

Перспективы применения метода рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии в пожарно-технической экспертизе

Е.В. Русских, С.В. Ширококов, П.А. Щепин

Удмуртский государственный университет, Ижевск

Аннотация: В статье приводится описание принципов метода рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. Описан способ возможного применения метода РФЭС в пожарно-технической экспертизе. Определены критерии определения типа короткого замыкания на электротехнических изделиях, изъятых с мест пожара. В зависимости от условий возникновения замыкания проводников изменяется их химический состав. Проанализированы процедуры реализации существующих методов анализа, применяемых в испытательных пожарных лабораториях. Приведено краткое описание основных узлов времяпролетного спектрометра, включающих рентгеновскую трубку, времяпролетный энергоанализатор и принципы их работы. Применение принципа агрегатирования элементов спектрометра позволяет упростить адаптацию метода рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии к решению задач в области пожарной безопасности. Описана методика проведения эксперимента в авторском спектрометре.

Ключевые слова: Рентгеновский спектрометр, рентгеновская трубка, фотоэлектронный спектр, вакуумная система, короткое замыкание, пожарно-техническая экспертиза, времяпролетный энергоанализатор.

Введение

Расследование причин пожара предполагает проведение пожарно-технической экспертизы с использованием широкого спектра физических и химических методов исследования образцов. Для однозначного определения состояния объектов на момент, предшествующий возгоранию, зачастую требуется исследование материальных объектов последовательно несколькими методами. Использование методов неразрушающего контроля позволяет реализовать данный подход и повышает объективность результатов.

Данная работа посвящена анализу перспективы использования метода рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) в пожарно-технической экспертизе (ПТЭ). Метод позволяет определить элементный состав, химическое состояние и электронную структуру атомов, поверхностных слоев образцов [1].

Практика пожарно-технической экспертизы.

Пожарно-техническая экспертиза проводится с целью установления причин пожара, степени повреждения элементов конструкций. Для оценки ущерба собственники объектов и страховые компании проводят независимую пожарную экспертизу [2]. Исследование электротехнических устройств на причастность к возникновению горения проводится во многих случаях. Около четверти пожаров имеют электрическую причину. Возгорание возможно при коротком замыкании, нагреве проводников из-за наличия большого переходного сопротивления при прохождении тока, возникновении искрения, а также больших вихревых токов.

Экспертиза изъятых электротехнических устройств начинается с визуального осмотра, который, в ряде случаев, позволяет дать предварительную оценку причины возгорания или следствия повреждений в результате горения. Изымать следует образцы, имеющие следы оплавлений, наплавления капель металла, кратеров после замыканий, механических повреждений, растворения металла под действием более легкоплавкого.

В практике экспертиз существуют критерии отнесения короткого замыкания (КЗ) к первичному типу, который может являться причиной возникновения горения, и вторичному типу, возникающему после действия термической нагрузки на изоляционные материалы проводников. Для различных материалов проводников, а также способов их прокладки приняты свои критерии [3, 4].

Состав газовой среды, в условиях которой протекает искрение, и электрическая дуга определяют химический состав соединений, образующихся в проводниках.

Замыкание медных проводников в воздухе нормального состава приводит к образованию на участке вблизи зоны оплавления закиси меди Cu_2O . В условиях пожара газовая среда содержит окислы углерода, а также

имеет пониженное содержание кислорода, вследствие чего, около зоны оплавления образуется преимущественно оксид меди CuO . Опытные данные исследований мест оплавлений показывают, что в зависимости от типа КЗ в образцах отличается содержание кислорода. В результате замыкания в условиях невысокой температуры и нормального состава атмосферы содержание кислорода в образце составляет более 0,06%, КЗ в условиях повышенной температуры и газовой среды, характерной для пожаров, показывает наличие кислорода менее 0,06% [3].

Таким образом, при первичном КЗ образуется в основном закись меди, при вторичном оксид меди.

Алюминиевые проводники по поведению при замыкании можно охарактеризовать следующими особенностями. В состоянии расплава алюминий вступает в реакцию с соединениями углерода. Проводя анализ элементного состава образца, можно выяснить содержание углерода. В воздухе нормального состава соединений углерода по отношению к газовой среде во время пожара значительно меньше, соответственно в условиях развитого пожара при КЗ в оплавленных проводниках образуется большее количество углерода. Критерием разграничения типа КЗ можно назвать: не более 0,03% углерода - первичное короткое замыкание, вторичное - более 0,05% [3].

В рамках проведения ПТЭ исследования электротехнических устройств для установления причинно-следственной связи короткого замыкания и возгорания используются рентгеноструктурный анализ и металлография.

В качестве критерия определения типа короткого замыкания при использовании рентгеноструктурного анализа (РСА) используется соотношение площадей дифракционных максимумов фаз меди и закиси меди на двух участках проводников, имеющих оплавление [5]. Первый участок выбирается в непосредственной близости от места оплавления, второй на

удалении около 30 мм от первого. По дифрактограммам исследуемых участков определяются площади дифракционных максимумов соответствующих фаз меди и окиси меди. Затем рассчитывается их соотношение.

$$\frac{J_{Cu_2O(1)}}{J_{Cu(1)}} > 2 \frac{J_{Cu_2O(2)}}{J_{Cu(2)}} \quad (1)$$

Выполнение условия свидетельствует о первичном типе КЗ, противоположное отношение может свидетельствовать о вторичном типе КЗ. В случае меньших различий площадей дифракционных максимумов говорить о типе короткого замыкания нецелесообразно по причине несостоятельности дифференцирующего признака. Дополнительным методом исследования служит металлография. Комплексные металлографические исследования приведены в работе [6].

Анализ возможностей метода РФЭС

Метод рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии основан на измерении кинетической энергии фотоэлектронов, полученных с поверхности образцов, за счет воздействия квантов рентгеновского излучения [1]. Метод обладает возможностью определения химического состава и электронной структуры поверхностных слоёв образца. Метод применим для металлов, полупроводников, полимеров, биоматериалов, минералов в различных агрегатных состояниях вещества. РФЭС позволяет определять все элементы за исключением водорода и гелия, находящихся на поверхности.

Расшифровка фотоэлектронного спектра позволяет выявить электронную структуру образца и парциальные концентрации элементов и химических соединений. Критерий (1), используемый в РСА для определения типа КЗ медной проводки можно переформулировать для использования в методе РФЭС [5]. Отношение площадей максимумов дифрактограммы

возможно заменить отношением концентраций закиси меди и меди на двух участках проводника:

$$\frac{C[Cu_2O]^{(1)}}{C[Cu]^{(1)}} > 2 \frac{C[Cu_2O]^{(2)}}{C[Cu]^{(2)}} \quad (2)$$

Таким образом, критерий (1) отнесения КЗ к первичному или вторичному типу в методе РСА преобразовывается в (2) для метода РФЭС для оплавленных медных проводников. Содержание кислорода в исследуемом образце определяется также при обработке полученного фотоэлектронного спектра, что снимает необходимость проведения дополнительных исследований.

Критерий отнесения типа короткого замыкания в случае алюминиевых проводников основан на определении содержания углерода в образце. Поскольку РФЭС предназначен для определения химического состава, то определение содержания углерода в образце, можно сказать, прямая задача метода.

Несмотря на перспективность применения метода РФЭС в пожарно-технической экспертизе возникает ряд сложностей его реализации в реальной практике.

Применение РФЭС для исследования электротехнических образцов с мест пожара возможна на разработанном рентгеновском времяпролетном фотоэлектронном спектрометре [5].

Методика проведения эксперимента

Метод РФЭС является поверхностным, поэтому чистка поверхности образца и сохранение чистоты в процессе эксперимента строго обязательно. В условиях сравнительно невысокого вакуума поверхность образца за короткий промежуток времени (~1с) покрывается несколькими монослоями адсорбированных частиц, которые существенно искажают фотоэлектронный спектр [7].

Возникает задача упрощения исследовательской работы для ПТЭ. Авторская идея заключается в реализации метода РФЭС в импульсном режиме получения спектров на времяпролетном энергоанализаторе. Другими словами, предлагается использовать импульсный режим регистрации спектров [8,9]. Поверхность образца облучается наносекундным импульсом рентгеновского излучения и полученный при этом пучок фотоэлектронов сепарируется по энергиям во времяпролетном анализаторе. При длине энергоанализатора в 1 м через 20 мкс, самые медленные из них достигают детектора. В результате общая продолжительность второго этапа исследовательского цикла составляет доли миллисекунды. При этом давление остаточной атмосферы в спектрометре поддерживается на уровне 10^{-9} Торр, что необходимо для стабильной работы микроканальной пластины, используемой в качестве детектора.

В качестве недостатка такой реализации можно указать необходимость в механической обработке, чистке образца, прогрев и откачку энергоанализатора до 10^{-10} - 10^{-9} Торр, что ограничивает сокращение подготовительного этапа.

Авторская идея реализации метода РФЭС для ПТЭ:

После предварительной подготовки образца и установки в исследовательскую камеру, в ней создаётся разрежение 10^{-6} Торр. Поверхность образца в течение 0,1 секунды подвергается чистке. Сразу после окончания чистки образец облучается импульсом рентгеновских квантов. За время импульса поверхность не успевает накопить большое количество загрязнений, искажающих фотоэлектронный спектр [5].

В качестве источника ионизирующего излучения используется рентгеновская трубка запатентованной конструкции с длительностью импульса рентгеновского излучения - 10^{-7} - 10^{-3} с [10]. Для сепарации фотоэлектронов по энергиям используется времяпролетный

энергоанализатор с особой формой регистрирующей поверхности. Получение спектров осуществляется с помощью бесполового времяпролетного энергоанализатора авторской конструкции [5].

Заключение

Применение метода РФЭС в качестве частноэкспертного при проведении пожарно-технической экспертизы является перспективным. Предложенный авторами способ реализации метода РФЭС позволяет с достаточной точностью и сравнительно быстро определить химический состав электротехнических устройств с места пожара, имеющих оплавления, и сделать вывод о типе короткого замыкания, которому они могли подвергнуться.

Литература

1. Siegbahn K, Nordling C., and Fahlman A. , ESCA-Atomic, Molecular and Solid State Structure Studies by Means of Electron Spectroscopy, Almquist and Wiksells Boktrycker, AB, Uppsala, 1967. 282 p.
2. Сеферян Л.А., Морозов В.Е., Паневин А.А., Шищенко Д.А. Независимая пожарная экспертиза и оценка ущерба после пожара // Инженерный вестник Дона. 2019. №1. URL: ivdon.ru/ru/magazine/archive/n1y2019/5578
3. Чешко И.Д. Технические основы расследования пожаров: метод. пособие. М.: ФГУ ВНИИПО МЧС России, 2002. 330 с.
4. Beland B. Elektrisel Damages - Couse or Consegience? // Journal of Forennsic Sciences. 1984. Vol.29, pp. 747-761.
5. Широбоков С. В., Русских Е. В., Макарова Л. Г. и др. Адаптация рентгеновского фотоэлектронного времяпролётного спектрометра к решению задач пожарной безопасности // Вестник Воронежского института ГПС МЧС

России (Современные проблемы гражданской защиты). 2017. № 4. С. 146-151.

6. Литвинова Т.А., Могилевский Д.В., Подрезов Н.Н. и др. Металлографические исследования структуры защитных покрытий, выполненных методом газопорошковой наплавки // Инженерный вестник Дона, 2014, №3. URL: ivdon.ru/ru/magazine/archive/n3y2014/2454.

7. Корляков Е. С., Русских Е. В., Ширококов С. В. Анализ возможных причин искажения фотоэлектронного спектра, полученного с помощью рентгеновского времяпролетного фотоэлектронного спектрометра // Вестник Ижевского государственного технического университета. 2011. № 1. С. 94-96.

8. Harada T., Iwamoto T., Morihisa Y., etc. Development of Time-of-Flight X-ray Photoelectron Spectrometer. Analytical sciences, 2001. Vol.17, pp.1269-1272.

9. Lindle D., Hemmers O. Time-of-flight photoelectron spectroscopy of atoms and molecules. Journal of Alloys and Compounds Vol. 328, Issues 1–2, 2001, pp. 27-34.

10. Рентгеновская трубка: пат: РФ №2603846 / Зозуля О.В., Русских Е.В., Ширококов С. В. заявл. 24.06.2015, опубл. 10.12.2016, Бюл. № 34, 2016. 7 с.

References

1. Siegbahn K, Nordling C., and Fahlman A. , ESCA-Atomic, Molecular and Solid State Structure Studies by Means of Electron Spectroscopy, Almquist and Wiksells Boktrycker, AB, Uppsala, 1967. 282 p.

2. Seferyan L.A., Morozov V.E., Panevin A.A., Ishchenko D.A. Inzenernyj vestnik Dona. 2019. №1 URL: ivdon.ru/ru/magazine/archive/n1y2019/5578.



3. Cheshko I.D. Tekhnicheskiye osnovy rassledovaniya pozharov. [Technical basis of fire investigation]. M.: FGU VNIPO MCHS Rossii, 2002. 330 p.
4. Beland B. Journal of Forensic Sciences. 1984. Vol.29, pp. 747-761.
5. Shirobokov S. V., Russkikh E. V., Makarova L. G. et al. Vestnik Voronezhskogo instituta GPS MCHS Rossii (Sovremennyye problemy grazhdanskoy zashchity). 2017. № 4. pp. 146-151.
6. Litvinova T.A., Mogilevskiy D.V., Podrezov N.N. et al. Inženernyj vestnik Dona. 2019. №1. URL: ivdon.ru/ru/magazine/archive/n3y2014/2454.
7. Korlyakov E. S., Russkikh E. V., Shirobokov S. V. Vestnik Izhevskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta. 2011. № 1. pp. 94-96.
8. Harada T., Iwamoto T., Morihisa Y., et al. Analytical sciences, 2001. Vol.17, pp.1269-1272.
9. Lindle D., Hemmers O. Journal of Alloys and Compounds Vol. 328, Issues 1–2, 2001, pp. 27-34.
10. Rentgenovskaya trubka [X-ray tube]. Pat: RU №2603846. Zozulya O.V., Russkikh E.V., Shirobokov S. V.; zayavl. 24.06.2015; opubl. 10.12.2016, Byul. № 34, 2016. 7 p.