

Научная статья
УДК 691.263/.166
doi: 10.34987/vestnik.sibpsa.2022.52.55.008

Исследование строительных неорганических материалов на основе гипса методом ИК-спектроскопии

*Любовь Викторовна Долгушина
Алёна Игоревна Попова*

*Сибирская пожарно-спасательная академия ГПС МЧС России, Железногорск, Россия
Автор ответственный за переписку: Любовь Викторовна Долгушина, ldolgushina@gmail.com*

Аннотация. В статье рассмотрено поведение строительного материала на основе гипса при тепловом воздействии. Показана зависимость основных физико-химических характеристик от температуры нагрева гипсоволокна. В качестве инструментального метода исследования использована ИК-спектроскопия. Выявлены закономерности между температурным воздействием и составом материалов на основе гипса. Экспериментально показаны различия в ИК-спектрах материалов на основе гипса в зависимости от величины температурного воздействия.

Ключевые слова: осмотр места пожара, исследование пожара, лабораторные методы исследования, эксперт, инфракрасная спектроскопия, инструментальное исследование

Для цитирования: Долгушина Л.В., Попова А.И. Исследование строительных неорганических материалов на основе гипса методом ИК-спектроскопии // Сибирский пожарно-спасательный вестник. 2022. № 2 (25). С. 66-72.

Original article

STUDY OF BUILDING INORGANIC MATERIALS BASED ON GYPSUM BY IR SPECTROSCOPY

*Liubov V. Dolgushina
Alyona I. Popova*

*Siberian Fire and Rescue Academy EMERCOM of Russia, Zheleznogorsk, Russia
Corresponding author: Liubov V. Dolgushina, ldolgushina@gmail.com*

Abstract. The article considers the behavior of a gypsum-based building material under thermal exposure. The dependence of the main physical and chemical characteristics on the heating temperature of gypsum fiber is shown. IR spectroscopy was used as an instrumental research method. Regularities between the temperature effect and the composition of materials based on gypsum are revealed. Differences in the IR spectra of materials based on gypsum are experimentally shown depending on the magnitude of the temperature effect.

Keywords: fire site inspection, fire investigation, laboratory research methods, expert, infrared spectroscopy, instrumental research

For citation: Dolgushina L.V., Popova A.I. Study of building inorganic materials based on gypsum by IR spectroscopy // Siberian Fire and Rescue Bulletin 2022. № 2 (25). С. 66-72.

Аналитический обзор литературных источников показал, что на данный момент в строительстве зданий и сооружений используется большое множество строительных материалов. От того, какой материал использовался при строительстве, зависит поведение конструкционных и отделочных элементов здания или сооружения при пожаре. Так как при термическом воздействии каждый строительный материал претерпевает свои физико-химические процессы.

Анализ места пожара предоставляет эксперту большое количество информации, правильно интерпретировав которую становится возможным установить причинно-следственную связь, при которой возник пожар, как распространялся и его тушение. Эксперт должен иметь соответствующие знания о процессах, происходящих на пожаре, изменении свойств обугленных остатков, учитывая условия горения, и т.п.

Решение вопросов, связанных с пожарами, достигается с помощью визуального осмотра, полевых и лабораторных методов исследования. Использование инструментальных методов и технических средств делает выводы эксперта более доказательными и объективными.

В настоящее время строительные материалы на основе гипса нашли широкое применение в быту и при отделке зданий и сооружений различного предназначения. Поэтому они достаточно часто изучаются пожарно-техническими экспертами при установлении очага пожара.

Целью работы явилось изучение зависимости состава материала на основе гипса под воздействием температур методом ИК-спектроскопии.

Довольно экономичными и распространенными являются материалы на основе гипса. Строительные материалы на основе гипса – материалы, которые в основном состоят из гипса и небольшого количества наполнителя [1].

В зависимости от температурного воздействия двуводный строительный гипс может существовать в пяти разных формах (рис. 1):

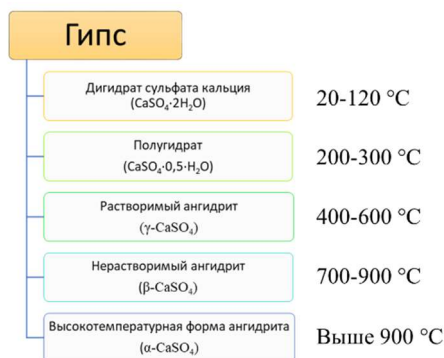


Рис. 1 Формы существования гипса, в зависимости от температурного воздействия

В зависимости от конструкции материала, существует четыре вида материалов и изделий на основе гипса. Так выделяют сплошные, пустотелые, армированные и неармированные гипсовые материалы и изделия. Сплошные гипсовые материалы изготовлены так, что не имеют в своей конструкции пустот более, чем на 15%. А пустотелые наоборот, изготовлены так, что процент пустот составляет более 15%. Для того, чтобы армировать гипсовые изделия зачастую используют волокнистые материалы, металлические стержни и проволоку, сетчатые ткани. Неармированные не включают в себя какую-либо арматуру.

Под гипсовыми изделиями с отделкой понимаются такие, которые обработаны с целью повышения их прочности, водостойкости и придания декоративности. Гипсовые материалы без отделки – не обработаны.

Кроме того, гипсовые материалы и изделия применяются для оштукатуривания потолков и стен, в качестве перегородок, камней бетонных стеновых гипсовых, теплоизоляции, облицовки.

Инфракрасная спектроскопия – аналитический метод, который регистрирует изменения функционального состава неорганических строительных материалов, а также дает оценку степени термического повреждения и помогает произвести идентификацию веществ, имеющих твердое и жидкое агрегатное состояние [2].

Инфракрасная спектроскопия является универсальным аналитическим методом, однако не имея базы или атласов невозможно идентифицировать исследуемое вещество. Не смотря на это, ИК-спектроскопия может с большой вероятностью применяться для изучения твердых строительных материалов [3], при этом не требуется больших усилий.

Исследование в лабораторных условиях является наиболее трудоемким и долгим, в сравнение с полевыми методами, они предполагают отбор проб на месте пожара. Анализу подлежат практически все материалы, которые изготовлены безобжиговым путем, на основе извести, цемента и гипса [4].

Материал отбирается на поверхности (не глубже 3–5 мм) с использованием молотка, верхний слой должен быть очищен от копоти, краски и мусора. Масса образца от 1 до 10 г, это зависит от выбранного метода исследования.

При отборе проб материалов на основе гипса для определения зон термических поражений используется тот же принцип, что и для материалов на основе извести и цемента.

При определении длительности нагрева и самой температуры отбирают 3–4 пробы на каждом участке. Пробы, как правило изымаются с поверхностного слоя. Если толщина поверхности позволяет, то в зависимости от ее величины берут вторую пробу – на глубине 10 мм, третью с углублением в 20 мм, четвертую – 40 мм.

Существует большое разнообразие способов подготовки объекта исследования для снятия ИК-спектров. Для материала на основе гипса наиболее распространенным способом пробоподготовки является прессование таблеток с КВг.

Изменение гипса в компонентном и фазовом составе при нагревании наблюдается в ИК-спектрах довольно четко. На рисунке 2 приведены характеристические полосы поглощения в ИК-спектрах гипса при различных температурах нагрева.

Гидратная форма	Т, °С	Полосы спектра, см ⁻¹										
		3610	3560	1625	1450	1100	1020	880	676	670	612	604
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	-	-	-	+	-	-	+	+
	900	-	-	п	-	-	-	+	-	+	-	+

Рис. 2. Характеристические полосы поглощения в ИК-спектрах гипса при различных температурах нагрева (Примечание: п – остатки полосы (плечо); + полоса есть; - полосы нет) [5]

Для исследования мы использовали гипсоволокно. Листы гипсоволокна состоят из гипсового вяжущего, укрепленного по всему объему бумажными волокнами, и представляющего собой отделочный материал.

На рисунке 3 приведен лист гипсоволокна, взятый для исследования, и расчерченный на квадраты с размерами 6х6 см. Расчерченный лист гипсоволокна был поделен на квадраты при помощи ножовки. Далее полученные образцы были подвержены нами температурной обработке, в соответствии с нанесенной разметкой.

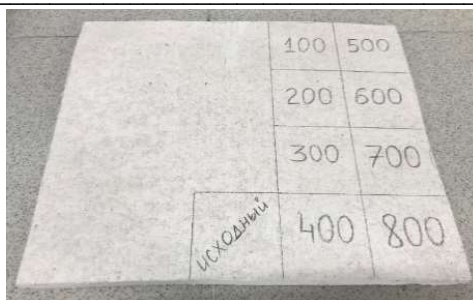


Рис. 3. Образец листа гипсоволокна с нанесенной разметкой (примечание: цифрами обозначены температурные значения для обжига в °C)

Образец с наименованием «исходный» не был подвержен обжигу. Остальные образцы обжигались в муфельной печи при температуре, соответствующей надписи на самом гипсоволокне, в течение 1 часа, после чего охлаждались при комнатной температуре около 23 °C. На рисунке 4 также можно проследить изменение визуальных характеристик материала на основе гипса.



Рис. 4. Образцы после обжига в муфельной печи (примечание: цифрами обозначены температурные значения для обжига в °C)

Материал был подвержен обжигу с шагом 100 °C для того, чтобы можно было проследить изменения в компонентном и фазовом составе материала при использовании Фурье-спектрометра. Данные изменения могут быть использованы для качественной оценки температурного режима нагрева, так как при воздействии определенной температуры на материал происходит потеря влаги, что отображается на характеристических полосах поглощения в ИК-спектрах. Подобные исследования помогают эксперту выявлять зоны термических поражений исследуемых конструкций.

Пробоподготовка для каждого образца идентична. С листа гипсоволокна отбирается примерно 200 мг пробы, помещается в агатовую ступку и измельчается. После чего к измельченному образцу добавляется бромистый калий (KBr) и тщательно растирается. Затем смесь прессуется в таблетки под прессом при давлении более 550 МПа с непрерывной откачкой воздуха до 0,1 Па. Дальнейшее исследование продолжается на Фурье-спектрометре ФСМ-1201.

Условия съемки ИК-спектров: режим – пропускание, число сканов – 10, разрешение – 4,0 см⁻¹, диапазон – 400–5000 см⁻¹, способ представления ординат – % D (поглощение).

ИК-спектры отобранных проб гипсосодержащего материала обработаны с помощью программы для работы с ИК Фурье-спектрометром ФСМ 1201 Fspec, Версия 4.0.0.2. Съемку спектров проводили в соответствии с [5], расшифровку спектров проводили в соответствии с [4, 6].

Для количественной оценки степени термических поражений был произведен расчет S-критерия для образцов с заданным температурным воздействием. Все ИК-спектры, подверженные термическому воздействию, приведены на рисунке 5.

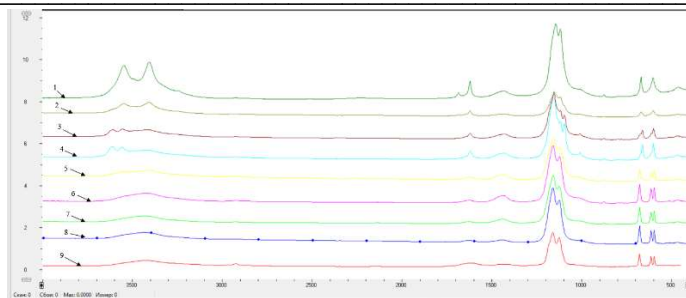


Рис. 5. ИК-спектры материала на основе гипса: 1 – исходный образец; 2-9 – обожженные образцы: 2 – 100 °C; 3 – 200 °C; 4 – 300 °C; 5 – 400 °C; 6 – 500 °C; 7 – 600 °C; 8 – 700 °C; 9 – 800 °C.

Изменение спектра гипсоволокна при нагревании в интервале температур от 100 до 800 °C в диапазоне от 4000 до 3000 см^{-1} , в том числе исходный образец, показаны на рисунке 6.

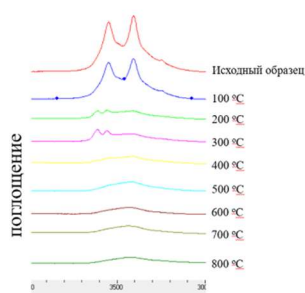


Рис. 6. ИК-спектры гипсоволокна в диапазоне от 4000 до 3000 см^{-1}

В областях 3610 см^{-1} , 3545 см^{-1} и 3408 см^{-1} наблюдаются полосы поглощения, которые относятся к широкому дублету валентных колебаний гидроксильных групп различной природы.

Полоса поглощения в области 3560 характерна для дигидрата сульфата кальция, а в области 3610 – для полугидрата сульфата кальция.

Согласно рисунку 6 можно отметить, что при термическом воздействии уменьшаются и исчезают полосы деформационных колебаний воды и гипс переходит в другие формы. При термическом воздействии 100 °C гипс еще остается в форме дигидрата сульфата кальция и никаких изменений в спектре не происходит. В образцах, выдержанных при температуре 200–300 °C, в ИК-спектре наблюдаются изменения, при этом одновременно наблюдаются полосы поглощения 3610 и 3555 см^{-1} . Эти данные указывают на то, что проба подвергалась термическому воздействию, а гипс перешел в форму полугидрата. При воздействии температуры от 400 до 800 °C исчезают полосы деформационных колебаний воды, характерных для дигидрата и полугидрата сульфата кальция, а значит гипс переходит в форму ангидрита.

На рисунке 7 представлены ИК-спектры в диапазоне от 1800 до 500 см^{-1} .

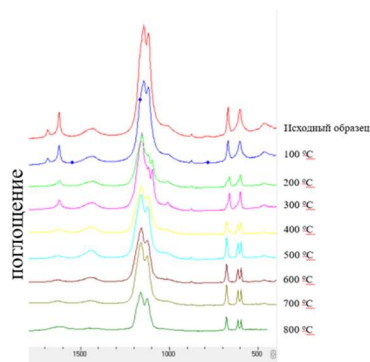


Рис. 7. ИК-спектры гипсоволокна в диапазоне от 1800 до 500 см^{-1}

В областях 1685, 1621, 1430, 1200-1100, 875, 670, 603 см⁻¹ имеются полосы поглощения различной интенсивности, которые при температурном воздействии либо исчезают, либо изменяют свой профиль и интенсивность.

При термическом воздействии 100 °С никаких изменений в спектре не происходит и гипс еще остается в форме дигидрата сульфата кальция. При воздействии температуры в 200–300 °С уменьшается интенсивность полос поглощения в областях 1685 и 1621 см⁻¹, а также при 603 см⁻¹ появляется «плечо» в области 611 см⁻¹. В области 1153 см⁻¹ наблюдается уменьшение интенсивности полосы поглощения. Всё это говорит о том, что гипс переходит в форму полугидрата. Гипс переходит в форму ангидрита при температуре от 400 °С. Это наблюдается в виде следующих изменений: в области 603 см⁻¹ полоса поглощения раздваивается на 613 и 595 см⁻¹, в области 670 см⁻¹ происходит гипсохромный сдвиг полосы поглощения в область 676 см⁻¹, исчезает полоса поглощения при 1621 см⁻¹, уменьшается интенсивность полосы поглощения при 1125 см⁻¹.

На основании данных инфракрасной спектроскопии выявлено, что изменение в компонентном и фазовом составе гипса при нагревании наблюдается в ИК-спектрах довольно четко. При термическом воздействии уменьшаются и исчезают полосы деформационных колебаний воды и гипс переходит в другие формы. В области 1200-1100 см⁻¹ уменьшается интенсивность полосы поглощения. Всё это говорит о том, что гипс переходит в форму полугидрата. Гипс при температурном воздействии свыше 400 °С изменяет свою внутреннюю структуру и переходит в форму ангидрита. Это наблюдается в виде следующих изменений в ИК-спектрах: в области 603 см⁻¹ полоса поглощения раздваивается на 613 и 595 см⁻¹, полоса в области 670 см⁻¹ исчезает и появляется при 676 см⁻¹, исчезает полоса поглощения при 1621, уменьшается интенсивность полосы поглощения при 1125 см⁻¹. Наличие одновременно полос поглощения 3610 и 3555 см⁻¹ указывает на то, что проба подвергалась термическому воздействию при температуре 200–300 °С, а гипс перешел в форму полугидрата. При воздействии температуры от 400 до 800 °С исчезают полосы деформационных колебаний воды, характерных для дигидрата и полугидрата сульфата кальция, а значит гипс переходит в форму ангидрита.

На основании проведенных исследований в спектрах образца гипсоволокна в зависимости от его температурной обработки выявлено, что при температурном воздействии до 100 °С на материалы из гипса заметных изменений не происходит. Начало изменений структуры гипсоволокна происходит при воздействии свыше 200 °С, что проявляется в ИК-спектрах в виде изменений полос поглощения в областях 3610, 3560, 670, 604 и 1625 см⁻¹. Что свидетельствует о протекании процесса дегидратации материала.

Таким образом, имея пробу с места пожара, можно записать ИК-спектры образца, при правильной расшифровке и идентификации которых установить зоны термического воздействия, а также конкретные температуры, которым подвергался исходный материал, а следовательно – предположить очаг пожара.

Список источников

1. Зимакова, Г.А. Гипсовые вяжущие, материалы и изделия на их основе : учебно-методическое пособие для самостоятельных и лабораторных работ для студентов специальности 270106 «Производство строительных материалов, изделий и конструкций» и студентов, обучающихся по направлению 270800 «Строительство» / Г.А. Зимакова, Е.А. Каспер, О.С. Бочкарева. – Тюмень : РИО ФГБОУ ВПО ТюмГАСУ, 2014. – 89 с.
2. Накамото К. Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений : Пер. с англ. / К. Накамото – Москва : Мир, 1991. – 536 с.
3. Долгушина Л. В. Изучение поведения строительных материалов на основе цемента при температурном воздействии / Л. В. Долгушина, А. Н. Лагунов, Е. Ю. Трояк, М. В. Гапоненко // Техносферная безопасность. – 2018. – № 1(18). – С. 55-62. – URL:

<https://elibrary.ru/item.asp?id=32705724> (дата обращения 24.05.2022). Режим доступа: после регистрации.

4. Кросс, А. Д. Введение в практическую инфракрасную спектроскопию : Перевод с англ. канд. хим. наук Ю. А. Пентина. / А. Д. Кросс – Москва : Издательство иностранной литературы, 1961. – 111 с

5. Применение инструментальных методов и технических средств в экспертизе пожаров: сборник методических рекомендаций / под редакцией И.Д. Чешко, А.Н. Соколовой – Санкт-Петербург: СПбФ ФГУ ВНИИПО МЧС России, 2008 – 279 с.

6. Андреева Е.Д. Применение ИК-спектроскопии при исследовании объектов, изъятых с места пожара: методическое пособие / Е. Д. Андреева, И. Д. Чешко. – Москва: ВНИИПО, 2010. – 91 с.

List of sources

1. Zimakova, G.A. Gypsum binders, materials and products based on them: a teaching aid for independent and laboratory work for students of specialty 270106 "Production of building materials, products and structures" and students studying in the direction of 270800 "Construction" / G.A. Zimakova, E.A. Kasper, O.S. Bochkareva. - Tyumen: RIO FGBOU VPO TyumGASU, 2014. - 89 p.

2. Nakamoto K. Infrared spectra of inorganic and coordination compounds: Per. from English. / K. Nakamoto - Moscow: Mir, 1991. - 536 p.

3. Dolgushina L. V. Study of the behavior of building materials on the basis of cement under temperature influence / L.V. Dolgushina, A.N. Lagunov, E.Yu. Troyak, M.V. Gaponenko Technosphere safety. - 2018. - No. 1(18). - S. 55-62. – URL: <https://elibrary.ru/item.asp?id=32705724> (accessed 05/24/2022). Access mode: after registration.

4. Cross, A.D. Introduction to practical infrared spectroscopy: Translation from English. cand. chem. Sciences Yu.A. Pentina. / A.D. Kross - Moscow: Publishing House of Foreign Literature, 1961. - 111 p.

5. The use of instrumental methods and technical means in the examination of fires: a collection of methodological recommendations / edited by I.D. Cheshko, A.N. Sokolova - St. Petersburg: St. Petersburg Federal State Institution VNIPO EMERCOM of Russia, 2008 - 279 p.

6. Andreeva E.D. The use of IR spectroscopy in the study of objects removed from the scene of a fire: a manual / E. D. Andreeva, I. D. Cheshko. - Moscow: VNIPO, 2010. - 91 p.

Информация об авторах

Л.В. Долгушина - кандидат химических наук, доцент

Information about the author

L.V. Dolgushina - Ph.D. of Chemical Sciences, Docent

Вклад авторов: все авторы сделали эквивалентный вклад в подготовку публикации. Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Contribution of the authors: the authors contributed equally to this article. The authors declare no conflicts of interests.

Статья поступила в редакцию 20.05.2022; одобрена после рецензирования 27.06.2022; принята к публикации 30.06.2022.

The article was submitted 20.05.2022, approved after reviewing 27.06.2022, accepted for publication 30.06.2022.