т.п.
Антистатика	0-3,0	Поверхностно-активные вещества

При термическом воздействии на полимерный материал в нем протекают одновременно как процессы деструкции и деполимеризации, так и процессы структурирования и образования окисленных структур. В общем случае продуктами термической деструкции полимеров являются низкомолекулярные летучие вещества и твердый коксовый остаток.

Основным опасным газообразным продуктом горения большинства синтетических полимеров, являются оксиды углерода. При горении полимеров могут выделяться и другие токсичные низкомолекулярные вещества. Так, например, полимеры, содержащие в составе макромолекул азот, могут разлагаться с выделением аммиака, оксидов азота. В ряду таких полимеров наиболее опасными являются полиуретаны, разложение которых сопровождается выделением цианистого водорода. Так же среди возможных токсичных продуктов разложения необходимо отметить HCl, выделяющийся при горении хлор содержащих полимеров, например, поливинилхлорида. Выделение этих токсичных веществ может привести к отравлению и гибели человека даже при незначительной площади зоны горения.

Кроме своего токсического действия летучие продукты горения полимерных материалов, скапливаясь в закрытых помещениях с недостаточным воздухообменом или отдельных застойных зонах в ходе развития пожара или его тушения, могут образовывать взрывоопасные смеси с воздухом.

При расследовании пожара изучение газообразных продуктов горения полимера может дать эксперту весьма полезную информацию. Так цвет пламени и дыма, а также кислотность последнего, могут дать определенные сведения о природе горящего материала. Например, большое количество копоти и дым обильного черного цвета образуется при сгорании саженаполненных эластомеров (резин). Рыжий цвет дыма свидетельствует о присутствии в продуктах сгорания окислов азота и является признаком горения азотсодержащих полимеров, например, полиуретана или нитрованной целлюлозы. Высокая кислотность дыма свидетельствует о горении хлорсодержащих полимеров или полиуретанов. Понятно, что в условиях пожара одновременно горят изделия из различных материалов. В связи с этим, вероятность индивидуальной окраски пламени от одного из полимеров мала. Это явление может наблюдаться только при горении складов, например, ППС, полиэтиленовой пленкой, стеклопакетов из поливинилхлорида.

Несмотря на низкую термостабильность большинства полимеров, изучение их остатков после пожара позволяет решать как задачу определения очага возгорания, так и определения причины пожара.

Разложение полимерных материалов при нагревании и горении сопровождается значительными изменениями химического состава макромолекул, их молекулярной массы, и, следовательно, физико-механических и технологических свойств. Поэтому изучение состава и свойств коксовых остатков полимерных материалов, подвергнутых термическому воздействию в ходе пожара, может служить источником информации при выявлении зон термических поражений. При этом могут исследоваться, например, остатки полимерных отделочных сте-

новых панелей, остатки изоляции проводов, проложенных по помещению, поливинилхлоридные плинтуса, покрытия для полов на полимерной основе, такие как линолеум или ламинат и т.п.

Здесь необходимо заметить, что значительные различия в свойствах полимерных материалов приводят к тому, что для них нет универсальной методики отбора пробы для исследования. Отбирать пробы следует таким образом, чтобы, по возможности, на анализ поступил верхний слой изучаемого образца. С поверхности, при необходимости, кисточкой смахивают золу и остатки пожарного мусора, после чего аккуратно срезают пробу. Для проведения всех видов лабораторного анализа достаточно 3-5 г материала.

При использовании сравнительных методов исследования необходимо, как и в случае изучения всех других конструкционных материалов, строго придерживаться принципа отбора проб на одной высоте. Количество и частота отбора проб не регламентируются и зависят от размеров изучаемой площади пожара и требуемой точности определения очаговой зоны. Пробы упаковывают в полиэтиленовые или бумажные пакеты, нумеруют, оформляют изъятие проб в соответствии с процессуальными нормами и отправляют на исследование в лабораторию.

Одним из наиболее информативных методов исследования полимерных материалов является термический анализ. Он позволяет определять длительность и интенсивность теплового воздействия на материал, а также оценивать горючесть материала и особенности его поведения при различных температурах.

Полученные данные о свойствах полимерных материалов наносятся на план места пожара в соответствии с точками отбора проб для выявления зон термических поражений, а затем и очаговой зоны.

Для анализа полимерных материалов в пожарно-технической экспертизе применяют метод определения электросопротивления угольных остатков, инфракрасную спектроскопию, термический анализ.

Термический анализ. В любом веществе при изменении температуры протекают различные процессы: физические (плавление, кристаллизация, испарение или кипение) и химические (разложение, термоокислительная деструкция, сшивка и т.п.). Все они могут сопровождаться выделением и поглощением тепла, изменением массы и других свойств. Фиксация колебаний свойств материала в зависимости от температуры составляет сущность различных методов термического анализа.

Большинство процессов, протекающих в веществе при нагревании, сопровождаются экзо- или эндотермическими эффектами, то есть выделением или поглощением тепла.

Суть дифференциального термического анализа (ДТА) состоит в том, что в процессе непрерывного равномерного нагрева регистрируется разность температур между исследуемым веществом и эталоном. В качестве эталона применяется вещество, в котором при нагревании не происходит ни физических, ни химических превращений. Обычно это прокаленный при 1000 °С оксид алюминия.

Результатом ДТА является зависимость изменения разности температуры между образцом и эталоном от температуры или от времени – кривая ДТА.

Если в рассматриваемой области температур в образце не произошло никаких превращений, то получаемая термограмма имеет вид прямой линии, параллельной оси температуры (времени) – нулевая линия. Когда в веществе происходят изменения, сопровождающиеся тепловыми эффектами, то термограмма отклоняется от нулевой линии. В случае экзотермического процесса термограмма отклоняется вверх, эндотермического – вниз. Основные физические и химические процессы, сопровождающиеся выделением или поглощением тепла, представлены в табл. 10.2.

Таблица 10.2. Процессы, характеризующиеся пиками на кривых ДТА

Название процесса	Эндопик	Экзопик
<u>Физические процессы</u>		
Кристаллизация	+	+
Плавление	+	-
Испарение (кипение)	+	-
Возгонка	+	-
<u>Химические процессы</u>		
Дегидратация	+	-
Разложение	+	+
Окислительная деструкция	-	+
Горение	-	+
Полимеризация	-	+
Сшивка	-	+
Каталитические реакции	-	+

Физические и химические процессы, протекающие при нагревании, могут сопровождаться изменением массы вещества. Например, к таким процессам относятся испарение и различные виды деструкции, сопровождающиеся выделением летучих продуктов. Изменение массы исследуемого материала при нагревании и составляет сущность метода термогравиметрии. Зависимость массы образца от температуры называется термогравиметрической кривой или кривой ТГ.

В пожарно-технической экспертизе термический анализ позволяет решать целый ряд задач, особенно он полезен для исследования различных органических веществ и полимерных материалов различной природы.

Основными свойствами полимерных материалов, отражающими их поведение при нагревании, являются теплостойкость, термостойкость и термостабильность.

Теплостойкость материала характеризуется температурой, при которой полимер начинает изменять свое физическое состояние (оплавляется, размягчается, меняет свою форму) и механические свойства, однако изменения химического строения полимера не происходит. Существует несколько стандартизо-

ванных методов определения этого свойства, основанных на определении температуры, при которой в условиях действия постоянной нагрузки деформация образца не превышает некоторого критического значения (теплостойкость по Вика или Мартенсу).

Термостойкость материала характеризуется температурой, при которой начинается заметное химическое разложение полимера.

Прямой связи между теплостойкостью и термостойкостью не имеется, так как протекание физических и химических процессов происходит независимо. Большинство твердых полимеров (полиэтилен, полипропилен, полистирол) размягчаются и теряют свою форму при значительно более низких температурах, чем начинается заметная химическая деструкция.

Термостабильность (T_R) - свойство, характеризующееся температурой, при которой полимер в стандартных или специально оговоренных условиях, разлагается на заданную глубину.

Конкретные значения этих величин зависят от марки полимера, методов измерения и поэтому зачастую сильно отличаются в разных литературных источниках. Но для одного и того же образца полимера сохраняется зависимость:

$$T_{\text{теплостойкости}} < T_{\text{термостойкости}} < T_{\text{термостабильности}}$$

Термостойкость и термостабильность определяют с помощью термического анализа, а именно термогравиметрии и дифференциального термического анализа. Теплостойкость определяют как температуру, при которой начинается интенсивная потеря массы образца (T_0) или при которой потеря массы составляет определенную долю от исходной массы образца, например 0,5 ($T_{0,5}$). Термостабильность определяют, например, как температуру, при которой разлагается 50% полимера.

Разложение материалов, склонных к горению, характеризуется значительными по площади экзотермическими пиками на кривой ДТА. Поэтому пожарную опасность материалов можно оценивать по площадям наиболее интенсивных экзотермических пиков. Таким образом, методы термического анализа позволяют устанавливать склонность материалов к пламенному горению и оценивать их пожарную опасность. Нужно отметить, что приборы термического анализа входят в нормы обеспечения техническими средствами судебно-экспертного учреждения федеральной противопожарной службы (Приказ МЧС России № 745 от 14 октября 2005 г.) и во многих ФГБУ СЭУ ИПЛ МЧС России данные прибору уже имеются в наличии. Для исследования полимерных материалов различной природы именно методы термического анализа являются наиболее перспективными, поэтому рассмотрим их поподробнее.

Дифференциальная сканирующая калориметрия. В методе дифференциальной сканирующей калориметрии в качестве аналитического сигнала измеряют разность тепловых потоков, параллельно подаваемых анализируемому образцу и образцу сравнения. При этом аналитический процесс осуществляется в теплопроводящем калориметре с двумя взаимоизолированными ячейками, снабженными средствами независимого нагрева и измерения температуры. Тепло-

проводящие или диатермические калориметры обеспечивают интенсивный теплообмен с оболочкой, следствием чего является возможность фиксировать мгновенные значения характеристик теплового процесса. Схема дифференциального сканирующего калориметра приведена на рис 10.1.

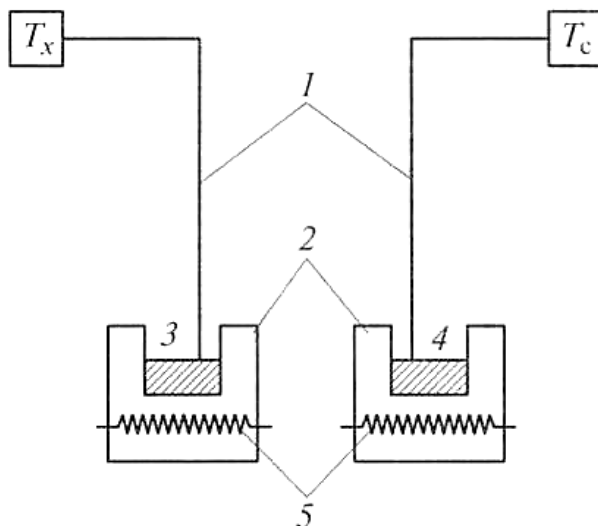


Рис. 10.1. Схема дифференциального сканирующего калориметра:

- 1 - средства измерения температуры; 2 - взаимно изолированные измерительные ячейки теплопроводящего калориметра; 3 - анализируемая проба; 4 - стандартный образец; 5 - нагреватели

С помощью независимых нагревателей 5, функционирующих по заданной температурной программе, поддерживается равенство температуры пробы (T_x) и температуры эталона (T_c) $\Delta T = T_c - T_x = 0$ (изотермический режим). Последнее достигается за счет подвода к обоим образцам необходимого для равенства их температур количества теплоты. В процессе эксперимента в обеих измерительных ячейках сканируют (измеряют) температуру. При разбалансе температуры скорости нагрева образцов, зависящие от количества подводимой к ним теплоты, автоматически изменяются в нужную сторону. Результаты анализа представляют в форме зависимостей энтальпии ΔH от температуры.

Положения максимумов пиков на шкале температур являются индивидуальной характеристикой вещества и используются для качественного анализа, в то время как площади пиков связаны с содержанием соответствующих веществ.

Дифференциальный термический анализ. Дифференциальный термический анализ по общему принципу и схеме анализа близок к ДСК с той лишь разницей, что аналитическим сигналом в этом методе является разность температур (ΔT), до которых нагреваются проба и образец сравнения в идентичных условиях нагрева, а не разность количеств теплоты, которые нужно затратить для разогрева образцов до одной и той же температуры, как в случае ДСК. Соответственно по схеме анализа пробу и образец сравнения в измерительных ячейках,

снабженных средствами измерения температуры (термопарами или терморезисторами, а при температуре выше 1 300 К - оптическими пирометрами), помещают в термостат, обеспечивающий возможность параллельного разогрева обеих ячеек (рис. 10.2).

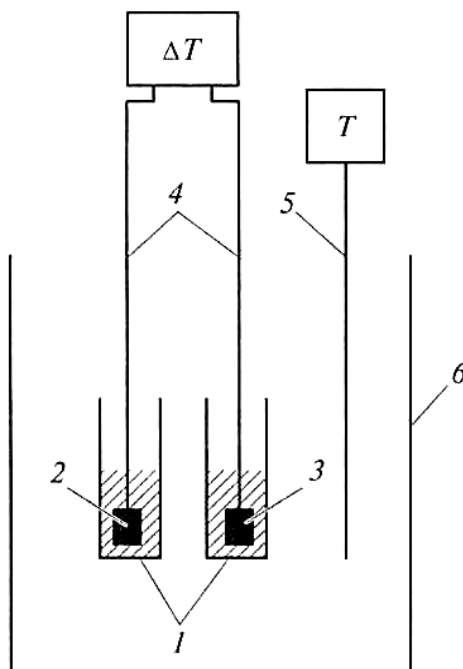


Рис. 10.2. Схема дифференциального термического анализатора:
 1 - измерительные ячейки; 2 - анализируемая проба; 3 - стандартный образец;
 4 - средства измерения температуры, включенные по дифференциальной схеме;
 5 - средство измерения температуры в термостате; 6 – термостат

При этом средства измерения температуры по дифференциальной схеме позволяют сразу фиксировать разность температур в ячейках.

Термогравиметрия. В методе термогравиметрии аналитическим сигналом о химических превращениях, происходящих в анализируемом образце, является его масса как функция температуры.

Ступени на термогравиметрических кривых не всегда четко выражены, что затрудняет точное фиксирование температуры, при которой происходят термические превращения в образце. В таких случаях хороший эффект дает построение наряду с термогравиметрической (ТГ) кривой, дифференциальной термогравиметрической (ДТГ) кривой, представляющей собой первую производную кривой ТГ. В области наиболее резких изменений массы (перегибы на кривой ТГ) на кривой ДТГ наблюдаются четкие минимумы (рис. 10.3).

Дериватография. Дериватография применительно к термическим методам основана на регистрации любых отклонений от плавного изменения параметров образцов, подвергаемых термическим воздействиям. При этом дериватография подразумевает одновременную регистрацию изменения как минимум

двух параметров. Наиболее типичный случай - параллельная регистрация кривой ДТА и термогравиметрических кривых для одних и тех же образцов. Информативность совокупно получаемых данных существенно превосходит возможности каждого метода, взятого по отдельности. Совпадение экстремумов на кривых ДТА и ДТГ с точками перегиба на кривой ТГ гарантирует максимальную достоверность идентификации веществ, претерпевших химические превращения. Однако помимо повышения достоверности данных, получаемых одним из термических методов, дериватография дает и качественно новую информацию.

Для примера на рис. 8 представлен результат дериватографического исследования полипропиленового пластика, где четко фиксируются как температура плавления и температура разложения как самого полимера, так и неорганического наполнителя.

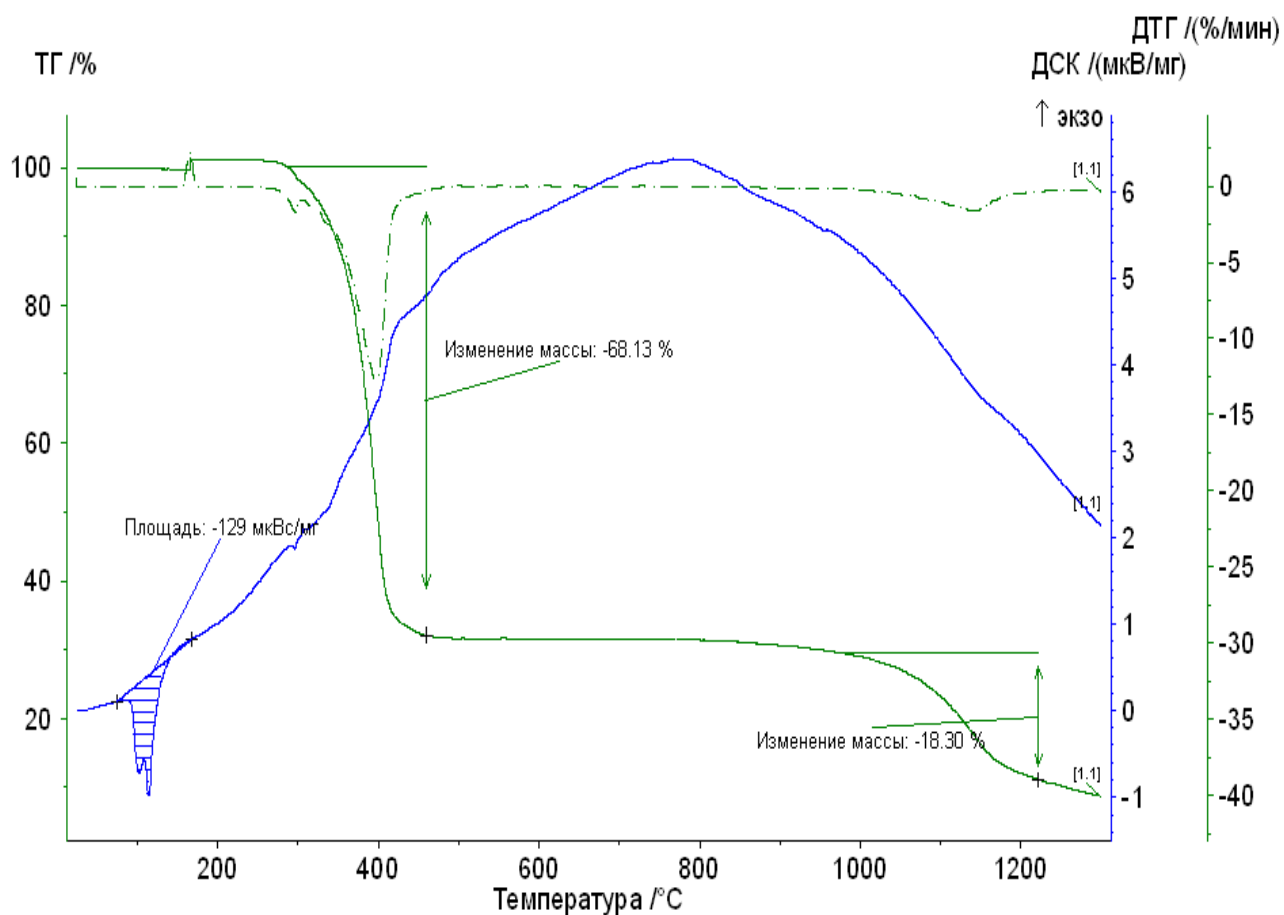


Рис. 10.3 Результаты синхронного термического анализа полипропиленового пластика: Термогравиметрическая (ТГ) и соответствующая ей дифференциальная термогравиметрическая (ДТГ) кривые (1-3- соответствующие эндотермические пики)

10.1. Подготовка к работе и проведение измерений

Любой прибор ДТА состоит из трех основных устройств: печи ДТА, терморегулятора и устройства регистрации.

Одним из основных факторов, влияющих на качество проведения исследований при дифференциальном термическом анализе, является равномерность нагревания эталонного и анализируемого образцов, что во многом зависит от конструкции печи.

Применяемые для термоанализа печи выполняются, как правило, по одной схеме: металлический кожух с термоизолирующим материалом, внутри которого находится нагревательный элемент. По расположению бывают горизонтальные и вертикальные печи, как правило, предпочтение отдается последним.

Терморегулятор служит для регулирования нагрева в печи в процессе термоанализа. В качестве такого прибора, регулирующего подачу тока на нагревательное устройство, могут быть использованы: контактный гальванометр, потенциометр или управляемая дифференциальная термопара, спаи которой помещены у внутренней и наружной стенок футеровки печи. Совершенствование процесса нагрева печи может быть достигнуто применением программируемого автоматического регулятора с управляющей термопарой, помещенной в нагревательное пространство. Управление регулятора может осуществляться через ПЧМ.

Для регистрации результатов анализа используются приборы различных классов: фоторегистрирующие, осциллографические, КСП, милливольтметры различных видов и т.д. В современных приборах дифференциального термического анализа для регистрации и обработки информации используются персональные ЭВМ. Подготовленная проба помещается в предварительно взвешенный тигель прибора ДТА и снова взвешивается. Взвешивание необходимо проводить на аналитических весах с точностью до 0,0001 г. Включают весы в сеть, при этом начинает светиться шкала, показывающая тысячные и десятитысячные доли грамма. Регулируют нуль весов после чего весы отключают (следует убедиться, что шкала перестает светиться). Тигли со взвешиваемыми образцами устанавливают на левую чашку весов, гирьки (от 1г и более) - на правую чашку. Установка десятых и сотых долей грамма производится специальной рукояткой, расположенной на корпусе весов. Результаты заносятся в таблицу.

Внимание! Категорически запрещается устанавливать на чашки весов взвешиваемые предметы, а также любые гири в тот момент, когда весы включены (шкала светится). Всякий раз перед этой процедурой весы должны выключаться поворотом специальной ручки.

На терморегуляторе устанавливаются параметры исследования:
количество термических участков - 1;
максимальная температура исследования – 700 °С,
скорость нагрева – 10 град./мин.

Печь подключается к регистрирующему прибору таким образом, чтобы по оси абсцисс фиксировалась температура на эталонной термопаре; по оси ординат - разность температур между рабочей и эталонной термопарами. На рабочую термопару устанавливается тигель с исследуемым веществом, на эталонную - с термически инертным веществом (рекомендуется применять шамотный кирпич, растертый до порошкообразного состояния). После установления тиглей блок их крепления вводится в рабочее пространство печи, после чего прибор готов к работе и терморегулятор переводится в режим автоматической работы. При достижении максимальной температуры исследования в первую очередь отключается регистрирующий прибор, после чего отключается терморегулятор и блок крепления тиглей выводится из рабочего пространства печи. Тигель с исследуемым веществом взвешивается и результат заносится в таблицу.

10.2. Обработка результатов и оформление отчета, получение выводов о результатах исследования

Качественный анализ. На рис. 10.4 – 10.9 приведены кривые ДТА различных органических материалов при различной степени пиролиза. Необходимо сравнить полученную в результате работы кривую с приведенными кривыми и сделать вывод о степени термического поражения исследуемых образцов материала.

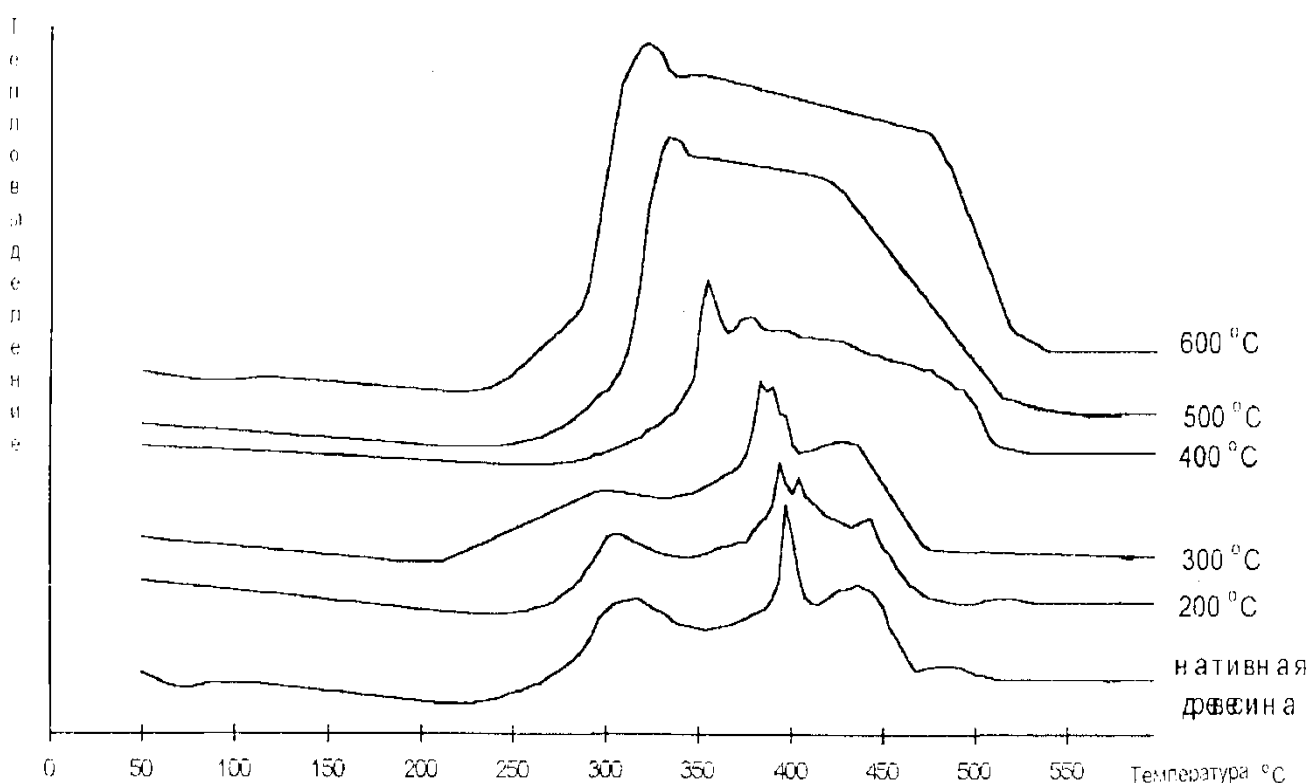


Рис. 10.4. Кривые ДТА древесины (сосна) и ее обугленных остатков, полученных при различных температурах пиролиза

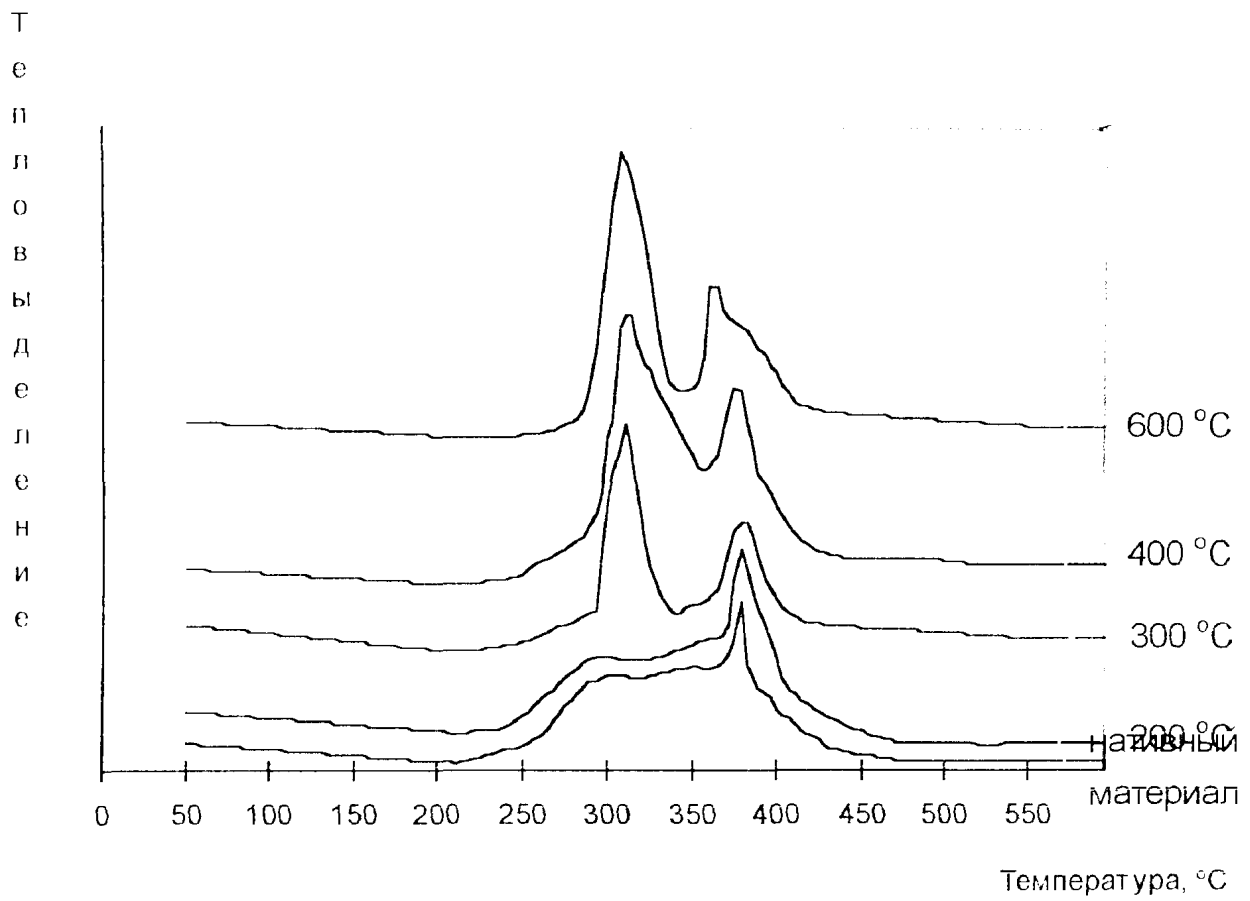


Рис. 10.5. Кривые ДТА ватина и его обугленных остатков, полученных при различных температурах пиролиза

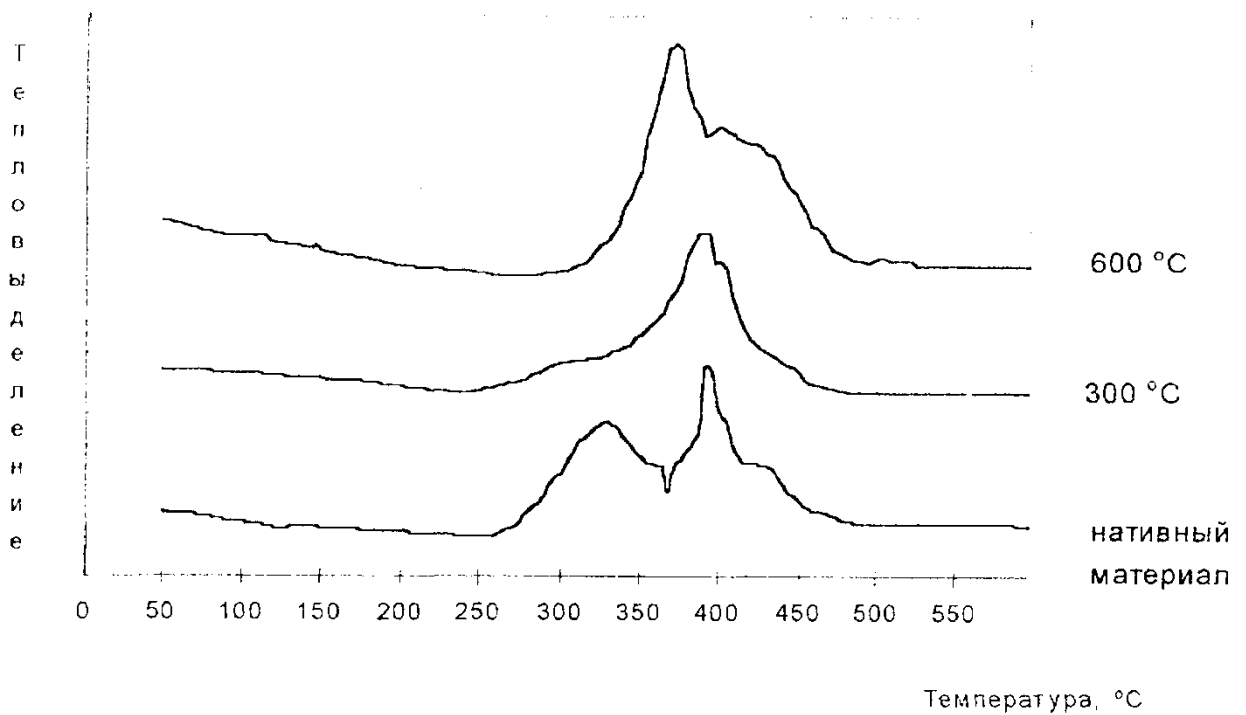


Рис. 10.6. Кривые ДТА ткани обивочной и ее обугленных остатков, полученных при различных температурах пиролиза

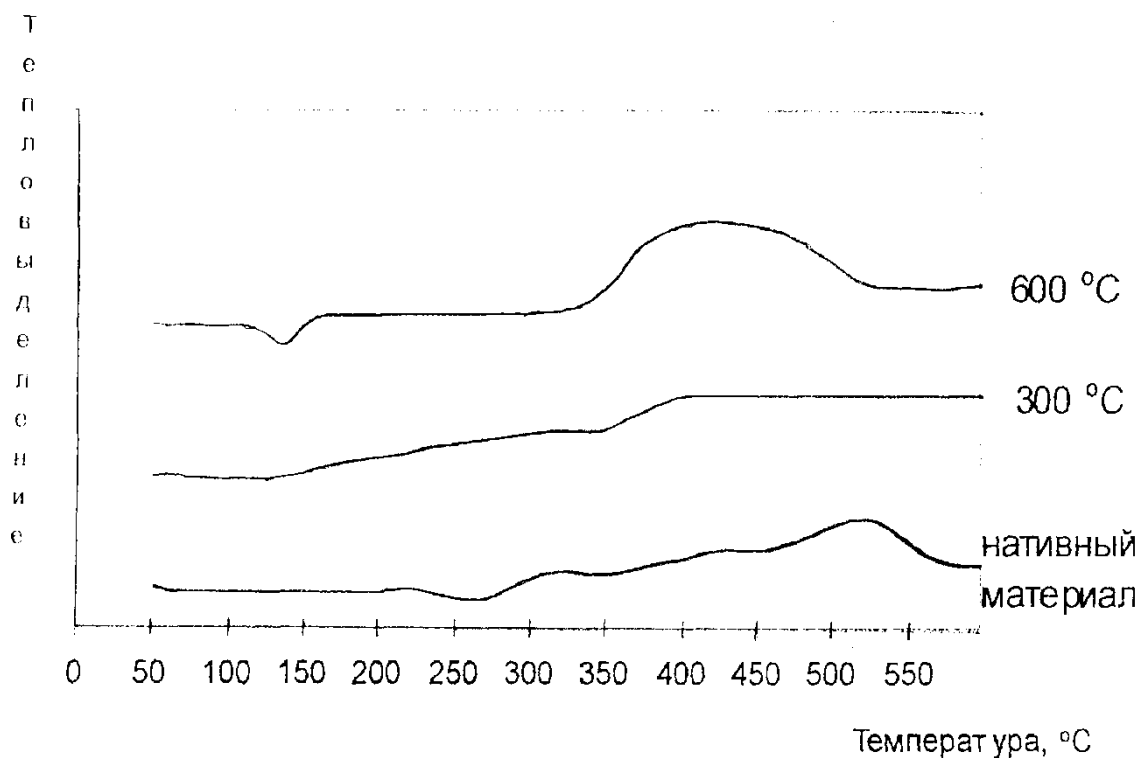


Рис. 10.7. Кривые ДТА поливинилхлоридного линолеума и его обугленных остатков, полученных при различных температурах пиролиза

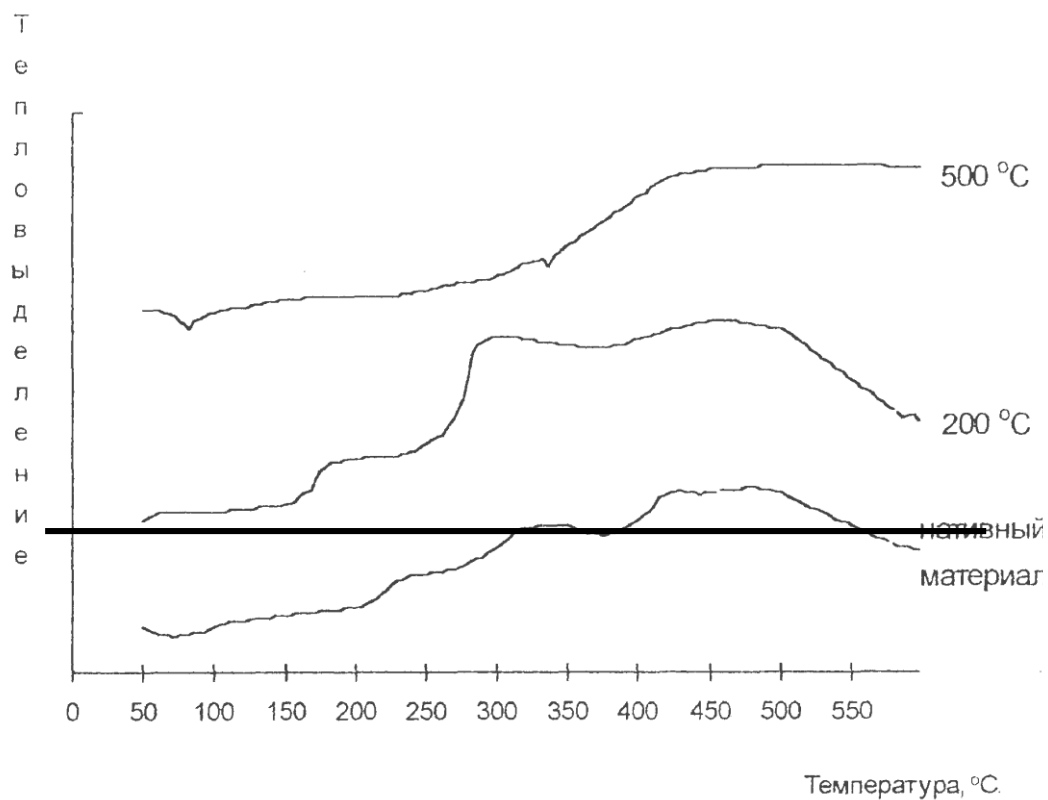


Рис. 10.8. Кривые ДТА пенополиуретана и его обугленных остатков, полученных при различных температурах пиролиза

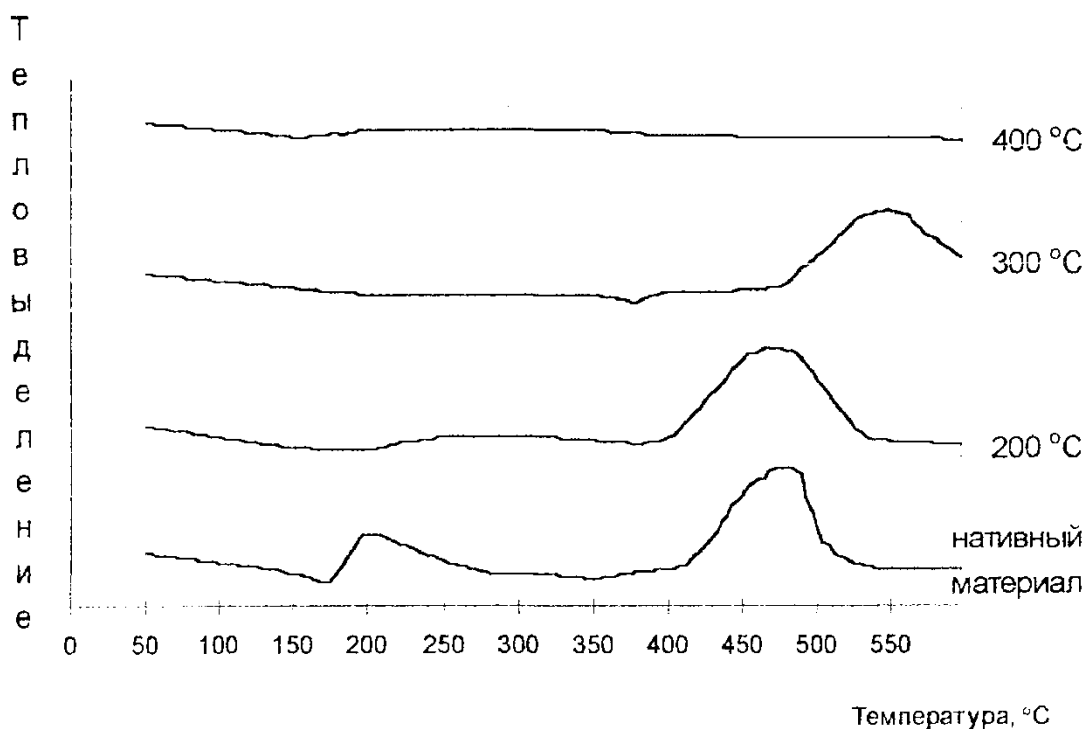


Рис. 10.9. Кривые ДТА пенорезины и ее обугленных остатков, полученных при различных температурах пиролиза.

Количественный анализ. Количественно степень термических поражений определяется по величине площади экзотермического пика на кривой ДТА, связанного с выгоранием угля (температурный интервал 350-600 °С).

Для количественной оценки кривые ДТА наносятся на кальку, исследуемый экзотермический пик вырезается ножницами и взвешивается. Результаты заносятся в таблицу:

№ образца	исследуемый материал	навеска, м, г	Q 350 (усл.ед.)	Q 350/m	температурное воздействие, °С

Заключение о степени термического поражения материала делается по значению площади экзотермического пика, связанного с выгоранием угля (Q350), отнесенного к массе навески. Сведения о суммарном количестве тепловыделения при разных температурах пиролиза приведены в табл. 10.3

Полученное значение сравнивается с данными, приведенными в таблице....

Пример: для пиролизованного образца древесины значение Q 350/m составило По таблице оно находится в интервале температур-.....°С ближе к значению °С, следовательно, температура пиролиза для исследуемой пробы составляет.....°С.

**Таблица 10.3. Суммарное количество тепловыделения
при разных температурах пиролиза**

Материал	Температурное воздействие, °С	Навеск а, м, г	Q сум (усл.ед.)	Q/m	Q350'' °С (усл.ед.)	Q''/м
древесина	нет	0,0355	0,0703	1,98	0,0487	1,37
	200	0,0268	0,0935	3,49	0,0538	2,01
	300	0,0271	0,1491	5,5	0,1028	3,79
	400	0,0268	0,1574	5,87	0,1574	5,87
	500	0,0268	0,1633	6,09	0,1633	6,09
	600	0,0269	0,1853	6,89	0,1853	6,89
ткань	нет	0,0338	0,2084	6,16	0,1170	3,46
	300	0,0319	0,1845	5,78	0,1606	5,03
	600	0,0249	0,2334	9,37	0,2334	9,37
ватин	нет	0,0299	0,1043	3,49	0,0205	0,68
	300	0,0259	0,0815	3,15	0,0243	0,93
	600	0,0219	0,1574	7,19	0,0643	2,93
линолеум	нет	0,0922	0,1553	1,68	0,1231	1,34
	300	0,1045	0,2271	2,17	0,1947	1,86
	600	0,0716	0,2241	3,13	0,2241	3,13
пенорезина	нет	0,0279	0,1992	5,71	0,1346	4,81
	300	0,0282	0,1430	5,07	0,1430	5,07
	600	0,0499	0,0930	1,86	0,0930	1,86
пенополиуретан	нет	0,0475	0,2134	4,49	0,1590	3,35
	300	0,0850	0,6064	7,13	0,3455	4,06
	600	0,0624	0,3542	5,68	0,3542	5,68

Отчет предоставляется в виде таблиц аналитических данных, кривых ДТА и обоснованного вывода о степени термического поражения исследуемых образцов материалов (форма отчета в приложении 1).

**Перечень вопросов для самостоятельной подготовки и контроля знаний
по итогам выполнения лабораторной работы № 10**

1. Что такое дифференциально-термический анализ (ДТА)?
2. Какие параметры позволяет определить дифференциально-сканирующая калориметрия (ДСК)?
3. Что такое термогравиметрический анализ (ТГА)?
4. Какие параметры позволяет определить термомеханический анализ (ТМА)?
5. Что такое дилатометрия?
6. Какие параметры позволяет определить динамический механический анализ?
7. Какие параметры позволяет определить диэлектрический термический анализ (ДЭТА)?
8. Что такое анализ выделяемых газов (ГТА)?
9. Какие параметры позволяет определить термооптический анализ(ТОА)?
10. Что такое визуально-политермический анализ (ВПА)?
11. Что такое лазерный импульсный анализ (ЛПА)?
12. Какие параметры позволяет определить термомагнитный анализ (ТМА)?

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 11. МЕТАЛЛОГРАФИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ МЕДНЫХ ПРОВОДНИКОВ С ОПЛАВЛЕНИЯМИ

Цель и задачи работы: отработка навыков определения момента короткого замыкания в медных проводниках методом металлографического анализа.

Содержание работы:

1. Изучение металлографического анализа как анализа структурообразования металлов и сплавов в целях установления момента короткого замыкания.
2. Пробоподготовка.
3. Получение шлифа оплавления.
4. Формулирование выводов по результатам исследования шлифа оплавления медного проводника.

Оборудование и материалы, используемые в работе:

1. металлографический микроскоп «МЕТАМ-21РВ»
2. установка для шлифования и полирования образцов «Шлиф-эксперт»
3. установка электрохимического полирования образцов
4. образцы медных проводников с оплавлениями
5. заливочные пасты
6. формы для заливки
7. кусачки

Теоретическая часть

Металлографический анализ – это анализ структурообразования металлов и сплавов, то же, что металлографическое исследование. Несмотря на то, что «металлографический анализ» и «металлографическое исследование» синонимичные понятия, во второе определение принято вкладывать более широкий смысл. Металлографическое исследование – комплекс испытаний и аналитических мероприятий, направленный на изучение микроструктуры металлов и сплавов, исследование закономерностей образования структуры и зависимостей влияния структуры на механические, электрические и другие свойства материала.

Наряду с двумя вышеупомянутыми терминами применяется также термин «металлография». Металлография – наука о структуре металлов и сплавов раздел металловедения. В свою очередь, металловедение – это раздел материаловедения; наука, изучающая связь между составом, строением и свойствами металлических материалов, закономерности их

изменений при механических, тепловых и других видов воздействия. Металловедения - обширная область знаний, наука, которая, базируясь на основных положениях физики твердого тела, физической химии и электрохимии, исследует и направленно использует взаимосвязь структуры и свойств для улучшения свойств применяемых материалов.

Предпосылкой для всех металлографических исследований является изготовление специальных образцов, т.н. металлографических шлифов или микрошлифов, которые могут быть использованы для микроскопического исследования с помощью светового или электронного микроскопов.

Влияние состава газовой среды на структуру места оплавления. При температуре 1100 °С в расплавленной меди может раствориться свыше 0,6% кислорода. Растворимость кислорода в твердой меди незначительна и составляет всего 0,01% при температуре 500 °С. Поэтому в литой меди, содержащей более 0,01% O₂, на границах между кристаллами образуется прослойка эвтектики Cu-Cu₂O (рис. 11.1) (эвтектикой называется механическая смесь двух видов кристаллов, одновременно кристаллизующихся из расплава). По мере увеличения содержания кислорода количество эвтектики увеличивается (рис. 11.2) и при содержании 0,39% O₂ сплав имеет чисто эвтектическое строение (рис. 11.3).

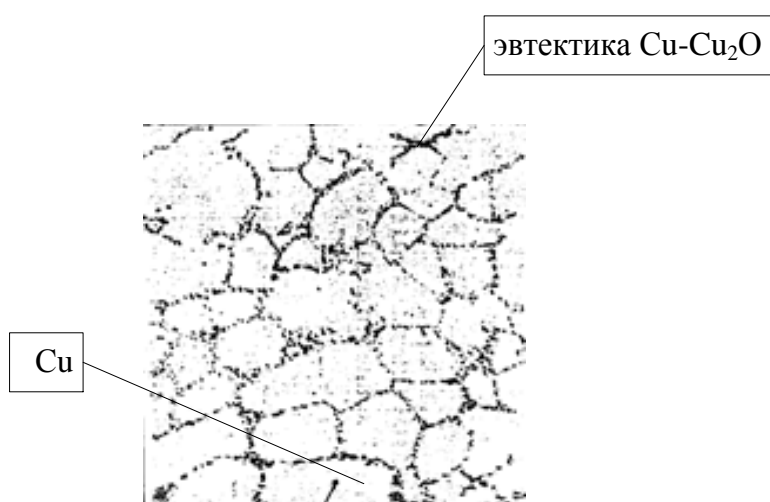


Рис 11.1. Распределение эвтектики Cu-Cu₂O в исходной отожженной меди проводника (O₂ ≈ 0,03%)



Рис. 11.2. Распределение эвтектики Cu-Cu₂O в доэвтектоидном сплаве (O₂ ≈ 0,2%)

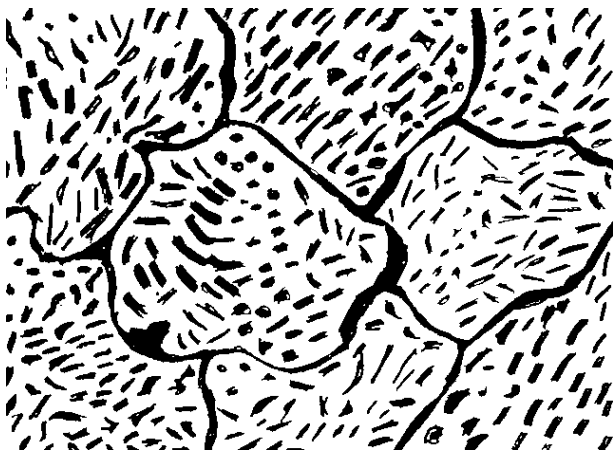


Рис. 11.3. 100%-я эвтектика Cu-Cu₂O (O₂ = 0,39%)

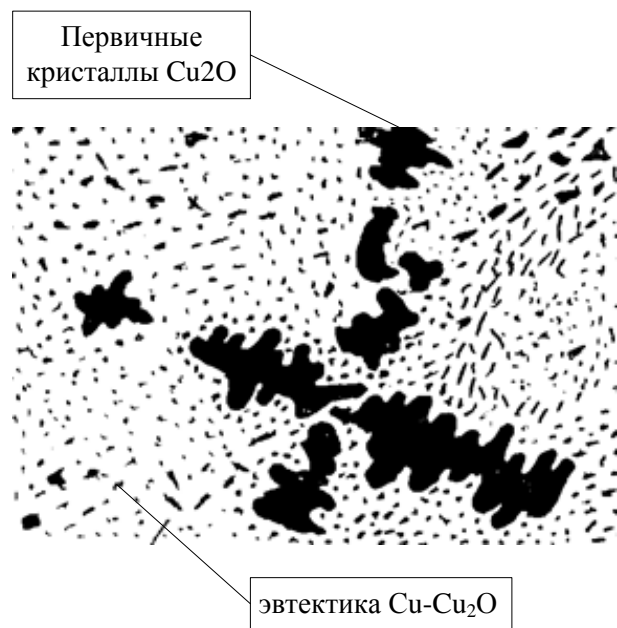


Рис. 11.4. Заэвтектоидное строение сплава Cu₂O - (Cu-Cu₂O)

Эвтектика Cu-Cu₂O имеет точечное строение, где отдельные темные точки являются частицами Cu₂O; основу эвтектики (светлое поле) составляет медь (точнее твердый раствор кислорода в меди). При переходе за эвтектическую точку (0,39% O₂) выпадают первичные кристаллы Cu₂O (рис. 11.4). Под микроскопом Cu₂O на нетравленном шлифе выявляются в виде темно-голубых включений. В поляризованном свете частички закиси меди принимают рубиново-красную окраску, что является характерным ее признаком, т.к. другие включения - сульфиды, фосфиды - в этих условиях не дают цветной реакции.

При травлении смесью 3 % хлорного железа в 10 % соляной кислоте закись меди приобретает темную окраску в отличие от включений сульфидов, фосфидов, которые не меняют своей окраски.

По количеству эвтектики в доэвтектическом сплаве можно приблизительно определить содержание O₂ в меди:

$$X = 0,39F_{эвт}/100, \quad (1)$$

где $F_{эвт}$ - площадь поля зрения микрошлифа, занимаемая эвтектикой, %; 0,39 - содержание кислорода в эвтектике.

Содержание кислорода в месте оплавления может быть и значительно меньше 0,05%, если медь подвергалась расплавлению и отжигу в восстановительной атмосфере в присутствии газообразных продуктов H₂, CO и H₂O (пар), которые характерны для газовой среды, формирующейся при пожарах. При взаимодействии закиси меди с водородом и окисью углерода образуются пары воды высокого давления.

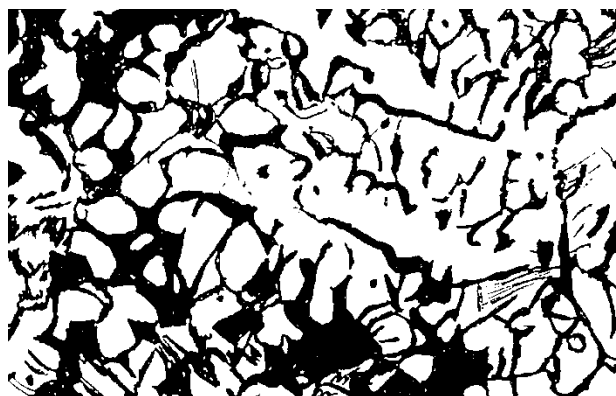
При выходе паров воды наружу в меди образуются многочисленные газовые раковины и поры (рис. 11.5). Наиболее интенсивно восстановительный процесс происходит при содержании в газовой среде 2 - 6% окиси углерода, которая образуется в результате неполного сгорания продуктов термического разложения веществ и материалов при ограниченном газообмене в зоне горения.



Рис. 11.5. Микроструктура оплавления, образовавшегося в восстановительной атмосфере

Влияние температурных условий, в которых произошла кристаллизация, на структуру места оплавления.

Различные температурные условия, в которых протекают короткие замыкания, возникшие до и в процессе развития пожара, обуславливают существенные различия в микроструктуре медных проводников. Известно, что структура любого чистого металла, кристаллизующегося из расплава, зависит, прежде всего, от скорости охлаждения. Низкая температура окружающего пространства при КЗ возникшем до пожара, и геометрические характеристики проводников обуславливают неодинаковую скорость охлаждения расплавленной меди по различным направлениям. Образующиеся в расплаве центры кристаллизации начинают интенсивно расти в направлении максимального оттока тепла, а выделяющаяся в процессе кристаллизации скрытая теплота плавления препятствует росту кристаллов в других направлениях. В результате образуется зона вытянутых кристаллов, которые получили название столбчатых дендритов (рис. 11.6).



a)



б)

Рис. 11.6. Микроструктура оплавления медного проводника, образовавшегося на не нагретом проводнике (а - 125^x, б - 300^x)

Проведенные эксперименты показали, что дендритная структура в чистой меди (содержание кислорода не более 0,06%) является устойчивым дифференцирующим признаком, характеризующим первичное КЗ. Указанный признак сохраняется при последующих высокотемпературных (до 800 - 1000 °С) длительных отжигах и различных режимах охлаждения. При длительном нагреве свыше 1000 °С может происходить частичное видоизменение формы дендритов.

Эксперименты показали, что если КЗ происходит в условиях развившегося пожара, то направление преимущественного отвода тепла отсутствует, а кристаллизация и рост зародышей в меди происходят приблизительно с одинаковой скоростью по всем направлениям. В результате образуются равноосные зерна (рис. 11.7).

Таким образом, анализируя микроструктуру оплавленного участка, можно не только оценить состав газовой среды, в которой происходило КЗ, но и ориентировочно определить температуру окружающей среды в момент замыкания.

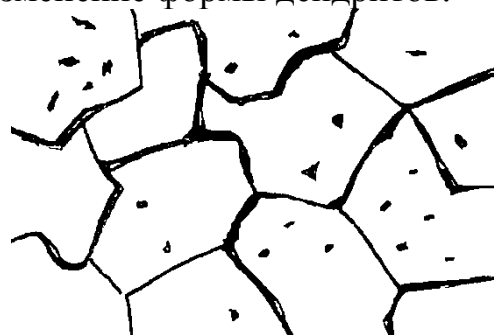


Рис. 11.7. Микроструктура оплавления медного проводника, образовавшегося на нагретом проводнике

11.1. Методика проведения исследования

Методика исследования различных кабельных изделий зависит в первую очередь от материала проводников. Однако исследования проводят по единой схеме с привлечением одних и тех же инструментальных методов.

В основу ее положен принцип повышения достоверности вывода о моменте возникновения КЗ при сохранении образцов вещественных доказательств. Например, визуальный осмотр, морфологические исследования и рентгеноструктурный анализ выполняются без разрушения образцов. Рентгеноструктурный анализ позволяет сохранить само место оплавления для дальнейших исследований.

При металлографическом анализе происходит частичное разрушение образца, однако шлиф при соблюдении надлежащих условий сохраняется длительное время.

Этап I. Визуальный осмотр:

Основной задачей этого этапа исследований является предварительное установление причины оплавления проводника, а также момента КЗ. Правильное определение местоположения проводника с оплавлениями по отношению к очагу пожара, а также другие признаки, выявляемые в результате осмотра места происшествия, могут уже на этой стадии помочь правильно сформулировать версию, изъять вещественные доказательства. Следует еще раз обратить внимание,

что на данном этапе недопустимы методы, ведущие к утрате или порче вещественных доказательств.

Этап II. Морфологический анализ:

Морфологический анализ поверхностей оплавления лучше всего выполнять с помощью растрового электронного микроскопа, так как этот микроскоп обладает большей глубиной резкости, а также любого оптического микроскопа, работающего в отраженном свете, используя принцип последовательного наложения фотографий, снятых с разной глубиной резкости. При морфологическом анализе окончательно решается вопрос о причине оплавления, а также уточняется момент возникновения КЗ (ПКЗ или ВКЗ). Если происхождение оплавления не связано с КЗ, то применение последующих этапов исследования не целесообразно.

Этап III. Рентгеноструктурный анализ:

На этом этапе можно окончательно определить момент возникновения КЗ (ПКЗ или ВКЗ). Если в результате исследования получены противоречивые выводы о моменте возникновения КЗ либо данные, полученные при рентгеноструктурном анализе, вызывают сомнение (особенно для алюминиевых проводников), то выполняется металлографический анализ.

Этап IV. Металлографический анализ:

Металлографический анализ очень информативен и в большинстве случаев позволяет однозначно определить момент возникновения КЗ без II и III этапов исследования. Без этого анализа невозможно определить момент возникновения КЗ для медных проводников, проложенных в трубах.

Осмотр образцов проводников для исследования. В процессе осмотра необходимо определить и указать в описании вещественных доказательств:

- сечение и длину кабельных изделий;
- количество жил и проволок в жиле;
- состояние изоляции;
- при наличии изоляции — материал и марку кабельного изделия;
- наличие оплавлений и изменение сечения проводников по длине.

Основной задачей осмотра является отбор образцов для дальнейших исследований инструментальными методами.

Проводники, подвергавшиеся термическому воздействию пожара при температурах, близких к температуре плавления материала проводника, могут быть не пригодны для дальнейших исследований. О таком термическом воздействии свидетельствуют следующие признаки:

- спекание проволок в жиле;
- повышенная хрупкость при изгибе (ломаются при одном - двух перегибах);
- изменение поперечного сечения проводника по его длине.

Для определения причины оплавления проводника (пожар или КЗ), а также первичности и вторичности КЗ исследуют характер оплавления, изменение сечения проводников по длине и состояние изоляции.

Для проводников, оплавленных в результате термического воздействия пожара, характерны значительные изменения сечения по длине проводника и протяженная зона оплавления. Оплавление имеет произвольную форму. При КЗ оплавления носят локальный характер и имеют округлую форму, вид косого среза или кратера. Сечение проводника может изменяться вблизи места оплавления на небольшом участке.

При наличии изоляции в результате термического воздействия пожара наблюдается обугливание и оплавление ее наружной поверхности, тогда как при КЗ изоляция обуглена изнутри. Характер оплавлений и состояние изоляции могут в свою очередь указывать на ПКЗ или ВКЗ.

В частности, наличие на поверхности оплавления газовых раковин и пор свидетельствует о ВКЗ, в то время как при ПКЗ эти признаки отсутствуют.

Наличие изоляции, обугленной только изнутри, является признаком ПКЗ. Если оплавленный участок медного проводника вытянут вдоль его оси и поверхность вблизи оплавления гладкая, это свидетельствует о ПКЗ.

В свою очередь произвольная ориентация оплавленного участка оси проводника и наличие на поверхности проводника вблизи оплавления небольших шаровидных наплывов являются признаками ВКЗ.

Для исследования микроструктуры металлических проводников в месте оплавления приготавливался микрошлиф. Для приготовления микрошлифа от проводника со следами воздействия дуги КЗ отрезался участок с оплавлением на конце протяженностью 10 - 15 мм. Затем на керамическую пластину устанавливалась круглая металлическая оправка и внутрь оправки помещался образец так, чтобы между краями образца и внутренней стенкой оправки оставался зазор 3 - 5 мм. Оправка наполнялась быстротвердеющими пластмассами типа «Дентакрил» или эпоксидной смолой с отвердителем, (в нашем случае использовался заранее подготовленный (расплавленный) сплав Розе. Состав сплава: олово 25 %, свинец 25 %, висмут 50 %. Температура плавления +94 °С. После кристаллизации сплава образец выпрессовывается из оправки).

Обработка поверхности микрошлифа производилась с помощью наждачной бумаги закрепленной на круге шлифовального станка. Шлифование рекомендуется начинать с бумаги Р320 затем Р800 и заканчивать на бумаге с мелким абразивным зерном типа Р1200. При переходе с одной наждачной бумаги на другую необходимо менять направление шлифовки на 90° и каждый раз тщательно удалять абразив со шлифа проточной водой и ватным тампоном, смоченным в этиловом спирте.

Следующая стадия обработки поверхности шлифа медного проводника - механическое полирование. Эта операция выполняется на вращающемся круге с натянутой на него материей (фетр или шерсть), на которую наносится паста ГОИ либо мелкодисперсная суспензия. Для достижения наилучшего результата, по мере полирования, целесообразно просматривать шлиф под микроскопом. Цель полировки устранение мелких царапин и неровностей. После полировки поверхность шлифа тщательно промывалась в проточной воде, насухо промокалась фильтровальной бумагой и протиралась ватным тампоном, смоченным в спирте.

Заключительный этап обработки - выявление микроструктуры. Шлифы подвергались химическому травлению в одном из реактивов. Реактив № 1: соляная кислота - 30 мл, хлорное железо - 5 г, вода (спирт) - 100 мл. Реактив № 2: соляная кислота - 6 мл, хлорное железо - 19 г, вода (спирт) - 100 мл. Реактив № 3: серная кислота - 1 мл, калий хромовокислый - 5 г, вода - 100 мл. Во время травления поверхность шлифа у большинства металлов теряет блеск. На основании практического опыта по степени потускнения поверхности можно определить момент окончания процесса травления. Время травления таких сплавов и металлов устанавливается в индивидуальном порядке просмотром под микроскопом, а для однотипных образцов - по секундомеру. Время травления также зависит от применяемого увеличения: при малом увеличении следует травить дольше, чем при большом, так как при этом рельеф становится более резко выраженным. После травления образец следует немедленно промыть большим количеством проточной воды для удаления травителя. Чрезмерная, а также недостаточная продолжительность промывки приводит к окислению поверхности шлифа. Промывка горячей водой ускоряет сушку. После промывки водой образцы следует промыть в этиловом спирте. Конечная спиртовая обработка обезживает шлиф и вместе с тем препятствует коррозии.

Приготовленные по вышеизложенной методике шлифы далее исследовались на металлографическом микроскопе ЕС МЕТАМ РВ-21, с системой видеозахвата изображений, в поляризованном свете при увеличениях 50х, 100х, 200х и 300х.

В основу металлографических исследований положены следующие предпосылки:

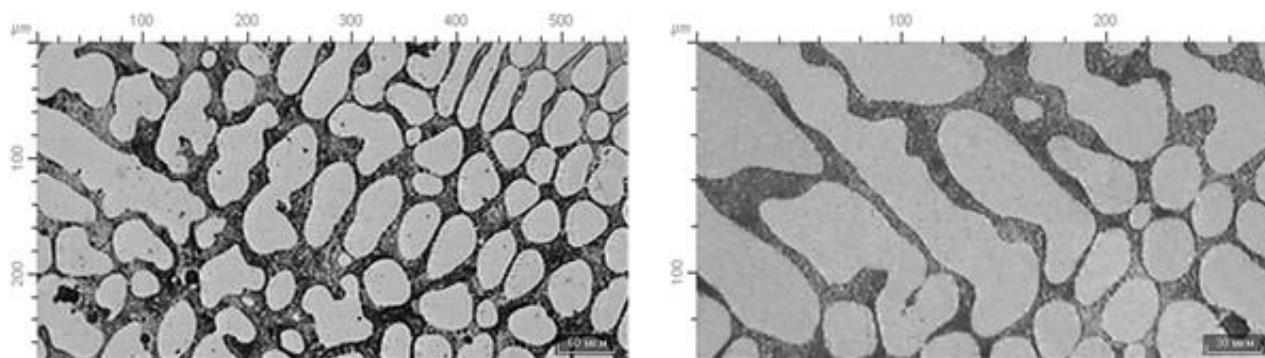
- различные температурные условия, количество содержащего кислорода газов-восстановителей (СО, Н) в окружающей среде, в момент короткого замыкания, обуславливают существенные различия в микроструктурах оплавлений медных проводников;

- структура любого металла зависит, прежде всего, от скорости охлаждения;

- при КЗ в условиях до пожара высокая скорость охлаждения расплавленной части медного проводника приводит к тому, что образующие в расплаве центры кристаллизации начинают интенсивно расти в направлении максимального отвода тепла, а выделяющаяся в процессе кристаллизации скрытая теплота плавления препятствует росту кристаллов в других направлениях. В результате образуется зона вытянутых кристаллов - столбчатых дендритов.

- в случае КЗ в условиях с нормальным содержанием кислорода в месте оплавления наблюдается двухфазная структура - эвтектический сплав Cu + Cu-Cu₂O. При этом в зависимости от длительности процесса короткого замыкания могут наблюдаться три типа микроструктур.

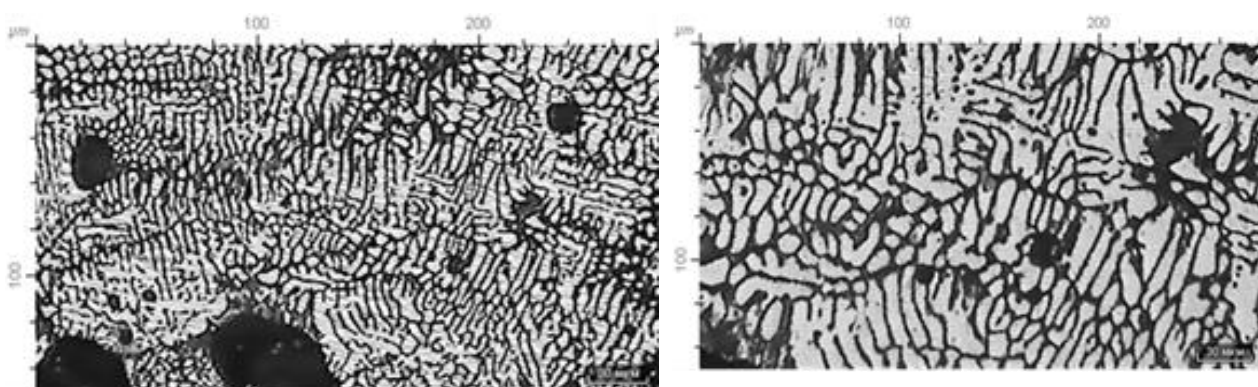
Первый тип. На участке оплавления содержится от 0,05% до 0,39% кислорода - основу сплава составляет медь с участками эвтектики Cu-Cu₂O. Светлая основа - медь; темные участки в виде точек - эвтектическая смесь меди и оксида меди (I) (рис 11.8 и 11.9 а - увеличение 100х, б - увеличение 200х).



а)

б)

Рис. 11.8. Атлас микроструктур (ПКЗ 0,05-0,39% O₂)



а)

б)

Рис. 11.9. Атлас микроструктур (ПКЗ 0,05-0,39% O₂)

Особенности микроструктуры представленной на рис. 11.8 (а), (б): содержание кислорода около 0,09 %; присутствует оксид меди (I) в виде эвтектики по границам зерен меди; зерна меди имеют дендритное строение (шлиф сделан поперек дендритов); поры отсутствуют.

Рис.11.9 (а), (б): содержание кислорода около 0,14 %; присутствует оксид меди (I) в виде эвтектики по границам зерен меди; зерна меди имеют дендритное строение (шлиф сделан вдоль дендритов); имеются поры.

Интерпретация микроструктуры позволяет утверждать следующее:

микроструктура сплава Рис. 11.8 (а), (б) имеет признаки, характерные для оплавления, образовавшегося в результате ПКЗ.

Второй тип. На участке оплавления содержится 0,39% кислорода - в данном случае сплав состоит сплошь из эвтектики Cu-Cu₂O. Основу сплава составляет медь с распределенной по всему объему эвтектикой медь - оксид меди (I). Светлая основа - медь; темные участки в виде точек и палочек - эвтектическая смесь меди и оксида меди (I) (рис. 11.10 а - увеличение 100х, б - увеличение 200х).

Особенности микроструктуры представленной на рис.11.10 (а), (б): содержание кислорода 0,39 %; сплав состоит сплошь из эвтектической смеси меди и оксида меди (I), которая равномерно распределена внутри и по границам равновесных зерен меди; поры отсутствуют.

Интерпретация микроструктуры позволяет утверждать следующее: микроструктура сплава рис. 11.10 (а), (б) имеет признаки, характерные для оплавления, образовавшегося в результате ПКЗ.

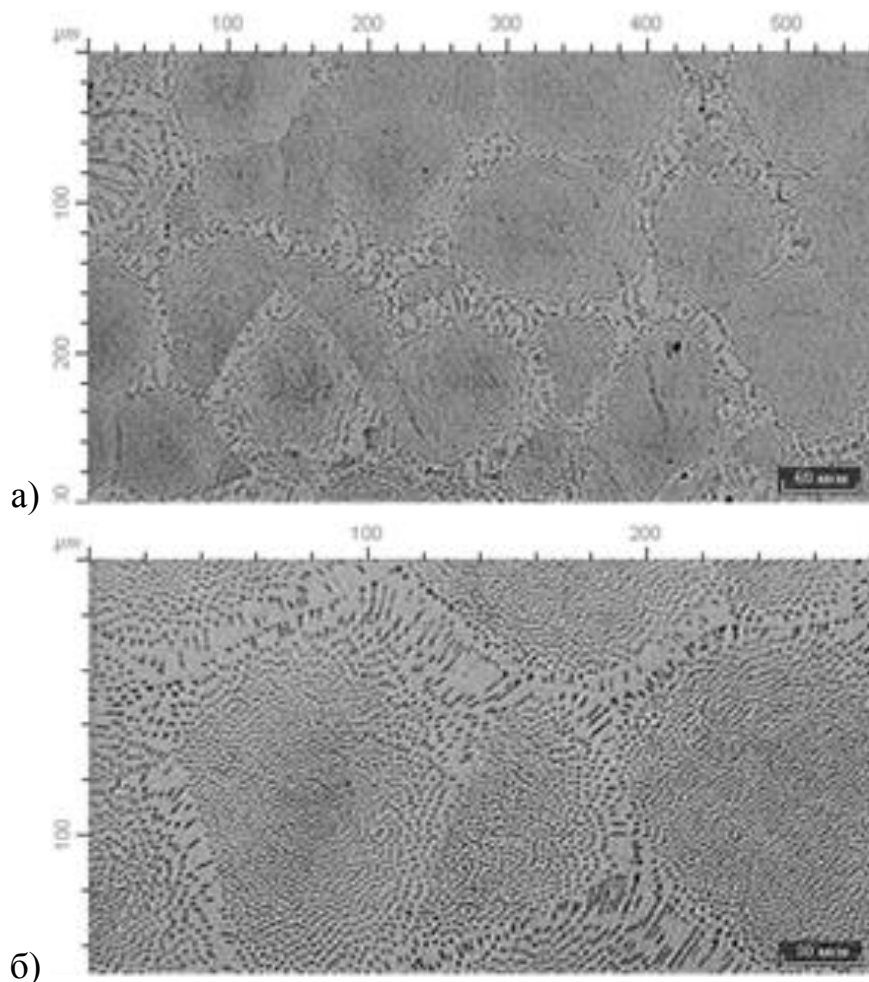


Рис. 11.10. Атлас микроструктур (ПКЗ 0,39% O₂)

Третий тип. На участке оплавления содержится более 0,39% кислорода - помимо эвтектики Cu-Cu₂O в сплаве появляются кристаллы закиси меди Cu₂O. Основу сплава составляет медь с распределенной по всему объему эвтектикой медь-оксид меди (I). Светлая основа - медь; темные участки в виде точек - эвтектическая смесь меди и оксида меди (I); большие темные участки - дендриты оксида меди (I). Имеются поры. Рис 11.11 (а - увеличение 100х, б - увеличение 200х).

Особенности микроструктуры представленной на рис. 11.11 (а), (б): содержание кислорода - более 0,39 %; сплав состоит сплошь из эвтектической смеси меди и оксида меди (I), которая равномерно распределена внутри и по границам

равноосных зерен меди; появились отдельные дендриты оксида меди (I); имеются поры.

Интерпретация микроструктуры позволяет утверждать следующее: микроструктура сплава рис. 11.11 (а), (б) имеет признаки, характерные для оплавления, образовавшегося в результате ПКЗ.

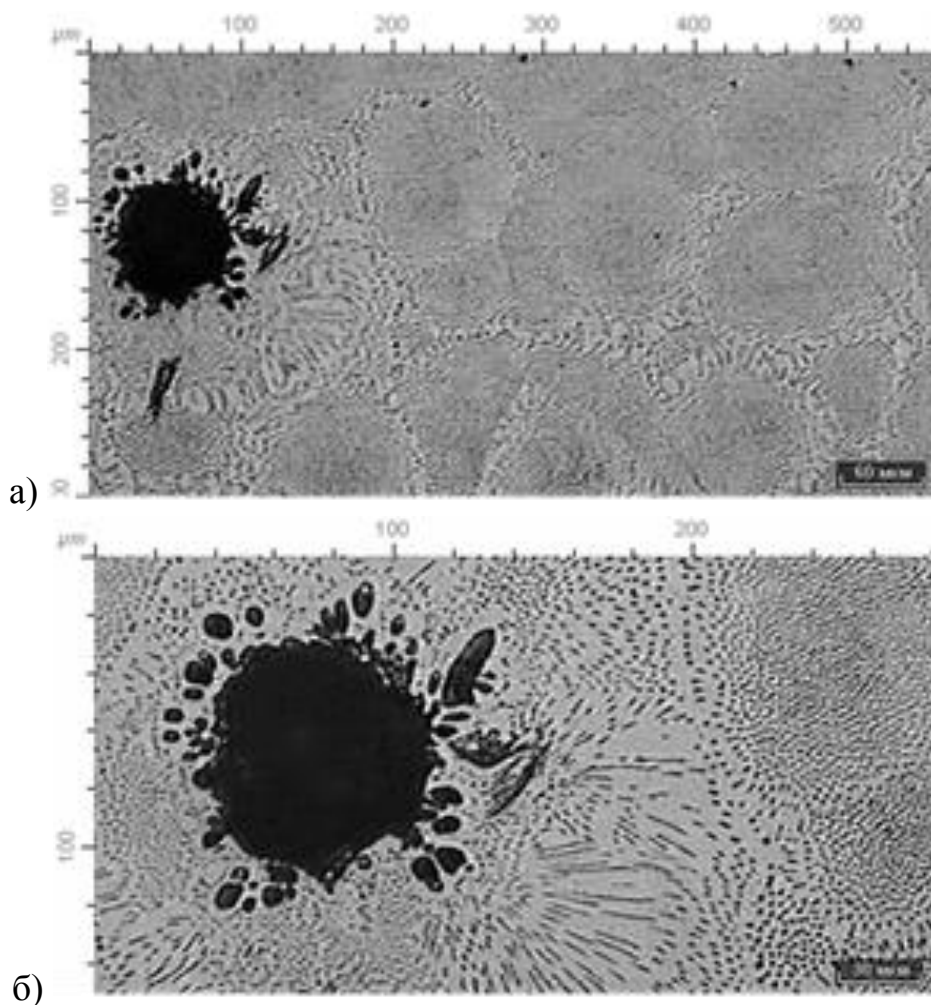


Рис. 11.11. Атлас микроструктур (ПКЗ >0,39% O₂)

Микроструктура оплавления медного проводника образующаяся в условиях характерных для ВКЗ. Содержание кислорода ~ 0,05%. Медленное охлаждение (ВКЗ). Основу сплава составляет медь. По границам зерен меди тонкая прослойка эвтектики медь-оксид меди (I). Светлая основа - медь; темные участки по границам зерен меди в виде точек - оксид меди (I). Имеются поры (рис 11.12 а - увеличение 100х, б - увеличение 200х).

Особенности микроструктуры представленной на рис. 11.12 (а), (б): содержание кислорода - около 0,05 %. Оксид меди (I) присутствует в незначительном количестве. Зерна меди равноосные. Имеются поры.

Интерпретация микроструктуры позволяет утверждать следующее: микроструктура сплава рис. 11.12 (а), (б) имеет признаки, характерные для оплавления, образовавшегося в результате ВКЗ.

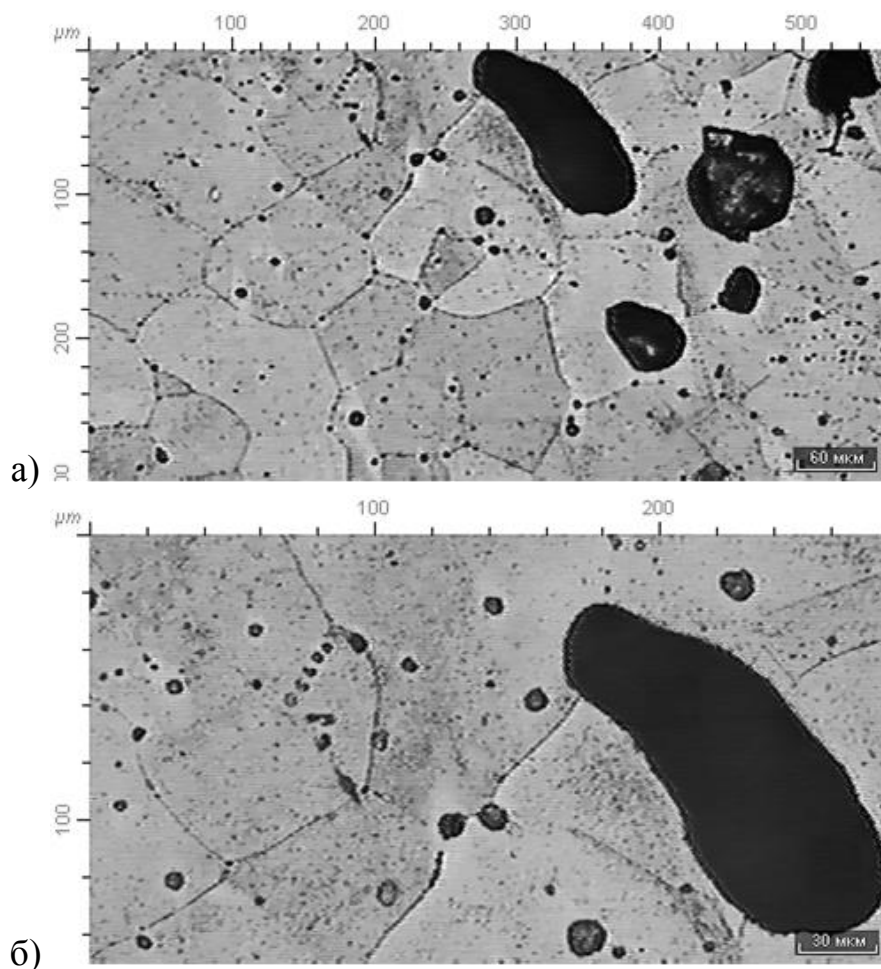


Рис. 11.12. Атлас микроструктур (ВКЗ~ 0,05% O₂)

Исходные медные и алюминиевые провода имеют волокнистую, а медь - еще и мелкозернистую нерекристаллизованную структуру. На проводе, подвергнутом тепловому воздействию пожара, по мере приближения к зоне нагрева могут наблюдаться участки, где произошла частичная, полная и собирательная рекристаллизация, пережог, плавление и, наконец, разрушение. Зона пережога наблюдается, правда, только в алюминиевых проводниках и в явно выраженном виде отсутствует в медных.

После короткого замыкания изменение структуры проводников происходит локально в области разрушения. При этом у алюминиевых проводников на металлографическом шлифе обнаруживаются участки с литым рекристаллизованным (равноосная рекристаллизованная структура) зерном. Изменений структуры металла на других участках провода не наблюдается, т.к. КЗ не приводит к нагреву проводов, способному обеспечить протекание процесса рекристаллизации. У медных проводников изменения структуры также локализованы в области

места разрушения, при этом наблюдаются структуры: литая, равноосная рекристаллизованная, смешанная, исходная нерекристаллизованная. У проводника, разрушенного под действием механических нагрузок, для места разрыва характерно наличие вытянутых вдоль его оси зерен.

На основании полученной информации необходимо сделать выводы о первичности (вторичности) КЗ, либо о том, что установить ПКЗ (ВКЗ) не представляется возможным (НПВ). Вывод НПВ делается в том случае, если в плоскости микрошлифа присутствуют признаки, характерные как для ПКЗ, так и для ВКЗ, либо не полностью выполнено одно из условий, характерное для ПКЗ (ВКЗ). Например, доэвтектическое строение сплава в отсутствии газовых пор и раковин. Присутствие газовых пор и раковин по поверхности шлифа однозначно определяет собой ВКЗ при любом строении оплавления. Сводная информация о признаках, характерных для ПКЗ и ВКЗ приведена в табл. 11.1.

Таблица 11.1. Критерии дифференциации коротких замыканий в медных проводниках при металлографическом исследовании

Первичное короткое замыкание	Вторичное короткое замыкание
1. Наблюдаемая структура быстрой кристаллизации - столбчатые дендриты (рис.	1. Наблюдается равноосная литая структура (см. рис. 7)
2а. По границам дендритов наблюдается эвтектика Cu-Cu ₂ O. Массовая доля кислорода в меди в пределах от 0,06 до 0,39%	2а. По границам равноосных литых зерен может наблюдаться эвтектика Cu-Cu ₂ O. Массовая доля кислорода в меди не превышает 0,06%
2б. Структура целиком состоит из эвтектики Cu-Cu ₂ O (рис. 3)	2б. По границам равноосных литых зерен эвтектика отсутствует
2в. Структура состоит из эвтектики Cu-Cu ₂ O с включениями первичных кристаллов закиси меди Cu ₂ O (рис. 4)	
3. Газовые раковины и поры отсутствуют	3. Имеются газовые раковины и поры (рис.

11.2. Пробоподготовка

Процесс изготовления металлографических шлифов обычно включает следующие основные операции:

- пробоотбор;
- пробоподготовка;
- металлографический анализ.

Пробоотбор заключается в вырезке образца в случае, если это необходимо сделать из массивной конструкции, или отрез кусачками в случае проводников, проволок и т.п.

Стандартная металлографическая пробоподготовка включает в себя комплекс мероприятий для подготовки шлифов: шлифование и полирование поверхности образца, ее травление.

Оборудование, используемое для металлографического анализа (рис. 11.13):



а) автоматический пресс



б) микрошлиф (запрессовка при помощи автоматического прессы)



в) самоотвердеющие пластмассы для ручной заливки



г) микрошлиф (ручная заливка)



д) металлографический микроскоп



е) шлифовально-полировальный станок



ж) установка электрохимического полирования

Рис. 11.13. Оборудование, используемое для металлографического анализа

- Прессы для горячей запрессовки или оборудование для холодной заливки;
- Шлифовально-полировальный станок;
- Установка электрохимического полирования
- Микроскоп в комплекте с компьютерным анализатором изображения.

Правильное изготовление шлифов имеет чрезвычайно важное значение, поскольку от этого зависит правильность толкования микроструктур. Нельзя заранее предложить оптимальную методику изготовления шлифа, и ни одну из разработанных методик нельзя считать оптимальной. Фактически, каждый эксперт, основываясь в большей или меньшей степени на своей практике, разрабатывает специфическую методику изготовления шлифов, дающую удовлетворительные результаты.

Образец шлифуют абразивными материалами на полуавтоматических или автоматических шлифовальных станках.

Шлифование осуществляется путем истирания поверхности образца при последовательном переходе к все более и более мелкозернистому абразивному материалу. При шлифовании на полуавтоматическом станке шкурку закрепляют на вращающемся круге с помощью зажимных колец или клеевого покрытия на обратной стороне шкурки, а образец прижимают к шкурке вручную. Для того чтобы гарантировать полное исчезновение видимых глазом шлифовальных царапин нанесенных на предыдущей ступени направление шлифовки должно изменять на 90° при переходе от абразивного материала с одним размером частиц к абразивному материалу с другим размером частиц. Большое значение при шлифовке имеет давление, прикладываемое к образцу, находящемуся в контакте с абразивным материалом. Небольшое давление создает условия трения, в результате чего снимается недостаточное количество металла. Несколько более сильное давление вызывает эффект полирования, в то время как еще более сильное давление создает желаемые условия шлифования. Очень сильное давление приводит к нежелательным последствиям: к неравномерной величине царапин, появлению глубоких впадин и вдавливанию абразивных частиц в металл. Обычно оптимальное давление зависит от типа шлифуемого материала и лучше всего определяется опытным путем. В общем случае применение умеренно сильного давления дает наилучшие результаты.

При шлифовании на автоматическом станке образец устанавливают в зажимное приспособления станка, после чего происходит подготовка поверхности без участия оператора.

Полировка представляет собой конечную ступень в процессе изготовления гладкой зеркальной поверхности, свободной от царапин.

Механизм выявления микроструктуры металлов и сплавов. Для выявления полной картины микроструктуры металла образец подвергают травлению, которое, как уже отмечалось, позволяет определить число, размеры, форму, взаимное расположение и количественное соотношение фаз и структурных составляющих. Взаимодействие металла с реактивом обычно идет по следующей схеме. Так как поверхность микрошлифа неоднородна, разные ее составляющие

имеют различный электродный потенциал и при погружении в реактив поверхность представляет собой комплекс микрогальванических элементов. Участки поверхности микрошлифа с более низким потенциалом играют роль анода и растворяются. Более интенсивно протравливаются границы зерен металла, которые обычно больше обогащены различными примесями, чем сами зерна, а это способствует образованию микрогальванических элементов. В результате на границах зерен после травления образуются углубления.

Химическое травление. Наиболее распространенными способами химического травления являются: травление погружением и травление протиранием.

Травление погружением производится в чашках Петри или другой соответствующей посуде, снабженной свободно закрывающимися крышками во избежание сильного испарения растворителя, особенно в случае применения спиртовых растворов. С помощью щипцов или других инструментов поверхность шлифа погружается в травитель, который желательно слегка перемешивать для обеспечения непрерывного контакта поверхности образца со свежим реактивом.

Травление протиранием осуществляется с помощью тампона (хлопковой ваты), пропитанного травителем, или при погружении шлифа в травитель и протирании его поверхности тампоном во время нахождения в растворе. Травление протиранием производится с использованием реактивов, слабо взаимодействующих с металлом или образующих пленки, которые препятствуют доступу реактива и в процессе травления подлежат удалению. Действие таких реактивов усиливается с увеличением доступа воздуха. Наблюдение за поверхностью позволяет достигнуть равномерного травления.

Во время травления поверхность шлифа у большинства металлов теряет блеск. На основании практического опыта по степени потускнения поверхности можно определить момент окончания процесса травления. Время травления таких сплавов и металлов устанавливается в индивидуальном порядке просмотром под микроскопом, а для однотипных образцов - по секундомеру. Время травления также зависит от применяемого увеличения: при малом увеличении следует травить дольше, чем при большом, так как при этом рельеф становится более резко выраженным.

После травления образец следует немедленно промыть большим количеством проточной воды для удаления травителя. Чрезмерная, а также недостаточная продолжительность промывки приводит к окислению поверхности шлифа. Промывка горячей водой ускоряет сушку. После промывки водой образцы следует промыть в этиловом спирте. Конечная спиртовая обработка обезвоживает шлиф и вместе с тем препятствует коррозии. Сушить травленные образцы следует путем промокания мягким чистым сукном, фильтровальной бумагой или в потоке горячего воздуха (с помощью фена). В случае применения неводных травителей лучшие результаты достигаются при первоначальной промывке в спирте или ацетоне, а не в воде. На микрошлифах пористых материалов часто появляются пятна от остатков травителя в порах. Этот эффект устраняется длительной промывкой и сушкой микрошлифа, а в особо трудных случаях - путем продолжительной выдержки образца в спирте (ацетоне) перед окончательной сушкой.

Если этого недостаточно, микрошлиф сразу после сушки следует покрыть светлым лаком (например, цапонлаком).

Электролитическое полирование и травление. Принцип действия электролитического полирования и травления заключается в следующем. Под действием электрического тока в электролите происходит растворение материала анода (анодное растворение), причём быстрее всего растворяются выступающие части поверхности, что приводит к её выравниванию. При этом материал снимается со всей поверхности, в отличие от механического полирования, где снимаются только наиболее выступающие части. Электролитическое полирование позволяет получить поверхности весьма малой шероховатости.

Важное отличие от механического полирования - отсутствие каких-либо изменений в структуре обрабатываемого материала.

Область травления лежит при более низких напряжениях или потенциалах, чем область полирования. После окончания процесса полирования напряжение понижается, при этом может происходить травление границ зерен или поверхности зерен.

Все электрополировальные приборы имеют в своей основе электрополировальную ячейку с жидким электролитом и полируемым образцом в качестве анода. Ток электролиза создается регулируемым источником тока с приборами для измерения напряжения и тока. Для выравнивания концентрации электролит, как правило, перемешивается, сосуд охлаждается или подогревается для поддержания определенной температуры. В табл. 11.2 приведены условия электролитического полирования и травления различных металлов и сплавов.

Таблица 11.2. Условия электролитической полировки и травления различных металлов и сплавов

Полируемый материал	Состав электролита	Плотность тока, А/см ³	Напряжение, В	Температура, С	Время, мин	Материал анода
Медные сплавы. Латунь	Ортофосфорная кислота (ρ=1,04)	0,3-0,6	30	15-20	2-8	Медь
Алюминиевые сплавы	200 мл хлорной кислоты (ρ=1,04), 1000 мл этилового спирта	0,3	20	35	2	Графит или алюминий
Все стали, кроме малоуглеродистых	<i>Реактив Жаке:</i> 50 мл хлорной кислоты (70%), 800 этилового спирта с 3% эфира, 146 мл воды	0,02-0,06	70	20-22	0,5	Свинец

Важным достоинством электролитического полирования является быстрота получения зеркальной поверхности и отсутствие каких-либо искажений в поверхностном слое, характерных для механического полирования (например, наклеп).

Полирование считается законченным, если на полированной поверхности под микроскопом не обнаруживаются риски, царапины и др. дефекты. После полирования образец промывают водой, затем спиртом и просушивают фильтровальной бумагой.

Травление меди и сплавов на ее основе. Наиболее часто используемый реактив для химического травления меди является солянокислый раствор хлорного железа, получаемый путем смешения 5 г хлорного железа, 30 мл соляной кислоты (плотность 1,19 г/см³) и 100 мл воды.

Реактив относительно безопасен и пригоден для длительного хранения. Травление проводится при комнатной температуре. В зависимости от способа, травление может оказывать различное действие. Травление погружением применяют для выявления поверхности зерен, рассматриваемых затем при малых увеличениях. При больших увеличениях поверхности зерен выглядят слишком шероховатыми. В случае травления протиранием выявляются преимущественно границы зерен. Ориентировочное время травления при протирании составляет от 1 до 30 с, при погружении - от 30 с до 2 мин. Данный состав интенсивно растворяет оксид меди (I), окрашивая ее в черный цвет, с сульфидами и фосфидами не взаимодействует.

Следует иметь в виду, что качество выявления зерен зависит не только от состава реактива и качества полировки, но и от взаимной ориентации зерен. Чем больше разориентация зерен, тем значительней разница в их окраске и тем лучше травятся границы между ними; и наоборот, чем меньше разориентация зерен, тем менее заметна разница в окраске, тем хуже выявляются границы зерен.

Наиболее трудно выявляются крупнозернистые литые структуры без признаков дендритного строения. Легче всего выявляются рекристаллизованные зерна и расположенные в них двойники отжига. Оба реактива наряду со структурой меди хорошо выявляют общую структуру латуни (сплавы меди с цинком).

Рекомендации по получению качественного шлифа. Для получения качественной травленной поверхности проводится предварительная обработка образца этиловым спиртом.

Рекомендуется предварительная обработка шлифа в спирте (если не используется спиртовой травитель), что способствует равномерному взаимодействию реактива с поверхностью шлифа.

Когда шлиф травится не сразу после полировки и между окончательной полировкой и травлением имеется значительный промежуток времени (например, шлиф приготовлен в конце рабочего дня, а травление проводится утром следующего дня), на поверхности шлифа образуется окисная пленка. В результате этого действие реактива на металл может быть затруднено. Поэтому перед травлением для удаления окисной пленки с целью активизации поверхности желательно провести кратковременное повторное полирование (окончательное).

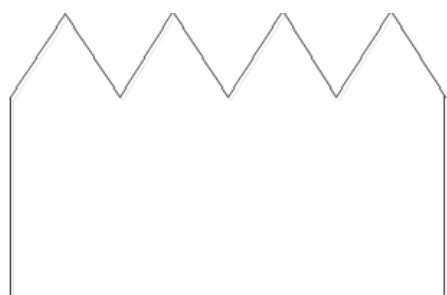
Продолжительность травления при использовании одного и того же реактива зависит от химического состава и структурного состояния металлографического шлифа, от увеличения, при котором будет проводиться изучение и фотографирование его структуры. Для изучения и фотографирования структур при малых увеличениях требуется более длительное травление, чем для изучения и фотографирования структур при больших увеличениях. Приводимые в справочной литературе данные о времени травления теми или иными реактивами тех или иных материалов являются ориентировочными, поэтому в каждом конкретном случае время травления подбирается индивидуально, экспериментальным путем.

На практике это делается следующим образом: проводится первое кратковременное травление, после чего поверхность шлифа просматривается на металлографическом микроскопе для оценки произошедших на ней изменений. Если требуемый результат не получен, шлиф вновь подвергается кратковременному травлению и опять просматривается на микроскопе и т.д., до тех пор, пока не будет получен рисунок структуры требуемого качества. Время первого травления не должно превышать указанного в справочной литературе минимального времени, травления конкретным реактивом конкретного металла или сплава. Если таких данных нет, то продолжительность первого травления не должна превышать нескольких секунд. Контроль времени при травлении погружением лучше всего проводить с помощью секундомера. При травлении протиранием его продолжительность удобнее всего оценивать по количеству произведенных протираний. Длительность одного протирания, как правило, порядка одной секунды.

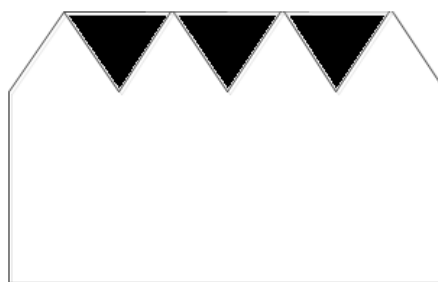
В ряде случаев, для повышения четкости и контрастности отдельных элементов изображения структуры и для удаления нежелательных элементов изображения, после травления можно проводить кратковременное полирование шлифа. Полировать при этом следует весьма осторожно, постоянно контролируя изменение рисунка структуры с помощью микроскопа. Полирование прекращается, как только будет получен рисунок структуры требуемого качества.

После травления для удаления остатков травителя поверхность шлифа необходимо сразу же тщательно промыть под струей холодной (иногда теплой или горячей) проточной воды. Нельзя допускать самопроизвольного высыхания остатков травителя, иначе на поверхности шлифа образуются пятна («пятна травления»). После промывки необходимо сразу же удалить остатки воды с поверхности (высушить шлиф), также не допуская самопроизвольного высыхания. Если этого не сделать, то на шлифе образуются «водяные пятна».

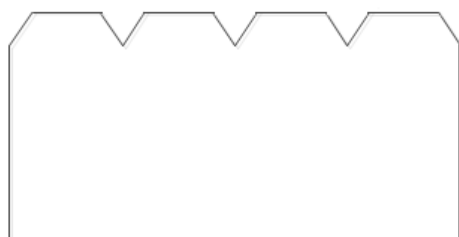
В случае, если шлиф не требует длительного хранения, то для удаления остатков воды его просто промокают фильтровальной бумагой. Делается это до тех пор, пока на фильтровальной бумаге перестанут оставаться пятна влаги. Ни в коем случае нельзя тереть шлиф фильтровальной бумагой, так как это может привести к образованию рисок (царапин). Кроме того, наряду со структурно измененным слоем на поверхности шлифа могут иметься достаточно грубые риски, которые не видны из-за того, что заполнены металлом, снятым при механической обработке (рис. 11.14). В процессе травления этот металл растворяется и риски вновь становятся видимыми.



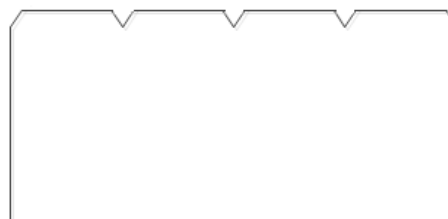
а) после шлифования



б) после финальной полировки



в) после травления



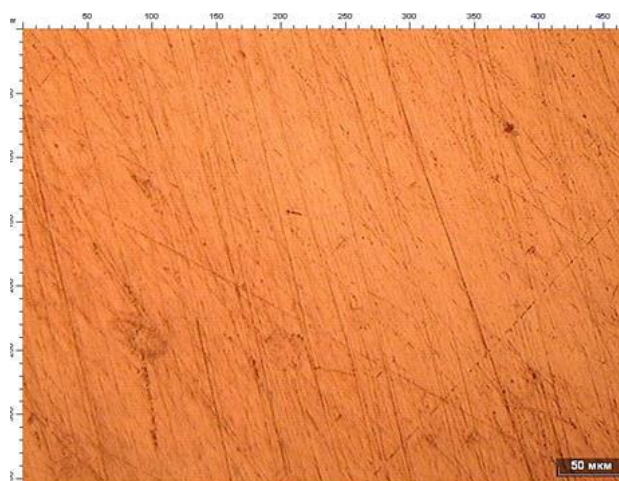
г) после чередования травления и полирования

Рис. 11.14. Поверхность микрошлифа в процессе пробоподготовки (вид в профиль)

Неудовлетворительные результаты травления, вызванные указанными выше причинами, можно устранить повторной полировкой и последующим травлением. Рекомендуется для качественного выявления структуры полировать и травить шлиф несколько раз, чередуя эти операции (рис. 11.15).



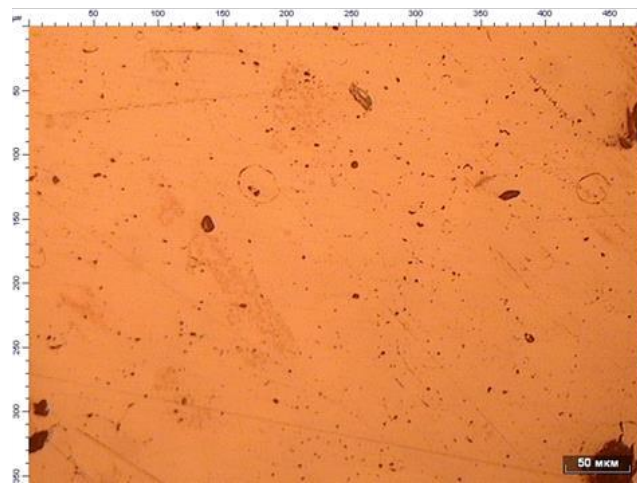
а) после шлифования



б) после полировки суспензией 6 мкм



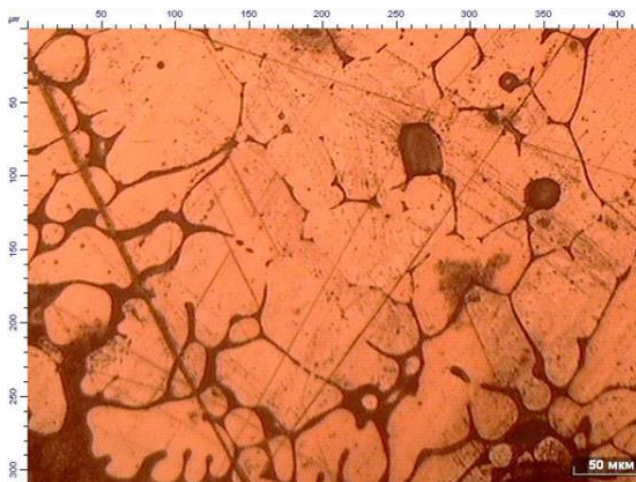
в) после финальной полировки
суспензией 0,05 мкм



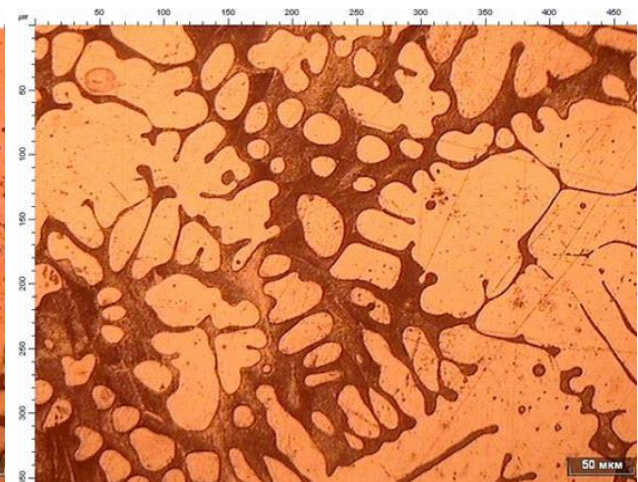
г) после чередования травления
и полировки суспензией 0,05 мкм

Рис. 11.15. Поверхность микрошлифа в процессе пробоподготовки

На рис. 11.16 приведены примеры подготовки некачественного шлифа и нормально подготовленного шлифа. Качественно подготовленный шлиф отвечает ряду условий.



а) некачественный шлиф



б) качественный шлиф

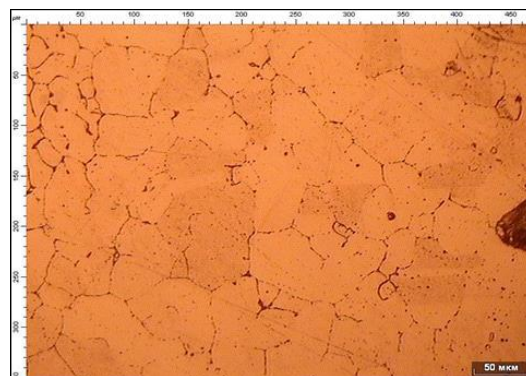
Рис. 11.16. Качество шлифа после пробоподготовки и травления

На шлифе не должны присутствовать дефекты травления – пятна. Шлиф должен быть нормально протравлен – хорошо видны границы зерен, отдельные фазы (рис. 11.17). Не должны присутствовать дефекты пробоподготовки – глубокие царапины, желательное отсутствие мелких царапин, при этом допускаются

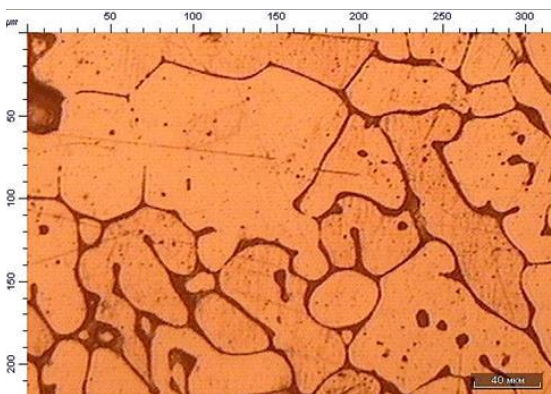
небольшие риски, не влияющие на общую картину восприятия и анализа микро-структуры. Кроме того, поверхность шлифа должна быть достаточно плоской, чтобы его можно было рассматривать при больших участках.



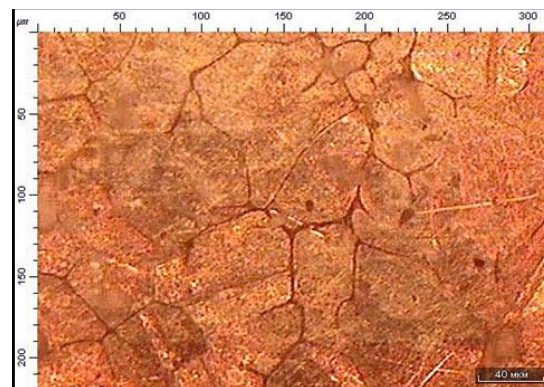
а) нетравленный шлиф



б) недотравленный шлиф



в) нормально протравленный шлиф



г) перетравленный шлиф

Рис. 11.17. Качество травления

Электрохимическое полирование при обеспечении достаточного съема металла позволяет полностью избавиться от скрытых дефектов механической обработки.

Ошибки в результатах металлографического исследования чаще всего вызваны следующими причинами: неполным удалением деформированного приповерхностного слоя; изменением структуры из-за перегрева образца при механической обработке (особенно при вырезке шлифа); плохой очисткой шлифа от загрязнений перед травлением; неполной сушкой шлифа после травления.

11.3. Исследование микроструктуры на металлографическом микроскопе

Микроструктуру подготовленных металлографических шлифов исследуют с помощью оптических микроскопов. Основы оптической микроскопии будут рассмотрены ниже.

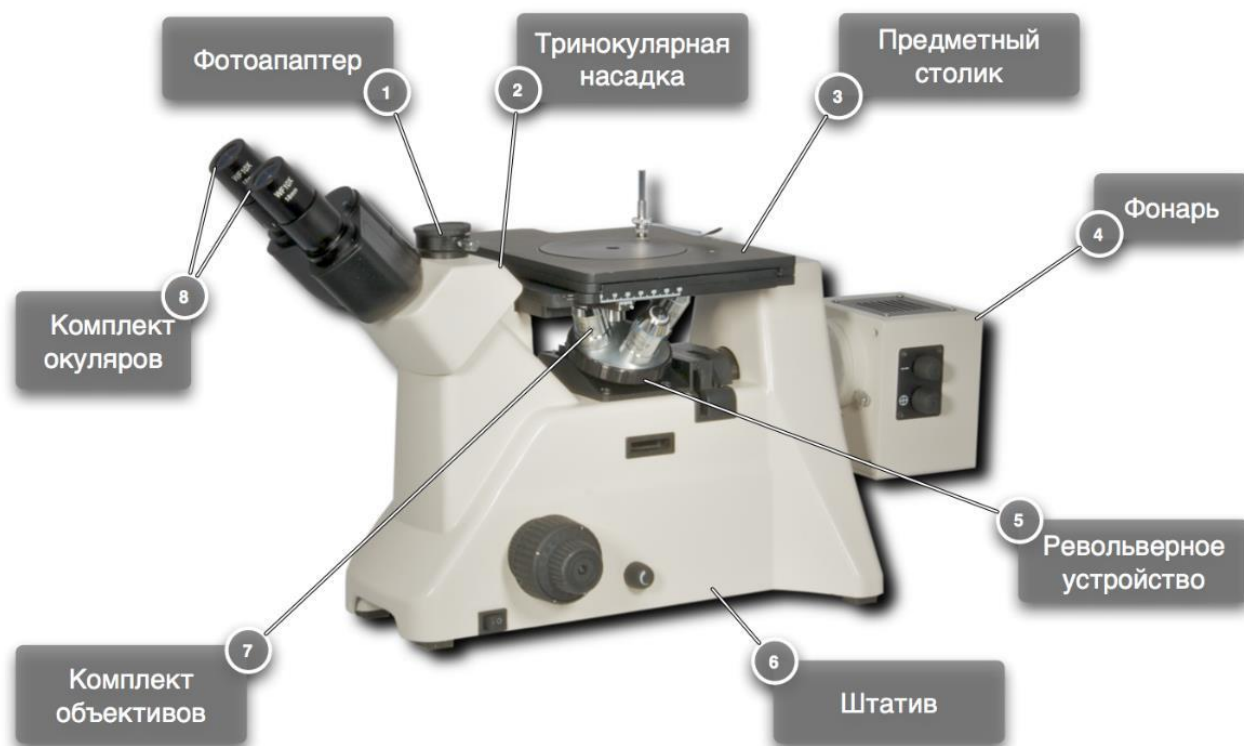


Рис. 11.18. Общее устройство металлографического микроскопа

Металлографические микроскопы отличаются от биологических, главным образом, методом освещения образца. Это обусловлено тем, что шлифы непрозрачны для световых лучей, и поэтому их исследование проводят не в проходящем, а в отраженном свете.

На рис. 11.18 показано общее устройство металлографических микроскопов.

Металлографические микроскопы для исследования в отраженном свете часто изготавливают в перевернутом варианте: плоскость шлифа, лежащая на предметном столике, освещена снизу.

Подготовленный соответствующим образом шлиф помещается на предметный столик, т.е. перпендикулярно оптической оси микроскопа. Он освещается проходящим через объектив, почти параллельным оптической оси микроскопа пучком света, который формируется конденсором и полупрозрачным зеркалом.

Свет отражается от поверхности шлифа и попадает в объектив. При этом отражающие элементы, расположенные под углом к оптической оси микроскопа, пошлют световые лучи вне объектива.

В связи с этим на конечном изображении образца, создаваемом окуляром, все отражающие свет элементы, располагающиеся нормально к оптической оси микроскопа, будут светлыми, а все наклоненные - темными. Благодаря этому выявляются различные структурные составляющие шлифов, как, например, границы зерен, которые при подготовке образца вытравливаются в канавки с наклоненными к поверхности шлифа боковыми сторонами (рис. 11.19, 11.20).

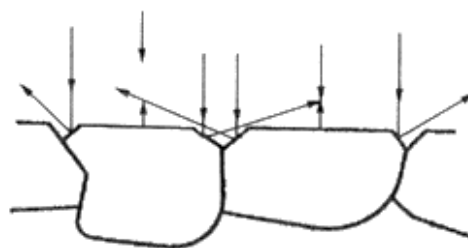
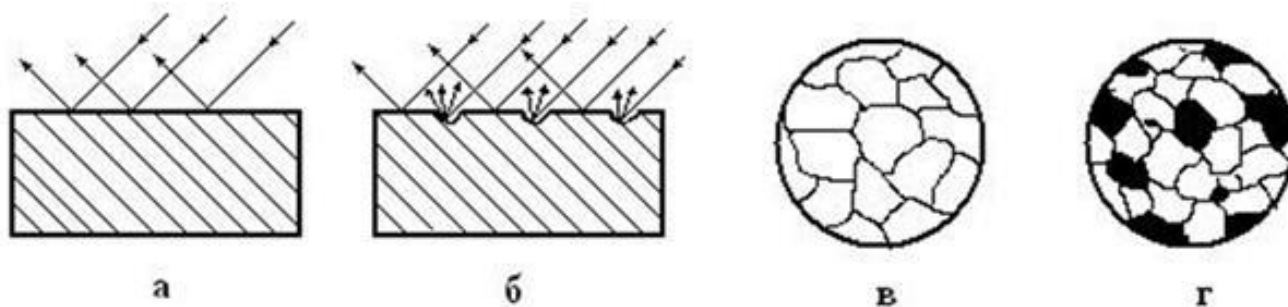


Рис. 11.19. Схема, поясняющая видимость границ зерен протравленного шлифа металла



- а - отражение лучей от полированной поверхности;
- б - отражение лучей от травленной поверхности;
- в - вид в микроскопе травленной поверхности однофазного шлифа;
- г - вид в микроскопе травленной поверхности двухфазного шлифа

Рис. 11.20. Формирование изображения структуры шлифа в металлографическом микроскопе

Компьютерный анализатор изображения. Анализатор изображений (АИ) представляет собой программно-аппаратный комплекс, предназначенный для получения, преобразования, количественной обработки изображений и хранения полученной информации.

При наблюдении в микроскоп исследователь в поле зрения видит только ту часть объекта, размер которой ограничивается размером полевой диафрагмы окуляра. Следует отметить, что в анализаторах изображений окуляры служат только для наблюдения объекта глазом и исключаются из оптической системы,

формирующей изображение на матрице камеры, т. к. она монтируется на микроскоп через специальный адаптер. В этом случае размер поля наблюдения определяется оптикой адаптера.

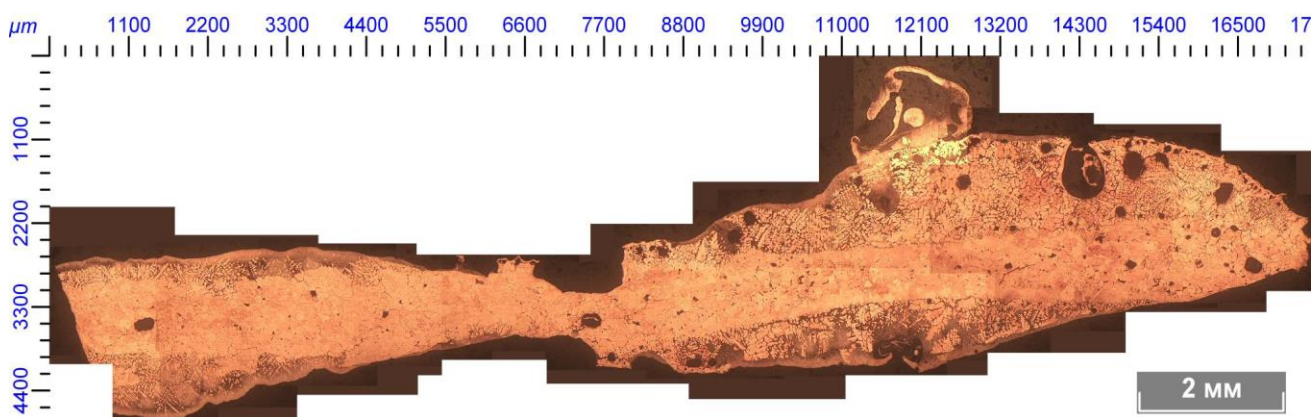
«Связанные» объекты формируют структуры, в которых важно не только наличие и количество разных элементов, но и их топология, то есть расположение друг относительно друга, их последовательное изменение в пределах препарата. Часто отдельный элемент прослеживается в нескольких полях наблюдения, так как нет возможности подобрать увеличение, при котором этот элемент полностью помещается в анализируемое поле, и при этом были бы хорошо разрешимы его внутренние детали. При анализе подобных объектов способ выбора отдельных, не связанных между собой полей наблюдения не подходит, так как в этом случае невозможно оценить интересные элементы, как единое целое.

Компьютерный анализатор изображения дает возможность решить эту задачу путем «сшивки» ряда последовательно снятых полей наблюдения в одно изображение высокого разрешения. Рассмотрим это на примере панорамного снимка микроструктуры оплавления медного проводника.

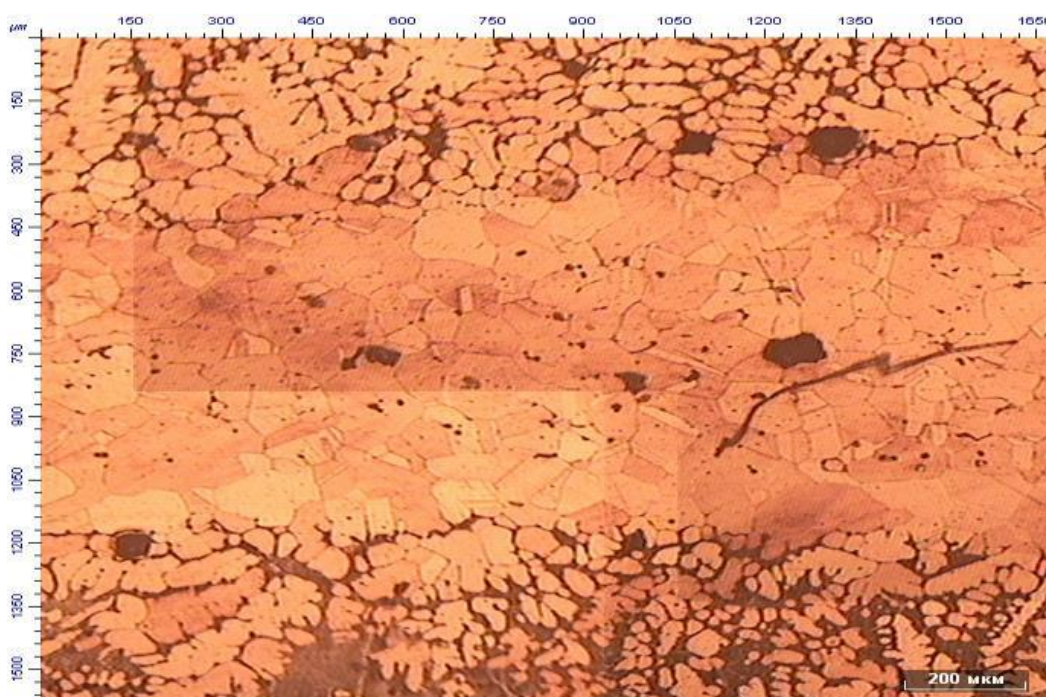
Оптимальной для решения поставленной задачи является съемка с использованием объектива 40х. При этом увеличении изображение имеет высокое разрешение, но в одно поле наблюдения входит небольшая часть объекта. Для того чтобы охватить площадь, соответствующую исследуемой области целиком, в данном случае нужно было снять 6 кадров с перекрытием по схеме: 2 ряда по 3 изображения в каждом (рис. 11.21). После ввода нужного количества полей наблюдения программа анализа изображений автоматически находит участки кадров и соединяет («сшивает») отдельные изображения. В результате формируется одно большое изображение высокого разрешения.

Как известно, объективы имеют разную глубину резкости. Глубина резкости (или область резкого видения) связана с тем, что объектив имеет некую оптическую точку, называемую фокусом, с которой начинают действовать законы физической оптики, связанные с геометрическим построением изображения. С физической точки зрения, это некое пространство, имеющее определенную толщину, связанную с параметрами объектива. Причем как в плоскости предмета, так и в плоскости изображения имеется аналогичное пространство. Каждой точке (плоскости), расположенной в фокусном пространстве предмета, соответствует эквивалентная точка (плоскость) в пространстве изображений, что и обеспечивает резкость изображения объекта. Величина области резкого видения в плоскости предмета определяется основным параметром объектива - числовой апертурой, а в плоскости изображения определяется еще и его увеличением.

С возрастанием числовой апертуры объектива глубина резкости в плоскости предмета уменьшается. С учетом разного типа объектов можно говорить как о толщине, так и о глубине объекта относительно фокуса объектива.



а) панорамный снимок



б) единичное поле зрения

Рис. 11.21. Панорамный снимок микроструктуры оплавления медного проводника, полученный путем сшивки множества полей зрения, и единичное поле зрения

Анализаторы изображений имеют и в своем составе специальную функцию, позволяющую получить изображение со значительно большей областью резкого видения, чем это позволяет сделать система «объект - окуляр». Для этого путем последовательной перефокусировки снимается серия изображений, на каждом из которых в фокусе находится только часть поля наблюдения. Затем программа автоматически формирует на экране монитора результирующее изображение, на котором все элементы видны резко.

Особенно большое значение имеет использование этой функции при необходимости проведения измерений на объектах большой толщины.

На рис. 11.22 приведен пример использования функции AI «расширенный фокус»: зафиксирована поверхность медного проводника в зоне искрения при БПС.

Для выполнения работы запускаем программу ImageExpert Sample 2.

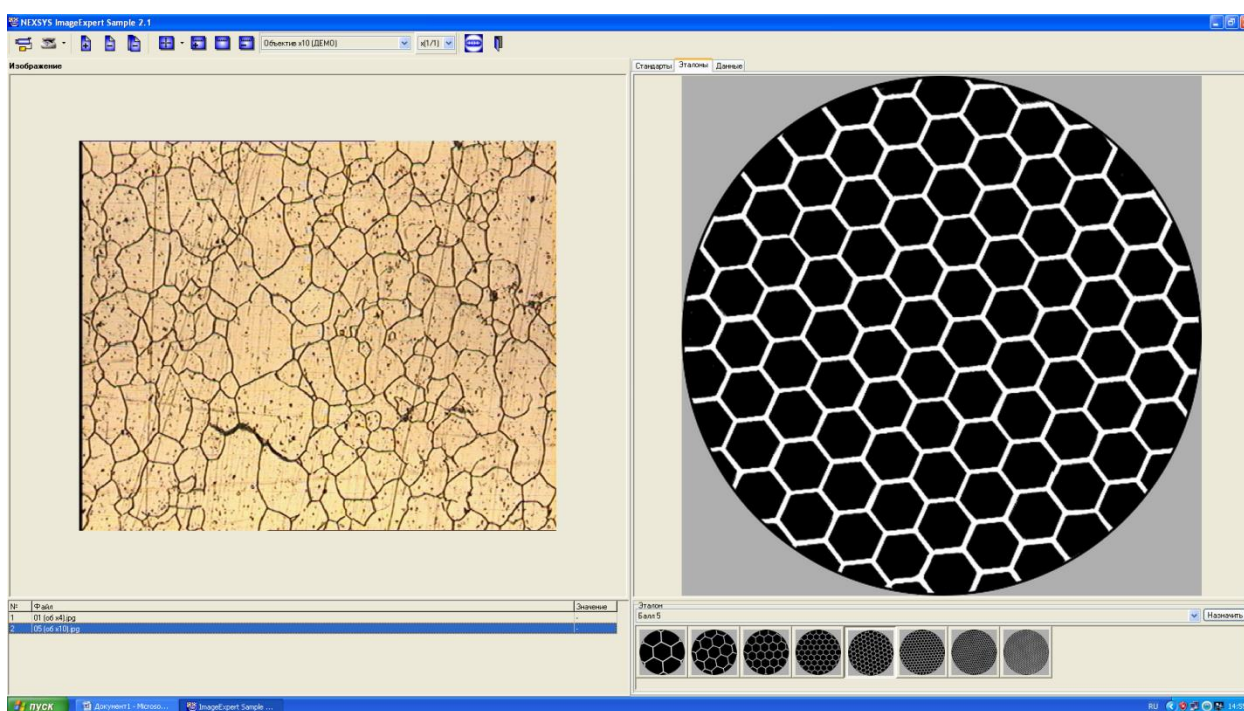
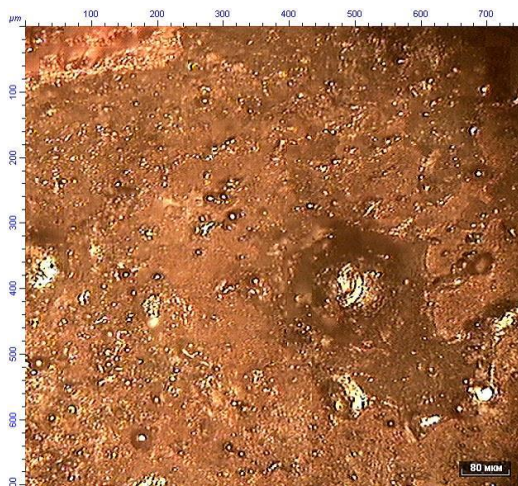


Рис. 11.22. Пример использования функции AI «расширенный фокус»: зафиксирована поверхность медного проводника в зоне искрения при БПС

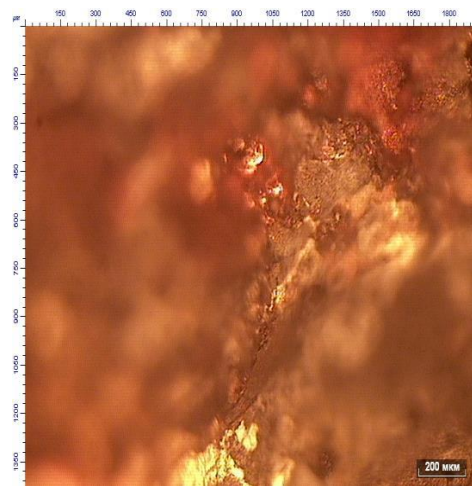
Количественный металлографический анализ. Количественная металлография – это металлография, занимающаяся изучением количественных характеристик микроструктуры. Основные операции металлографии – подсчет, измерение и классификация элементов структуры, находящихся в поле зрения. Результатом операций количественной металлографии могут быть, в частности, параметры зерна или объемные доли различных фаз структуре металла или сплава.

Для определения величины зерен, среди прочих, применяется метод визуального сравнения со стандартной шкалой по ГОСТ 21073.0-75 «Металлы цветные. Определение величины зерна. Общие требования» и ГОСТ 5639-82 «Стали и сплавы. Методы выявления и определения величины зерна». Определение размера зерна проводится под микроскопом при увеличении 100 крат, путем сравнения размеров наблюдаемых зерен со стандартной шкалой (рис. 11.24). По номеру зерна можно определить его средний диаметр (табл. 11.3).

В соответствии с вышесказанным, по размеру зерна можно оценить температуру нагрева медного проводника после пожара. Чем выше температура нагрева, тем крупнее размер зерна. Это дает криминалистически значимую информацию при анализе оплавлений токоведущих жил, определению их природы и условий образования, а также сохранности признаков при отжиге в ходе пожара.



а) снимок с использованием функции «расширенный фокус»



б) Снимок без использования функции «расширенный фокус»

Рис. 11.23 Пример использования функции АИ «расширенный фокус»: зафиксирована поверхность медного проводника в зоне искрения при БПС

Процедура определения размера (балла) зерна выполняется в соответствии с ГОСТ 21073.0-75. Оценка температурного воздействия на медный проводник осуществляется путем сравнения с микроструктурами, приведенными в специальной технической литературе.

Таблица 11.3. Характеристика оценки зерна в зависимости от его номера по ГОСТ 21073.0-75

Номер зерна (баллы)	Средний диаметр зерна, мкм
0	352
1	250
2	177
3	125
4	88
5	60
6	41
7	31
8	22
9	15
10	12
11	7,9
12	5,6
13	3,9
14	2,7

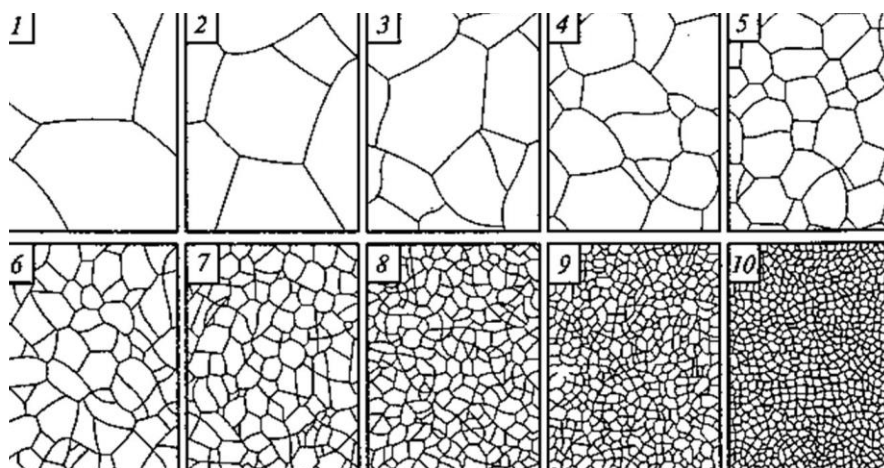


Рис. 11.24. Стандартная шкала для определения размера зерна
(в левом верхнем углу указан балл зерна)

Металлографический анализ. Признаки, характерные для воздействия сверхтока кратностью более $3\div 4$:

Поверхностное оплавление – оплавление проводника, располагающееся по его поверхности, не на конечном участке, и вытянутое вдоль его оси (рис. 11.25). Как правило, подобные оплавления протяженны. Их наблюдение при металлографическом исследовании зависит от того, какая площадь оплавленной зоны попала в поле зрения при пробоподготовке образца.

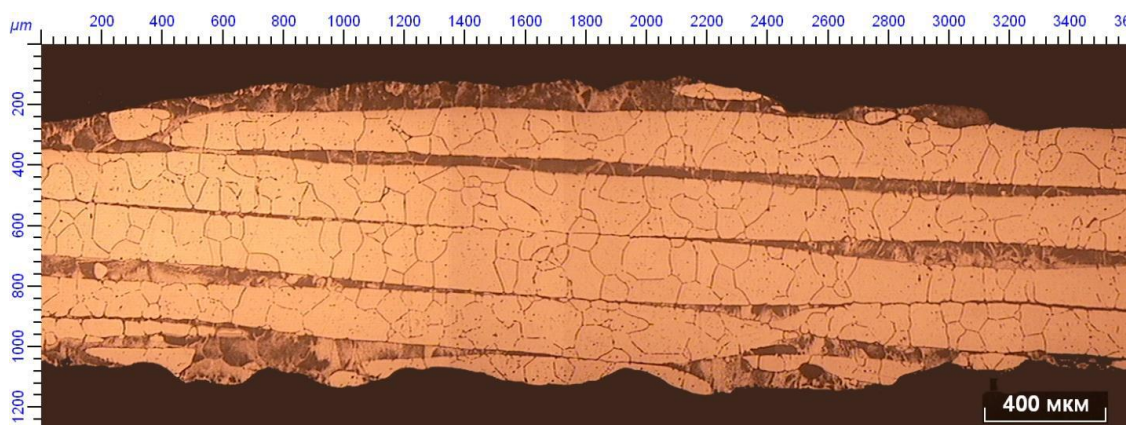


Рис. 11.25. Межпроводочное оплавление многопроводочного проводника при перегрузке более 4 крат

Межпроводочное оплавление – это совместное расплавление контактирующих проволок многопроводочного проводника при протекании по нему сверхтока.

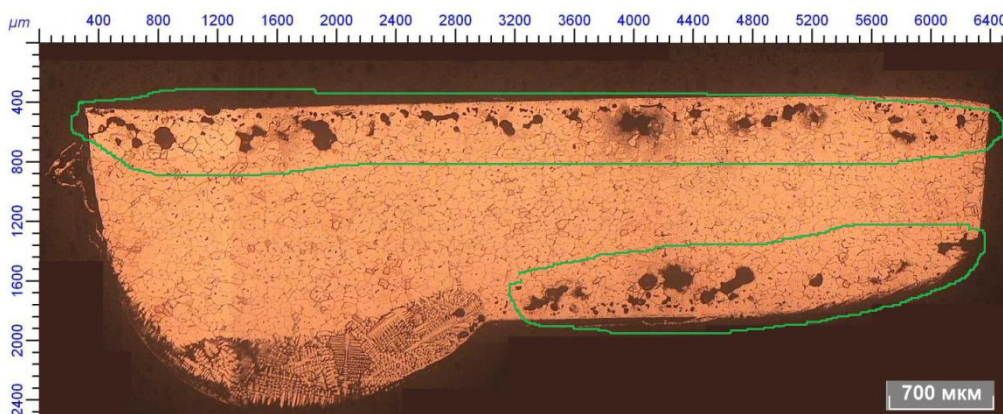
При протекании перегрузки кратностью более $3\div 4$ в многопроводочном проводнике возможно расплавление отдельных участков проволок (рис. 11.25). Участки расплавления при этом резко отличаются по структуре от нерасплавлен-

ных проволок, в связи с окислением меди и, как следствие, образованием доэвтектической ($\text{Cu}+\varepsilon(\text{Cu}+\text{Cu}_2\text{O})$), эвтектической ($\varepsilon(\text{Cu}+\text{Cu}_2\text{O})$) или, реже, заэвтектической структуры ($\text{Cu}_2\text{O}+\varepsilon(\text{Cu}+\text{Cu}_2\text{O})$). Микроструктура нерасплавленных проволок, как правило, состоит из крупных зерен меди с двойниками отжига внутри, образовавшихся в результате нагрева при протекании тока перегрузки по проводнику, либо при дополнительном отжиге в ходе пожара.

Пористость - протекание тока, превышающего номинальное значение в четыре и более раз, по медному проводнику может вызвать в нем образование пор различного размера.

Наличие поры крупного размера (макропоры) в центральной части оплавления является признаком формирования оплавления в результате протекания по проводнику тока перегрузки. Подобного рода макропоры также образуются внутри вздутий. Внутри нерасплавленной части проводника могут образовываться вытянутые макропоры. Протекания тока перегрузки в медном проводнике может вызвать оплавление межзеренных границ, концентрирующихся в приповерхностном слое провода. В результате оплавления границ зерен появляются несплошности в материале проводника, которые, в отличие от пор, обладающих сферической или овальной формой без острых углов, имеют произвольную форму с острыми углами. Оплавление межзеренных границ может вызвать также фрагментацию медного проводника, т.е. разделение его на части (рис. 11.26).

Граница между нерасплавленной частью проводника и оплавлением при протекании сверхтока более четырех крат вытянута вдоль оси проводника (рис. 11.27) или размытая (отсутствует).



а) Приповерхностный слой, в котором наблюдаются оплавления границ зерен (темные участки, отмеченные пунктиром). Панорамный снимок

Рис. 11.26. Оплавление границ зерен в приповерхностном слое нерасплавленной части медного проводника при протекании перегрузки, кратностью более четырех

Наличие четкой границы между жилой и ее оплавлением обусловлено различной природой их формирования: пластической деформацией и плавлением. Микроструктура деформированного и отожженного металла на участке жилы,

где имеются крупные равноосные зерна меди с двойниками отжига и отдельными частицами Cu_2O , а в зоне оплавления – литой металл с доэвтектической микроструктурой и дендритными зернами меди, по границам которых сосредоточена эвтектика ($\text{Cu}+\text{C}_2\text{O}$), создают видимый переход между этими зонами.

В результате КЗ по причине локального воздействия возникающей при этом процессе электрической дуги, как правило, образуется четко выраженная граница между нерасплавленной частью проводника и оплавлением, которая может наблюдаться при металлографическом исследовании. При переходе через эту границу вид микроструктуры резко меняется: в оплавленной зоне формируется структура быстрой кристаллизации – вытянутые в преимущественном направлении (вдоль оси проводника) зерна меди (рис. 11.27); в нерасплавленной части проводника – зерна меди с двойниками отжига внутри. При этом, размер зерен, зависящий от последующего температурного воздействия пожара, увеличивается.



- а) Прямая граница между оплавлением и проводником и вытянутые зерна в зоне оплавления. Имеется множество пор

Рис. 11.27. Граница между нерасплавленной частью проводника и оплавлением

Форма зерна и содержание кислорода в оплавленных зонах. Содержание кислорода в оплавлении медного проводника, образовавшегося в результате воздействия сверхтока, зависит не только от условий окружающей среды, но и от времени, в течение которого медь находилась в расплавленном состоянии. На это, в свою очередь, оказывает влияние кратность тока перегрузки – чем она выше, тем быстрее происходит разделение (разрыв) проводника на части и, соответственно, меньше времени медь находится в жидком состоянии.

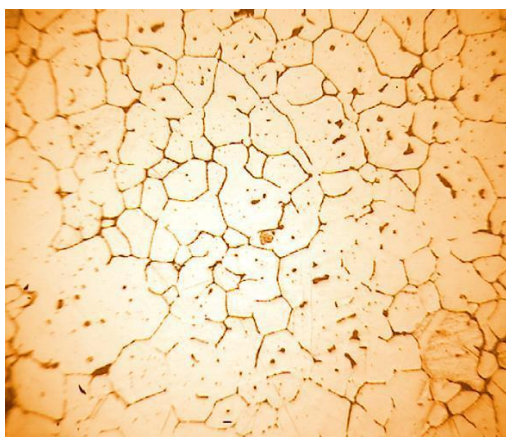
При перегрузках менее $8\div 9$ крат содержание кислорода в зоне оплавления, а также на других оплавленных участках медного проводника (межпроводочные и поверхностные оплавления, вздутия и т.д.), может варьироваться от 0,10 до 0,39 % и более. При кратностях перегрузки более $8\div 9$ концентрация кислорода в большей части объема оплавления остается на исходном уровне - 0,05 %. Оценка

количества кислорода может проводиться путем сравнения с микроструктурами, приведенными в настоящих методических рекомендациях, а также с использованием данных, приведенных в технической литературе.

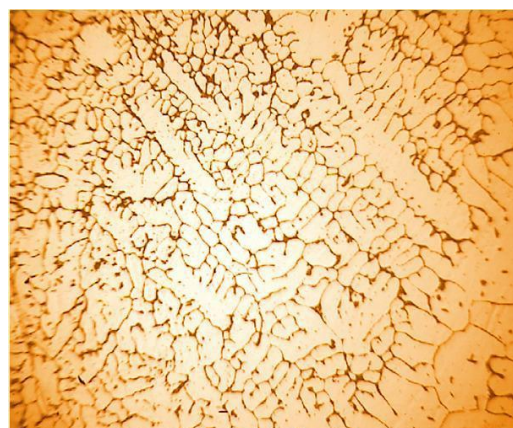
Форма зерна в оплавленных зонах при токовой перегрузке кратностью более $3 \div 4$ может быть дендритной, вытянутой (столбчатой), равноосной.

Содержание кислорода и форма зерна могут значительно отличаться в пределах оплавления. Например, на рис. 11.28 показано оплавление, основной объем которого состоит из равноосных зерен при концентрации кислорода 0,05 %. Однако, в оплавлении имеется приповерхностный слой толщиной порядка 0,1 мм, структура которого состоит из дендритных зерен при содержании кислорода 0,20 %. В общем случае, толщина этого слоя зависит от многих факторов и может достигать значительной величины по сравнению с размерами оплавления.

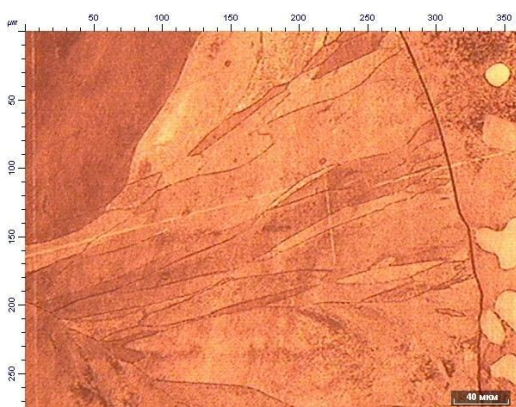
Для оплавлений, образовавшихся в результате внешнего теплового воздействия пожара, характерна равномерность структуры по всей площади шлифа в виде крупных равноосных зерен и, соответственно, отсутствия видимой границы между оплавлением и проводником при содержании кислорода 0,05 % (рис. 11.28, 11.29).



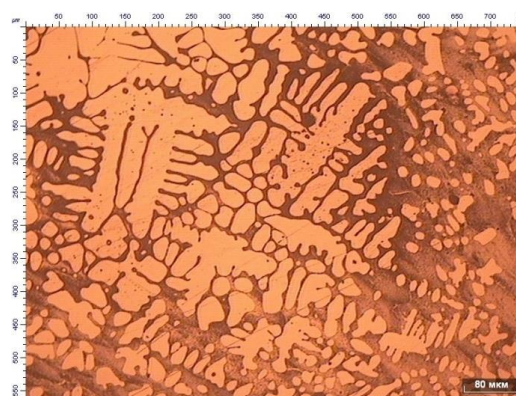
а) Равноосная форма зерна.
Содержание кислорода – 0,05 %



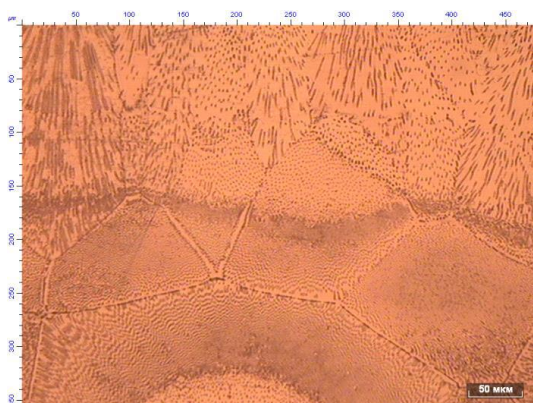
б) Дендритная форма зерна.
Содержание кислорода – 0,05 %



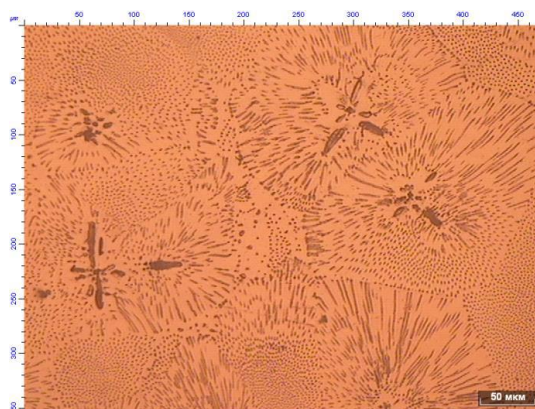
в) Вытянутая форма зерна.
Содержание кислорода – 0,05 %



г) Дендритная форма зерна.
Содержание кислорода – от 0,05 до 0,39 %



д) Равноосная форма зерна.
Содержание кислорода – 0,39 %



е) равноосная форма зерна.
Содержание кислорода – более 0,39 %

Рис. 11.28. Различная форма зерна, которая может наблюдаться в оплавленных зонах, образовавшихся при протекании тока перегрузки более 4 крат

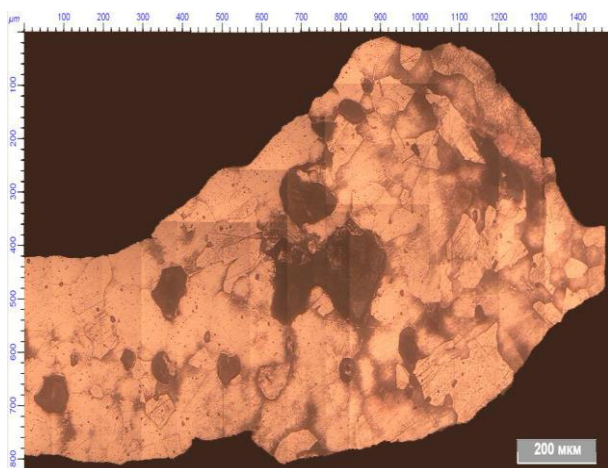


Рис. 11.29. Характерная для внешнего теплового воздействия равномерность структуры. Зерна меди равноосные на всех участках, граница перехода от оплавления к проводнику не наблюдается, содержание кислорода – 0,05 %

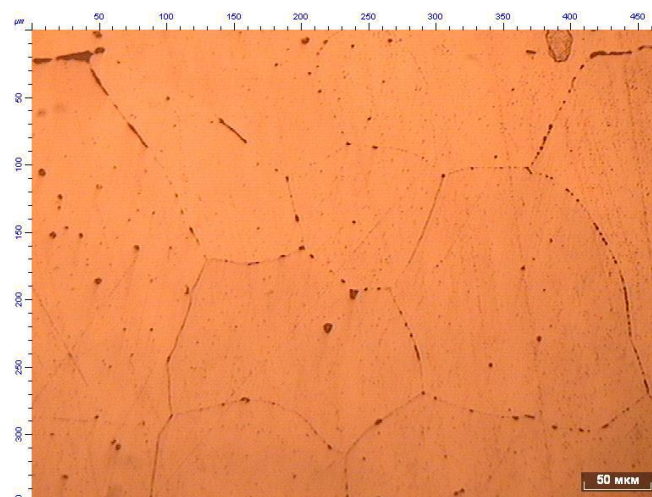


Рис. 11.30 Крупные равноосные зерна в оплавление медного проводника, образовавшегося в результате теплового воздействия пожара.
Содержание кислорода – 0,05 %

Признак	ПКЗ	ВКЗ
Окалина между сталью и медью	—	±
Концентрация кислорода в меди более 0,05 %	±	—
Вытянутая, столбчатая или дендритная форма зерна меди	±	—
Равноосная форма зерна меди	±	+
Видманштеттова структура стали	±	—
Дендритная форма зерна стали	±	—

11.4. Оформление отчета, получение выводов о результатах исследования

Отчет о работе составляется по форме приложения 10. В отчете необходимо отразить следующую информацию:

- увеличение, при котором проводилось наблюдение микроструктуры;
- форма зерен (вытянутые, дендритное строение, равноосные, границы зерен не выявлены);
- присутствие (отсутствие) эвтектики Cu-Cu₂O (в случае ее присутствия приблизительно определить ее процентное содержание, т.е. какую площадь она занимает на плоскости микрошлифа, вычислить массовую долю кислорода (%);
- присутствие (отсутствие) газовых раковин и пор.

На основании полученной информации сделать выводы о первичности (вторичности) КЗ, либо о том, что установить ПКЗ (ВКЗ) не представляется возможным (НПВ). Вывод НПВ делается в том случае, если в плоскости микрошлифа присутствуют признаки, характерные как для ПКЗ, так и для ВКЗ, либо не полностью выполнено одно из условий, характерное для ПКЗ (ВКЗ). Например, доэвтектическое строение сплава в отсутствие газовых пор и раковин. Присутствие газовых пор и раковин по поверхности шлифа однозначно определяет собой ВКЗ при любом строении оплавления.

Перечень вопросов для самостоятельной подготовки и контроля знаний по итогам выполнения лабораторной работы № 11

1. Что такое металлографический анализ как анализ структурообразования металлов и сплавов в целях установления момента короткого замыкания?
2. Как осуществляется пробоподготовка для металлографического анализа?
3. Как получают шлифы оплавления?
4. На каких основаниях формулируют выводы по результатам исследования шлифа оплавления медного проводника?
5. Какое влияние оказывает состав газовой среды на структуру места оплавления?
6. Какое влияние на структуру места оплавления оказывают температурные условия, в которых произошла кристаллизация?
7. Опишите микроструктуру оплавления медного проводника образующаяся в условиях характерных для ВКЗ.
8. Назовите условия получения качественного шлифа.
9. О чем может рассказать форма зерна и содержание кислорода в оплавленных зонах?
10. Назовите признаки первичности и вторичности коротких замыканий в медных проводниках выявляемых с помощью металлографического анализа.

ПРИЛОЖЕНИЯ

Приложение 1

МИНИСТЕРСТВО РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ ПО ДЕЛАМ ГРАЖДАНСКОЙ ОБОРОНЫ, ЧРЕЗВЫЧАЙНЫМ СИТУАЦИЯМ И ЛИКВИДАЦИИ ПОСЛЕДСТВИЙ СТИХИЙНЫХ БЕДСТВИЙ

ФГБОУ ВО Ивановская пожарно-спасательная академия ГПС

Кафедра государственного надзора и экспертиза пожаров
(в составе УНК «Государственный надзор»)

Отчет о лабораторной работе № 1

Работу выполнил _____
(ФИО, № группы)

Название работы

Цель работы

Материалы и оборудование, используемые в работе

Описание образцов исследования

Исследовательская часть:

- пробоподготовка;
- проведение измерений (краткое описание методики исследования и режима проведения анализа образцов на лабораторном оборудовании);
- анализ полученных результатов (полученные данные в виде таблиц).

Результаты анализа

Образец	Определяемое вещество	Концентрации паров над объектом, отн. ед.

Выводы:

МИНИСТЕРСТВО РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ ПО ДЕЛАМ ГРАЖДАНСКОЙ
ОБОРОНЫ, ЧРЕЗВЫЧАЙНЫМ СИТУАЦИЯМ И ЛИКВИДАЦИИ ПОСЛЕДСТВИЙ
СТИХИЙНЫХ БЕДСТВИЙ

ФГБОУ ВО Ивановская пожарно-спасательная академия ГПС

Кафедра государственного надзора и экспертиза пожаров
(в составе УНК «Государственный надзор»)

Отчет о лабораторной работе № 2

Работу выполнил _____
(ФИО, № группы)

Название работы

Цель работы

Материалы и оборудование, используемые в работе

Описание образцов исследования

Исследовательская часть:

- пробоподготовка;
- проведение измерений (краткое описание методики исследования и режима проведения анализа образцов на лабораторном оборудовании);
- анализ полученных результатов (полученные данные в виде таблиц и спектров).

Выводы:

МИНИСТЕРСТВО РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ ПО ДЕЛАМ ГРАЖДАНСКОЙ
ОБОРОНЫ, ЧРЕЗВЫЧАЙНЫМ СИТУАЦИЯМ И ЛИКВИДАЦИИ ПОСЛЕДСТВИЙ
СТИХИЙНЫХ БЕДСТВИЙ

ФГБОУ ВО Ивановская пожарно-спасательная академия ГПС

Кафедра государственного надзора и экспертиза пожаров
(в составе УНК «Государственный надзор»)

Отчет о лабораторной работе № 3

Работу выполнил _____
(ФИО, № группы)

Название работы

Цель работы

Материалы и оборудование, используемые в работе

Описание образцов исследования

Исследовательская часть:

- пробоподготовка;
- проведение измерений (краткое описание методики исследования и режима проведения анализа образцов на лабораторном оборудовании);
- анализ полученных результатов (полученные данные в виде таблиц, ИК-спектров).

Форма таблицы для фиксации параметров исследованных проб

№ пробы	1	2	3	4	5
гидратная форма					
ориентировочная температура, °С					

Выводы:

МИНИСТЕРСТВО РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ ПО ДЕЛАМ ГРАЖДАНСКОЙ
ОБОРОНЫ, ЧРЕЗВЫЧАЙНЫМ СИТУАЦИЯМ И ЛИКВИДАЦИИ ПОСЛЕДСТВИЙ
СТИХИЙНЫХ БЕДСТВИЙ

ФГБОУ ВО Ивановская пожарно-спасательная академия ГПС

Кафедра государственного надзора и экспертиза пожаров
(в составе УНК «Государственный надзор»)

Отчет о лабораторной работе № 4

Работу выполнил _____
(ФИО, № группы)

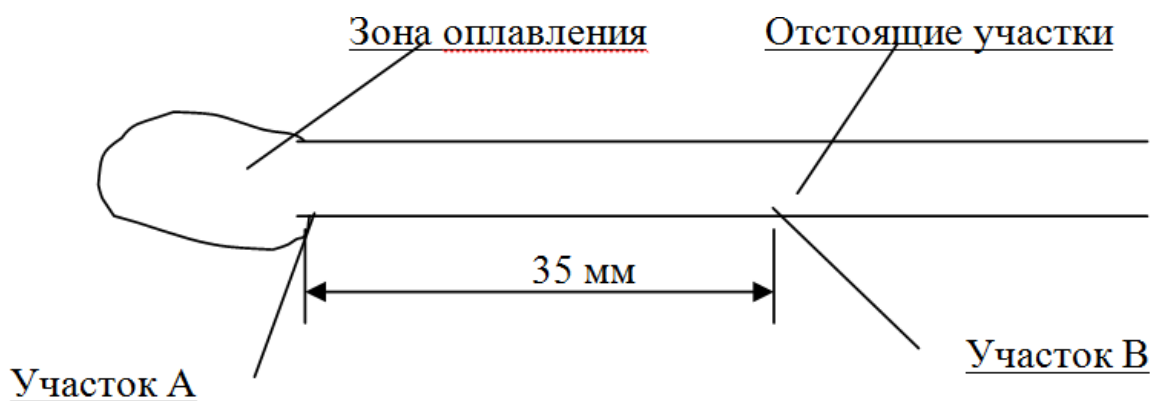
Название работы

Цель работы

Материалы и оборудование, используемые в работе

Описание образцов исследования

Схема отбора образцов для рентгеноструктурного анализа



Условия съемки:

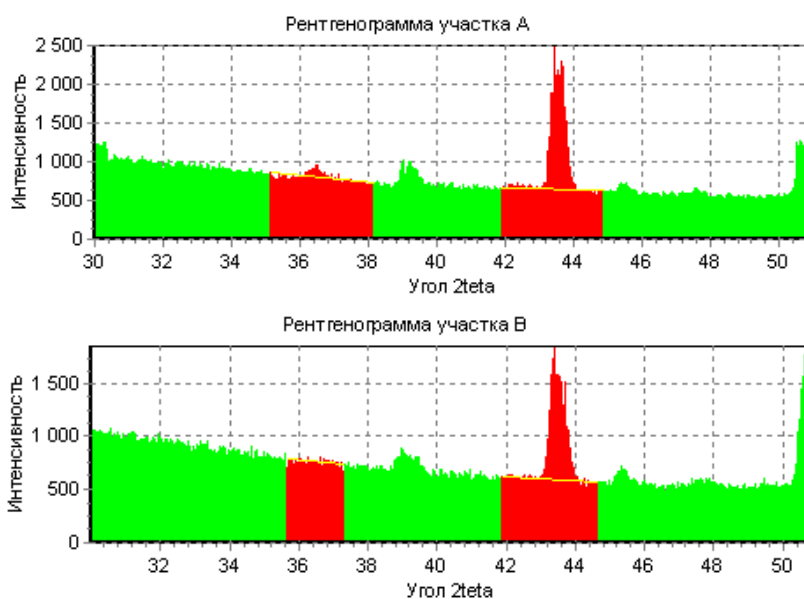
Тип трубки: 0,15-БСВ-33-Си

Бета-фильтр: никелевая фольга 30 мкм

Щель на детекторе: 0,3 мм

Детектор СЕС-06: сцинтилляционный с кристаллом CsI

Программное обеспечение «Радиян» - ЗАО «НТЦ Экспертцентр»



Результаты обработки рентгенограмм

Участок А			Участок В			Отношение ($J_{\text{ACu}_2\text{O}}/J_{\text{ACu}}$) / ($J_{\text{BCu}_2\text{O}}/J_{\text{BCu}}$)
J_{Cu}	$J_{\text{Cu}_2\text{O}}$	$J_{\text{Cu}_2\text{O}} / J_{\text{Cu}}$	J_{Cu}	$J_{\text{Cu}_2\text{O}}$	$J_{\text{Cu}_2\text{O}} / J_{\text{Cu}}$	

Выводы:

Пример описания результатов визуального исследования медных и алюминиевых проводников

На исследование представлен отрезок двужильного электропроводника с пластмассовой изоляцией и многопроволочными жилами. Материал токоведущей жилы - медь. Диаметр проволоки в скрутке - 0.20 мм. Число проволок в жиле - 24. Материал изоляции - ПВХ. По данным справочника «Электрические кабели, провода и шнуры» проводник представляет собой шнур гибкий с ПВХ изоляцией, параллельными жилами без разделительного основания на переменное напряжение 220 В типа ШВП-2 с жилой класса 5 по ГОСТ 22483-77. Длина шнура примерно 300 мм. С одного конца проводника на длину примерно 130 мм изоляция обуглена с наружной поверхности. При вскрытии изоляции обугливания ее по поверхности, прилегающей к токоведущей жиле не обнаружено. На конце проводника, где изоляция обуглена, обнаружено локальное оплавление токоведущей жилы в виде шарообразного наплыва металла. Изменения сечения токоведущей жилы вблизи оплавления не обнаружено. Проволоки в жиле разделяются свободно. На поверхности оплавления наблюдаются вырывы.

Выводы:

1. Оплавление медной жилы образовалось в результате воздействия электрической дуги.
2. Наиболее вероятно, что данное оплавление образовалось в результате разрушения изоляции проводника теплом пожара, т.е. имело место ВКЗ. Для окончательного решения вопроса необходимо проведение металловедческого исследования.

МИНИСТЕРСТВО РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ ПО ДЕЛАМ ГРАЖДАНСКОЙ
ОБОРОНЫ, ЧРЕЗВЫЧАЙНЫМ СИТУАЦИЯМ И ЛИКВИДАЦИИ ПОСЛЕДСТВИЙ
СТИХИЙНЫХ БЕДСТВИЙ

ФГБОУ ВО Ивановская пожарно-спасательная академия ГПС

Кафедра государственного надзора и экспертиза пожаров
(в составе УНК «Государственный надзор»)

Отчет о лабораторной работе № 5

Работу выполнил _____
(ФИО, № группы)

Название работы

Цель работы

Материалы и оборудование, используемые в работе

Описание образцов исследования

Исследовательская часть:

- пробоподготовка;
- проведение измерений (краткое описание методики исследования и режима проведения анализа образцов на лабораторном оборудовании);
- анализ полученных результатов (полученные данные в виде таблиц, результаты вычислений по имеющимся зависимостям).

Результаты измерения относительной индуктивности

№ образца	Относительная индуктивность			Среднее относительной индуктивности

Выводы:

МИНИСТЕРСТВО РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ ПО ДЕЛАМ ГРАЖДАНСКОЙ
ОБОРОНЫ, ЧРЕЗВЫЧАЙНЫМ СИТУАЦИЯМ И ЛИКВИДАЦИИ ПОСЛЕДСТВИЙ
СТИХИЙНЫХ БЕДСТВИЙ

ФГБОУ ВО Ивановская пожарно-спасательная академия ГПС

Кафедра государственного надзора и экспертиза пожаров
(в составе УНК «Государственный надзор»)

Отчет о лабораторной работе № 6

Работу выполнил _____
(ФИО, № группы)

Название работы

Цель работы

Материалы и оборудование, используемые в работе

Описание образцов исследования

Исследовательская часть:

- пробоподготовка;
- проведение измерений (краткое описание методики исследования и режима проведения анализа образцов на лабораторном оборудовании);
- анализ полученных результатов (полученные данные в виде таблиц).

Результаты измерения коэрцитивной силы

№ образца	Коэрцитивная сила, мА			Среднее значение коэрцитивной силы
	1	2	3	

Выводы:

МИНИСТЕРСТВО РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ ПО ДЕЛАМ ГРАЖДАНСКОЙ
ОБОРОНЫ, ЧРЕЗВЫЧАЙНЫМ СИТУАЦИЯМ И ЛИКВИДАЦИИ ПОСЛЕДСТВИЙ
СТИХИЙНЫХ БЕДСТВИЙ

ФГБОУ ВО Ивановская пожарно-спасательная академия ГПС

Кафедра государственного надзора и экспертиза пожаров
(в составе УНК «Государственный надзор»)

Отчет о лабораторной работе № 7

Работу выполнил _____
(ФИО, № группы)

Название работы

Цель работы

Материалы и оборудование, используемые в работе

Описание образцов исследования

Исследовательская часть:

- пробоподготовка;
- проведение измерений (краткое описание методики исследования и режима проведения анализа образцов на лабораторном оборудовании);
- анализ полученных результатов (полученные данные в виде таблиц).

Результаты измерений скорости прохождения УЗ-импульса

№ п/п	№ образца	V, м/с				
		1	2	3	4	5

Выводы:

МИНИСТЕРСТВО РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ ПО ДЕЛАМ ГРАЖДАНСКОЙ
ОБОРОНЫ, ЧРЕЗВЫЧАЙНЫМ СИТУАЦИЯМ И ЛИКВИДАЦИИ ПОСЛЕДСТВИЙ
СТИХИЙНЫХ БЕДСТВИЙ

ФГБОУ ВО Ивановская пожарно-спасательная академия ГПС

Кафедра государственного надзора и экспертиза пожаров
(в составе УНК «Государственный надзор»)

Отчет о лабораторной работе № 8

Работу выполнил _____
(ФИО, № группы)

Название работы

Цель работы

Материалы и оборудование, используемые в работе

Описание образцов исследования

Исследовательская часть:

- пробоподготовка;
- проведение измерений (краткое описание методики исследования и режима проведения анализа образцов на лабораторном оборудовании);
- анализ полученных результатов (полученные данные в виде таблиц, построенные калибровочные кривые, результаты вычислений по имеющимся зависимостям).

Выводы:

МИНИСТЕРСТВО РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ ПО ДЕЛАМ ГРАЖДАНСКОЙ
ОБОРОНЫ, ЧРЕЗВЫЧАЙНЫМ СИТУАЦИЯМ И ЛИКВИДАЦИИ ПОСЛЕДСТВИЙ
СТИХИЙНЫХ БЕДСТВИЙ

ФГБОУ ВО Ивановская пожарно-спасательная академия ГПС

Кафедра государственного надзора и экспертиза пожаров
(в составе УНК «Государственный надзор»)

Отчет о лабораторной работе № 9

Работу выполнил _____
(ФИО, № группы)

Название работы

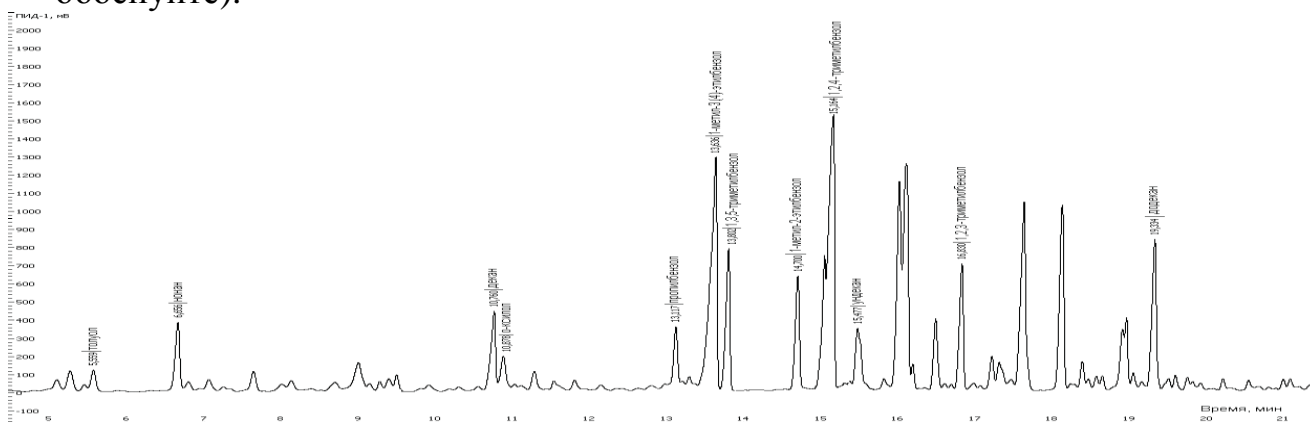
Цель работы

Материалы и оборудование, используемые в работе

Описание образцов исследования

Исследовательская часть:

- пробоподготовка;
- проведение измерений (краткое описание методики исследования и режима проведения анализа образцов на лабораторном оборудовании);
- анализ полученных результатов (определите смесь веществ по результатам исследования хроматограммы полученной при проведении ГЖХ, ответ обоснуйте).



Выводы:

Для каких соединений характерна смесь? Является ли исследуемая жидкость товарным нефтепродуктом? Можно ли утверждать, что анализируемая жидкость является смесевым растворителем?

МИНИСТЕРСТВО РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ ПО ДЕЛАМ ГРАЖДАНСКОЙ
ОБОРОНЫ, ЧРЕЗВЫЧАЙНЫМ СИТУАЦИЯМ И ЛИКВИДАЦИИ ПОСЛЕДСТВИЙ
СТИХИЙНЫХ БЕДСТВИЙ

ФГБОУ ВО Ивановская пожарно-спасательная академия ГПС

Кафедра государственного надзора и экспертиза пожаров
(в составе УНК «Государственный надзор»)

Отчет о лабораторной работе № 11

Работу выполнил _____
(ФИО, № группы)

Название работы

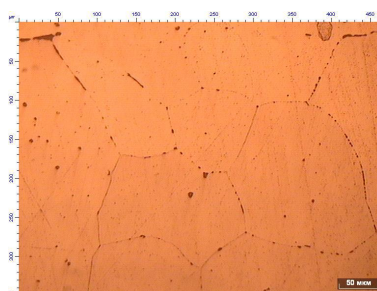
Цель работы

Материалы и оборудование, используемые в работе

Описание образцов исследования

Исследовательская часть:

- пробоподготовка;
- проведение исследования (краткое описание методики исследования и режима проведения анализа образцов на лабораторном оборудовании);
- анализ полученных результатов (определите момент короткого замыкания).



Выводы: ПКЗ или ВКЗ?

Признак	ПКЗ	ВКЗ
Окалина между сталью и медью	—	±
Концентрация кислорода в меди более 0,05 %	±	—
Вытянутая, столбчатая или дендритная форма зерна меди	±	—
Равноосная форма зерна меди	±	+
Видманштеттова структура стали	±	—
Дендритная форма зерна стали	±	—

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Карасев, Е.В. Полевые методы исследования объектов пожарно-технической экспертизы: учебное пособие / Е.В. Карасев. – Иваново: ООНИ ИВИ ГПС МЧС России, 2013.
2. Карасев Е.В. Исследование отложений копоти в целях судебной пожарно-технической экспертизы: Учебное пособие. – Ивановский институт ГПС МЧС России, 2011.
3. Карасев Е.В. Исследование холоднодеформированной проволоки из цветных металлов в целях судебной пожарно-технической экспертизы: Учебное пособие. – Ивановский институт ГПС МЧС России, 2011.
4. Карасев Е.В. Применение приборов вихретокового и магнитного анализа для решения задач пожарно-технической экспертизы: Учебное пособие. – Ивановский институт ГПС МЧС России, 2010.
5. Карасев Е.В. Рентгеноструктурный анализ медных проводников: Учебное пособие - Ивановский институт ГПС МЧС России, 2013.
6. Металлографические и морфологические исследования металлических объектов судебной пожарно-технической экспертизы: Учебное пособие./ А.Ю. Мокряк, И.Д. Чешко, Ю.Н. Бельшина – СПб.: Санкт-Петербургский университет ГПС, 2016.
7. Методология судебной пожарно-технической экспертизы: основные принципы. М.: ФГБУ ВНИИПО, 2013.
8. Мокряк, А.Ю. и др. Металлографические и морфологические исследования металлических объектов судебной пожарно-технической экспертизы / А.Ю. Мокряк, И.Д. Чешко, Ю.Н. Бельшина – С-П, 2016.
9. Осмотр места пожара: Методическое пособие / И.Д. Чешко, Н.В. Юн, В. Г. Плотников и др. - М.: ВНИИПО, 2004.
10. Применение инструментальных методов и технических средств в экспертизе пожаров. Сборник методических рекомендаций. Исследовательский центр экспертизы пожаров ФПС. ФГУ ВНИИПО. Санкт-Петербург -2008г.
11. Расследование пожаров: учебник [М.А. Галишев, С.В. Шарапов, А.В. Попов и др.]. – СПб.: С.-Петербур. ун-т ГПС МЧС России, 2012.
12. Техническое обеспечение расследования поджогов, совершенных с применением инициаторов горения: Учеб. -метод. пособие / И.Д. Чешко, М.А. Галишев, С.В. Шарапов, Н.Н. Кривых. -М.: ВНИИПО, 2002.
13. Техническое обеспечение расследования поджогов, совершённых с применением инициаторов горения: Учебно-методическое пособие/ И.Д. Чешко, М.А. Галишев, С.В. Шарапов, Н.Н. Кривых; СПб ИГПС МЧС России - СПб., 2002.
14. Чешко И.Д. Экспертиза пожаров (объекты, методы, методики исследования) /С-Пб.: С-ПБИПБ МВД России, 1997.
15. Экспертное исследование металлических изделий (по делам о пожарах). Учебное пособие под ред. А.И. Колмакова, - М: ЭКЦ МВД России, 1993.

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	3
Общие требования к выполнению лабораторных работ, обработке получаемых данных и оформлению отчетов	5
Меры безопасности при работе в лаборатории исследования пожаров.....	6
ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 1. Выявление остатков горючей жидкости на предметах с места пожара с помощью газоанализаторов	8
Перечень вопросов для самостоятельной подготовки и контроля знаний по итогам выполнения лабораторной работы № 1	24
ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 2. Обнаружение и исследование остатков нефтепродуктов методом спектрофлуометрии	25
Перечень вопросов для самостоятельной подготовки и контроля знаний по итогам выполнения лабораторной работы № 2	32
ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 3. Исследование неорганических строительных материалов методом инфракрасной спектроскопии.....	33
Перечень вопросов для самостоятельной подготовки и контроля знаний по итогам выполнения лабораторной работы № 3	37
ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 4. Рентгеноструктурный анализ оплавлений медных проводников.....	38
Перечень вопросов для самостоятельной подготовки и контроля знаний по итогам выполнения лабораторной работы № 4	42
ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 5. Исследование фрагментов горячекатаных стальных металлоконструкций, подвергшихся термическому воздействию	43
Перечень вопросов для самостоятельной подготовки и контроля знаний по итогам выполнения лабораторной работы № 5	48
ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 6. Исследование холоднодеформированных стальных изделий, подвергшихся термическому воздействию	49
Перечень вопросов для самостоятельной подготовки и контроля знаний по итогам выполнения лабораторной работы № 6	52
ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 7. Исследование фрагментов железобетонных конструкций, подвергшихся термическому воздействию	53
Перечень вопросов для самостоятельной подготовки и контроля знаний по итогам выполнения лабораторной работы № 7	57

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 8. Исследование обугленных остатков древесины, древесно-стружечных плит и полимерных материалов	58
Перечень вопросов для самостоятельной подготовки и контроля знаний по итогам выполнения лабораторной работы № 8	65
ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 9. Обнаружение и исследование остатков нефтепродуктов методом газожидкостной хроматографии	66
Перечень вопросов для самостоятельной подготовки и контроля знаний по итогам выполнения лабораторной работы № 9	84
ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 10. Использование методов термического анализа в экспертизе пожаров	85
Перечень вопросов для самостоятельной подготовки и контроля знаний о итогам выполнения лабораторной работы № 10	102
ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 11. Металлографический анализ медных проводников с оплавлениями.....	103
Перечень вопросов для самостоятельной подготовки и контроля знаний по итогам выполнения лабораторной работы № 11	136
ПРИЛОЖЕНИЯ	137
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	148

Учебное издание

**КАРАСЕВ Евгений Викторович
ТАРАТАНОВ Николай Александрович**

ПОЖАРНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ЭКСПЕРТИЗА

Лабораторный практикум по специальности 40.05.03 «Судебная экспертиза»

Текстовое электронное издание

Подготовлено к изданию 23.07.2018 г. Формат 60×84 1/16.

Усл. печ. л. 9,4. Уч.-изд. л. 8,7. Заказ № 27

Отделение организации научных исследований экспертно-консалтингового отдела
Ивановской пожарно-спасательной академии ГПС МЧС России
153040, г. Иваново, пр. Строителей, 33