

METODY PRACY – RACJONALIZACJA POSTĘP TECHNICZNY

GÜNTHER FREYER

BADANIA RENTGENOGRAFICZNE RÓŻNYCH RODZAJÓW AZBESTU

Artykuł niniejszy redakcja „Przeglądu Geologicznego” otrzymała z Sekretariatu Centralnego Naczelnej Organizacji Technicznej w wyniku porozumienia o zacieśnieniu współpracy pomiędzy NOT a Kammer der Technik NRD. Podkreślić należy, że szersza wymiana artykułów pomiędzy polską prasą techniczną a prasą techniczną NRD może odegrać doniosłą rolę, niezależnie od celów naukowo-technicznych, w dziele dalszego pogłębiania współpracy inteligencji technicznej Polski i NRD. (Red)

1. WSTĘP

Zbadanie całego wachlarza różnych rodzajów azbestu i porównanie ich własności wydaje się rzeczą potrzebną i wiele obiecującą ze względu na wszechstronne zastosowanie azbestu z jednej strony jako materiału ochronnego odpornego na wysokie temperatury, a z drugiej jako materiału o wysokim współczynniku tarcia (okładziny hamulcowe, sprzęgła). Wielu autorów przeprowadzało badania chemiczne, natomiast metody rentgenograficzne były rzadko stosowane. Na zaproszenie J. Techela, który rozporządza bogatym zbiorem azbestów pochodzących z różnych krajów i który dokonał ich analizy chemicznej autor niniejszego artykułu przeprowadził badanie rentgenowskie tychże próbek, częściowo uzupełnione badaniem mineralogicznym. Wyniki ogłoszono w szeregu prac.*

Niniejszy artykuł ma na celu zbiorcze przedstawienie wyników otrzymanych przez autorów tych prac, przy czym omówione zostaną jedynie rezultaty badań rentgenowskich. Obszerniejsza praca o azbestach znajduje się w przygotowaniu.

2. BADANE GATUNKI AZBESTU

Azbesty używane w Niemieckiej Republice Demokratycznej wykazują bardzo zróżnicowane cechy charakterystyczne, np. długość włókna, skład chemiczny czy zabarwienie. Niekiedy można stwierdzić różnice barwy wśród włókien tego samego gatunku. Celem stworzenia jasnego obrazu przyjęto za podstawę przy badaniach podział obydwóch grup głównych na najważniejsze gatunki azbestu, pochodzące z różnych obszarów.

Chryzotyl: Kanada, Związek Radziecki, Rodezja, Unia Południowo-Afrykańska, CSR.

Amfibol: amezyty, krokydolit, aktynolit, tremolit, antofilit.

W pracach naszych wykazujemy, że jakkolwiek analiza chemiczna i badanie technologiczne dają wyczerpujące informacje, to jednak wymagają one potwierdzenia, a niekiedy i wyjaśnienia, których może dostarczyć badanie promieniami Rentgena.

3. METODOLOGIA BADANIA RENTGENOGRAFICZNEGO

Po ugięciu w siatce krystalicznej M. v. Laue rozpoznął w r. 1912 charakter promieni Rentgena jako promieni świetlnych (drgań elektromagnetycznych). Od tego czasu tak naukowiec, jak inżynier-chemik używają promieni Rentgena przeważnie do badania mikrobudowy ciał krystalicznych. Podobnie jak światło widzialne na rowkach siatki Rowlanda, tak promienie

rentgenowskie uginają się na atomach i tworzą charakterystyczne obrazy ugięcia. Na ich podstawie można kształtować wypowiedzi o atomach, które — połączone w cząsteczki — tworzą siatki przestrzenne w kryształach (tj. regularnie zbudowanych układach). O ile z początku uzyskano w ten sposób duże sukcesy w badaniu kryształów, o tyle wkrótce udało się osiągnąć podobne zjawiska ugięcia w ciałach włóknistych, zbudowanych w miceli. G. L. Clark i van Orden uzyskali w r. 1927 i 1928 pierwsze zdjęcia rentgenowskie azbestów. Azbest uralski został po raz pierwszy zbadany w r. 1927 przez K. V. Wasiliewa.

Autor dokonał zdjęć za pomocą uniwersalnego płaskiego aparatu fotograficznego w połączeniu z aparatem rentgenowskim do badania mikrostruktury. Obydwa przyrządy były wykonane przez VEN Zakłady Transformatorowe i Rentgenowskie w Dreźnie. We wszystkich wypadkach pracowano przy promieniowaniu miedzi. Odległość od włókna do błony fotograficznej wynosiła 30 mm, wielkość otworu przesłony 0,8 mm. Włókna azbestowe zamocowano w ramce o kształcie litery U równoległe do eliptycznego ogniska lampy rentgenowskiej.

4. SPOSÓB WYKORZYSTANIA

Zdjęcia wykorzystano biorąc pod uwagę rozmaite punkty widzenia.

4.1. Określenie zawartości tlenku żelaza

Badanie chemiczne wykazało znaczne różnice w zawartości tlenku żelaza w poszczególnych azbestach. Muszą się one uwydatniać także i na zdjęciach rentgenowskich. Promieniowanie miedzi, stosowane przy

Tabela 1. Zawartość tlenku żelaza we włóknach azbestowych (w przybliżeniu)

Amfibole	Tlenek żelaza w proc.	Chryzotyle	Tlenek żelaza w proc.
Amozyt B 448	30	P 2 (ZSRR) Crude 1 (Kanada)	5-10 0-5
Krokydolit (Kapsztat)	30	Chryzotyl B507 (Afr. Pld.)	0-5
Kleitigshammer (NRD)	5-10	Chryzotyl B700 (Afr. Pld.)	10
Hoh.-Ernstthal (NRD)	5-10	Chryzotyl C585 (Afr. Pld.)	5-10
Tremolit (Finl.)	10-15	Chryzotyl B597 (Afr. Pld.)	10-15
Aktynolit (Finl.)	0-5	Chryzotyl 1217 (Afr. Pld.)	5-10
Antofilit (Australia)	0	Dobsina (CSR)	0

* 1. Techel, Freyer und Lange — Chinesischer Asbest, „Silikat-Technik“ r. 1953, H. 7.
2. Techel und Freyer — Sowjetischer Asbest, „Silikat-Technik“, r. 1953, H. 9.
3. Techel und Freyer — Südatrikanische Asbeste, „Silikat-Technik“, r. 1954, H. 1.
4. Techel und Freyer — Allgemeines über Asbeste, „Silikat-Technik“, r. 1954, H. 2.

zdjęciach, jest bogatsze w energię od własnego promieniowania żelaza. W następstwie tego promieniowanie miedzi wywołuje fluorescencję (promieniowanie wtórne) żelaza. Od zawartości tlenku żelaza zależy też intensywność promieniowania wtórnego. W ten sposób z rozproszonego zaczernienia w otoczeniu nieugiętego promienia pierwotnego można każdorazowo wnioskować o zawartości tlenku żelaza. Przyjmując za punkt wyjścia kilka preparatów znormalizowanych o określonych zawartościach tlenku żelaza, określono w sposób w przybliżeniu jego zawartość w pozostałych włóknach azbestowych. Otrzymane przy tym wyniki zestawiono w tabeli 1.

4.2. Ustalenie okresu identyczności I

Długość okresu identyczności włókna odzwierciedla się w wielkości odstępów pomiędzy liniami warstwicowymi na rentgenogramie. Przy pomiarach porównawczych trzeba brać pod uwagę długość fali zastosowanych monochromatycznych promieni Rentgena. Dzieje się to w ten sam sposób, jaki stosuje się dla określania okresów identyczności przy zdjęciach pojedynczych kryształów

$$I = \frac{n\lambda}{\sin \mu_n}$$

gdzie μ_n jest kątem n -tej linii warstwicowej, określonym odległością n -tej linii warstwicowej od równika i odległością włókno-błona fotograficzna, λ oznacza długość fali promieni Rentgena, a n ilość linii warstwicowych.

Tabela 2 zawiera zestawienie okresów identyczności, mierzonych na poszczególnych włóknach.

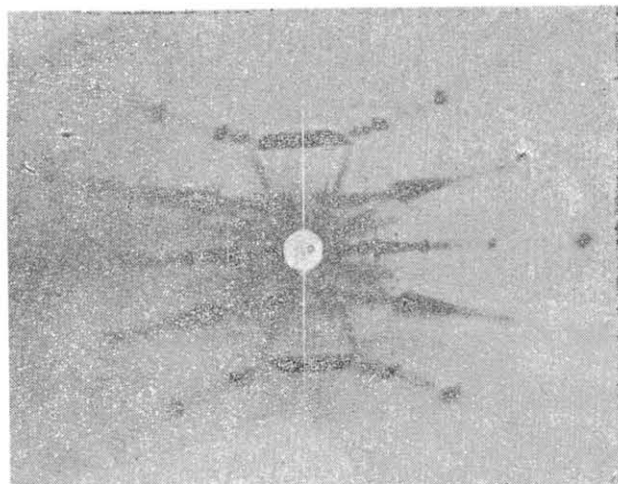
Tabela 2. Okresy identyczności I włókien azbestowych w AE

Amfibole	I	Chryzotyle
Amozyt B448	5,14–5,17 P 2 (ZSRR)	5,27 (8,8)
	Crude I (Kanada)	5,26
Krokydolit (Kapsztat)	5,15–5,17 Chryzotyl B507 (Afr. Pld.)	} 5,25 — 5,28
Klettigs ammer (NRD)	5,27 Chryzotyl B700 (Afr. Pld.)	
Hoh. Ernstthal (NRD)	5,24 Chryzotyl C535 (Afr. Pld.)	
Teemolit (Finl.)	5,27 Chryzotyl B597 (Afr. Pld.)	
Aktynolit (Finl.)	5,31 Chryzotyl 1317 (Afr. Pld.)	} 5,24
Antofilit (Australia)	5,25 Dobsina (CSR)	

4.3. Wnioski z pomiarów okresów identyczności

Wszystkie chryzotyle wykazują okresy identyczności pomiędzy 5,24 i 5,28 AE, wahania należałoby przypisać osiągalnej dokładności pomiaru. Zgadza się więc one dość dobrze, jeżeli chodzi o okres główny. Natomiast chryzotyl P2, pochodzący ze Związku Radzieckiego, wykazuje słaby okres uboczny o 8,8 AE; w podobny sposób występuje przy południowo-afrykańskim chryzotyli 1217 okres uboczny o 6,16 AE. Dotychczas nie udało się w sposób zadowalający wytłumaczyć ich znaczenia. Co do chryzotyli P2, to nie można być pewnym słuszności żadnego przypuszczenia. Przypadek ten ma być jeszcze później zbadany. Co do okresu ubocznego w południowo-afrykańskim chryzotyli 1217, to możliwe są tu dwa wyjaśnienia:

a) wartość 6,16 AE odpowiada dość dokładnie danym dolomitu (6,18 AE). Przemawiałoby to za wartością części włókien o budowie dolomitowej. Potwierdza to także analiza chemiczna, wykazująca wysoką, bo 6-proc. zawartość CaO. Również Mczedłow-Petrosjan zdołał stwierdzić na rentgenogramach udział dolomitu podczas swoich badań serpentynitu.



Ryc. 1. Chryzotyl chiński

b) Drugie wyjaśnienie idzie w odmiennym kierunku. H. Lange wskazał w rozdziale 5, punkt 1 naszej pracy o azbestach chińskich na to, że atomy Si mogą być zastąpione przez atomy Al aż do jednej czwartej ogólnej ich ilości. Jednakże atomy Al mają promień o 0,25 AE większy i z tego powodu rozciągają siatkę przestrzenną. Z analizy chemicznej wynika zawartość Al w wysokości 6,5%, a więc tego rodzaju zmiana atomów leży w zakresie prawdopodobieństwa.

Między azbestami amfibolowymi nie da się stwierdzić wyraźnie różnicy okresów identyczności.

4.4. Zasadnicze cechy charakterystyczne

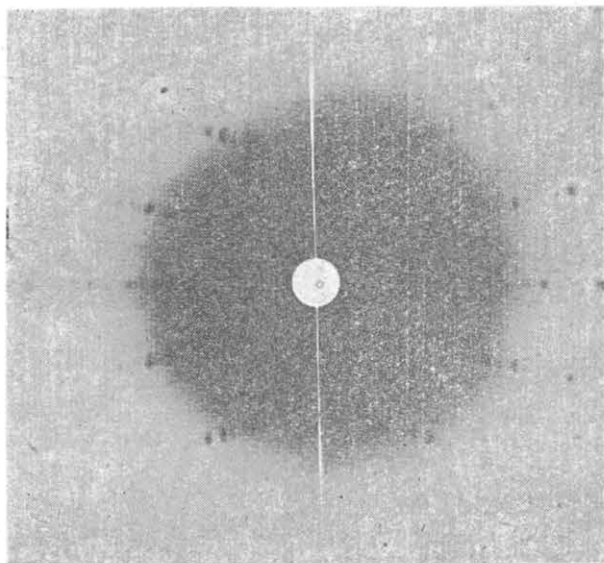
Obydwie grupy główne, tj. chryzotyle (ryc. 1) i amfibole (ryc. 2 i 4) łatwo odróżnić od siebie na rentgenogramach: chryzotyle tworzą obrazy, składające się z kilku zaledwie punktów odbicia, przy czym cztery symetrycznie położone odbicia wykazują specjalnie wyraźne zaczernienia rozchodzące się na zewnątrz, natomiast amfibole tworzą obrazy o znacznie większej ilości odbić o równomiernej ostrości. Według wartości okresu identyczności nie można odróżnić chryzotyli od amfiboli, co stwierdzili także Clark i van Orden. Natomiast, jak mogliśmy się ostatnio przekonać, łatwo jest znaleźć widoczne różnice między poszczególnymi amfibolami. Wymienimy poniżej ich cechy charakterystyczne:

	Ilość odbić (2. linia warstwicowa)	Położenie katowe w odniesieniu do osi włókna
Krokydolit (ryc. 2)	1 (szerokie)	ok. 0–3°
Amozyt (ryc. 3)	2 (szerokie)	ok. ± 8°
Tremolit (ryc. 4)	3	ok: 0°±15°

Pod ilością odbić należy rozumieć ilość punktów leżących symetrycznie względem osi włókna w obszarze ± 18° po obu jej stronach.

Te cechy charakterystyczne szczególnie rzucają się w oczy, przy bliższym zaś rozpatrywaniu widzimy oczywiście także różnice w położeniu wszystkich pozostałych odbić. Tak więc można następująco podporządkować i sklasyfikować badane dalej azbesty:

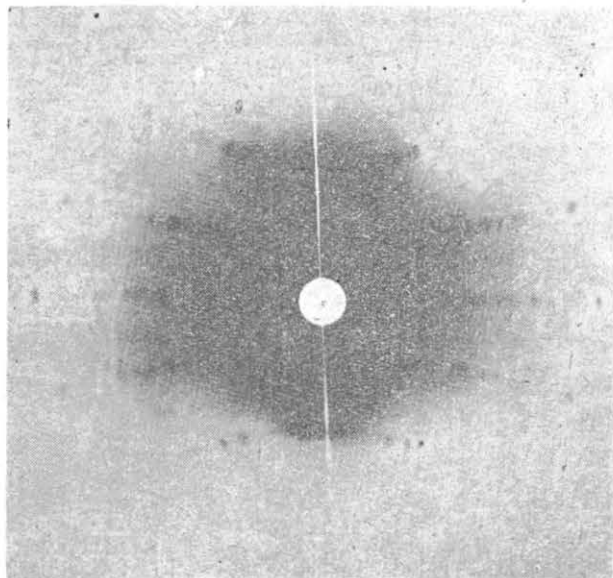
aktynolit	jako	tremolit
dobsina (CSR)	„	chryzotyl
antofilit (Australia)	„	tremolit
Klettigshammer (NRD)	„	krokydolit
Hohenst. Ernstthal (NRD)	„	tremolit



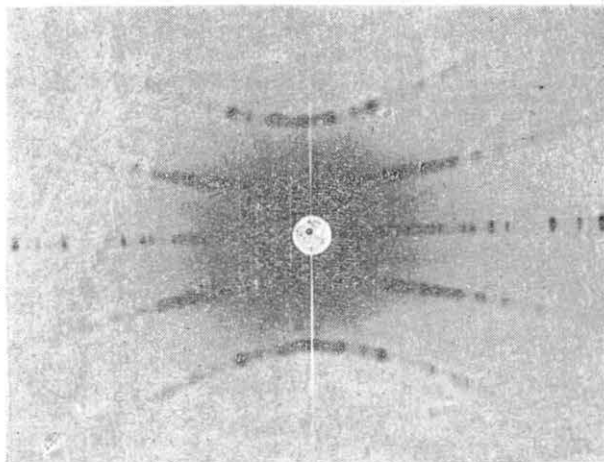
Ryc. 2. Silang-krokydolit

45. Objasnienie różnic zabarwienia

W dwóch wypadkach próbki azbestu tego samego rodzaju wykazywały różne zabarwienia. W rentgenogramie tych próbek na diagram głównej struktury włóknistej nakładaly się jeszcze diagramy części sproszkowanych. W przypadku brązowego amozytu udało się stwierdzić, że linie części sproszkowanych pokrywają się z diagramem sproszkowanego amozytu, a więc obecność części brązowych należy przypisać wpływowi



Ryc. 3. Amozyt jasny



Ryc. 4. Tremolit

zwietrzenia. Analiza chemiczna wykryła zanikanie zawartości FeO i wzrost zawartości Fe₂O₃. W drugim przypadku, w którym chodziło o chiński chryzotyl o ciemnych końcach, początkowo J. Techel wywnioskował na podstawie analizy chemicznej, że „białą część należy sklasyfikować jako chryzotyl, natomiast części ciemnej należy przypisać charakter typu amfibolowego”. Rentgenogram wykazał obok przeważającego charakteru chryzotylowego nakładający się diagram części sproszkowanych, którego linie można było utożsamić z diagramem krokydolit, co potwierdziło powyższe przypuszczenie.

46. Azbest syntetyczny, chryzotyl surowy sproszkowany, silang - krokydolit sproszkowany

Porównania diagramów ciał sproszkowanych pozwalają stwierdzić, że azbest syntetyczny i silang-krokydolit mają prawie jednakowy układ linii, co jednak nie pozwala jeszcze orzec, że zachodzi między nimi całkowita zgodność. Aby to rozstrzygnąć, trzeba byłoby mieć możliwość zbadania azbestu syntetycznego jako włókna. Ustalone na podstawie zdjęć wartości d/n surowego chryzolit zbiegają się w znacznym stopniu z wartościami, otrzymanymi przez Mchedłowa-Petrosjana dla serpentynitu II.

Wyniki wskazują na to, że badanie rentgenowskie azbestu jako uzupełnienie analizy chemicznej może dać cenne informacje i można je stosować do łatwego i pewnego rozróżniania poszczególnych gatunków azbestu.

Chciałbym na tym miejscu złożyć specjalne podziękowanie prof. dr Wiedmannowi za okazane zainteresowanie i cenną pomoc przy wykonywaniu powyższych prac. Inż. dypl. Jürgenowi Techlowi z Fabryki Okładzin Hamulcowych i Wyróbów Tłocznych w Coswig dziękuję za dostarczenie materiałów i za cenne wskazówki. Składam też na tym miejscu podziękowanie laborantowi-chemikowi Reinerowi Schulzemu za staranne i sumienne wykonanie zdjęć rentgenowskich.

SPROSTOWANIE

W artykule Wojciecha Narebskiego w nr 7 „Przeglądu Geologicznego” wkradły się następujące pomyłki, za które przepraszamy autora (red.)

str.	szpalta	wiersz		jest	powinno być
		od góry	od dołu		
286	tytuł			Zastosowanie zasad chemii organicznej w analizie rud, skał i minerałów,	Zastosowanie zasad organicznych w analizie rud, skał i minerałów,
288	lewa		17	w erlenmajerce do 60° w celu całkowitego wytrącenia	w erlenmajerce do 60°. W celu całkowitego wytrącenia