

Analiza złożonych materiałów o strukturze włókien mineralnych przy użyciu nieinwazyjnych metod spektroskopowych

Wioleta ŚMISZEK-LINDERT* – Instytut Mechanizacji Budownictwa i Górnictwa Skalnego, Oddział Zamiejscowy w Katowicach, Centrum Badawcze Materiałów Budowlanych IZOLACJA, Katowice; Anna BAJOREK, Jerzy KUBACKI – Instytut Fizyki im. A. Chełkowskiego, Uniwersytet Śląski, Katowice, Śląskie Międzyuczelniane Centrum Edukacji i Badań Interdyscyplinarnych w Chorzowie, Uniwersytet Śląski, Chorzów

Prosimy cytować jako: CHEMIK 2015, 69, 7, 411–418

Wełna mineralna, zwana również nieorganicznym materiałem izolacyjnym, jest powszechnie używana w przemyśle budowlanym, głównie do termicznej i akustycznej izolacji, ochrony przeciwpożarowej, izolacji rur, oraz jako element wzmacniający cement [1 ÷ 3]. Głównym celem użycia materiałów termoizolacyjnych jest zwiększenie efektywności energetycznej budynków. Dlatego też ich stosowanie jest uzasadnionym pierwszym krokiem w kierunku zmniejszenia energii, potrzebnej do utrzymania odpowiedniej temperatury wewnętrznej pomieszczeń [4 ÷ 6].

Obecnie, w celu uzyskania wysokich standardów w zakresie efektywności energetycznej budynków, wykorzystuje się różnego rodzaju materiały izolacyjne. Stosowane są one zarówno do budowy nowych budynków, jak i renowacji starych, już istniejących [4]. Powszechnie używanymi materiałami, przeznaczonymi do izolacji cieplnej jest m.in. wełna mineralna lub styropian (EPS). Jednak należy podkreślić, że wybór materiału izolacyjnego zależy głównie od jego właściwości cieplnych i fizycznych oraz od jego zastosowania w różnych częściach lub elementach budynku [4]. Typowymi częściami budynków, ocieplanych wełną mineralną są ściany (zewnątrz i wewnątrz), dachy (płaskie lub z małym kątem nachylenia), podłogi i przestrzenie międzystropowe.

Włókniste materiały izolacyjne zostały sklasyfikowane do różnych podgrup, tj. wełna szklana, skalna i żuźlowa. Klasyfikacji tej dokonano na podstawie użytych materiałów wyjściowych (surowców) [7, 8]. Najczęściej stosowanymi surowcami do produkcji wełny mineralnej są m.in. minerały, tj. bazalt, diabaz, wapień, dolomit, granit, oliwin [9, 10]. Z kolei skład chemiczny nieorganicznego materiału izolacyjnego zależy od rodzaju podgrupy, w której się znajduje – wełna skalna lub szklana [2]. Wśród głównych surowców skalnej wełny mineralnej (wytwarzanych przez naturę) znajdują się: bazalt, kamień wapienny i dolomit. Natomiast wełna szklana jest generowana głównie z piasku i stłuczki szklanej, z dodatkiem niewielkiej ilości np. kamienia wapiennego [11].

Skład chemiczny, a także struktura wełny mineralnej i szklanej warunkuje jej dobre właściwości akustyczne, ciepłe oraz przeciwpożarowe. Zatem, zarówno surowce wsadowe, jak i proces produkcji wełny mineralnej oraz szklanej są niezmiernie ważne i stanowią kluczowe elementy tworzenia materiałów finalnych. Należy dodać, że wełna szklana i skalna, to materiały izolacyjne, które skutecznie redukują zużycie energii, i tym samym pomagają osiągnąć zrównoważony rozwój w budynkach.

W artykule przedstawiono analizę ilościową i jakościową wełny mineralnej i szklanej, którą przeprowadzono z użyciem dwóch nie-

inwazyjnych metod spektroskopowych – XRF i XPS. Głównym celem omawianych badań było wykonanie charakterystyki materiałów włóknistych, poprzez analizę ich rzeczywistego składu powierzchniowego i objętościowego. Celem pośrednim była natomiast ocena możliwości wykorzystania obu technik, a także wykazania ich komplementarności.

Część eksperymentalna

Materiał, aparatura i metodyka badawcza

W prezentowanej pracy zostały zbadane materiały włókniste, zawierające element spajający włókna – organiczne lepiszcze. Użyte do badań próbki zostały wyprodukowane przez zagranicznych producentów. Były to płyty ze skalnej wełny mineralnej, wykorzystywane do cieplnej izolacji dachów (dachy płaskie lub z małym kątem nachylenia) oraz wełna szklana w rolce, stosowana głównie do izolacji akustycznej.

Materiały do badań wyprodukowano miesiąc wcześniej przed wykonaniem ich charakterystyki. Zanim przeprowadzono eksperyment próbki kondycjonowano w pokoju klimatycznym przez 24 h, w temperaturze $23 \pm 2^\circ\text{C}$ i wilgotności względnej $50 \pm 5\%$.

Analizy składu chemicznego próbek wełny szklanej i skalnej zostały przeprowadzone w Laboratorium Fizyki Powierzchni oraz w Zakładzie Fizyki Ciała Stałego Śląskiego Międzyuczelnianego Centrum Edukacji i Badań Interdyscyplinarnych w Chorzowie, które należy do Uniwersytetu Śląskiego w Katowicach.

Ilościową i jakościową analizę powierzchni próbek uzyskano przy użyciu spektrometru elektronowego firmy VG Scienta R3000. Źródłem monochromatycznego promieniowania X była lampa rentgenowska, wykorzystująca linię emisyjną K_{α} anody Al o energii równej 1486.60 eV. Pomiary widm fotoemisyjnych zostały wykonane przy parametrze Pass Energy 200. Rejestrację widm fotoemisyjnych wykonano w szerokim zakresie energii wiązania od 0 eV do 1400 eV. Uzyskane widma zostały skalibrowane względem linii C 1s (węgiel alifatyczny) dla energii wiązania wynoszącej 285.00 eV. Średnica analizowanego obszaru badanych próbek wynosiła 800 μm . Wyniki badań spektroskopowych zostały opracowane przy użyciu oprogramowania MultiPak™ (version 9.5.0.8, Ulvac-phi, Inc.).

Analizę fluoroscencyjną XRF wykonano przy użyciu spektrometru ZSX PRIMUS II firmy Rigaku, wyposażonego w lampę rentgenowską z anodą rodową (Rh) o mocy 4 kW. Aparat ten analizuje szeroki zakres pierwiastków, od berylu do uranu. Głębokość analizowanego materiału sięgała powyżej 1 μm .

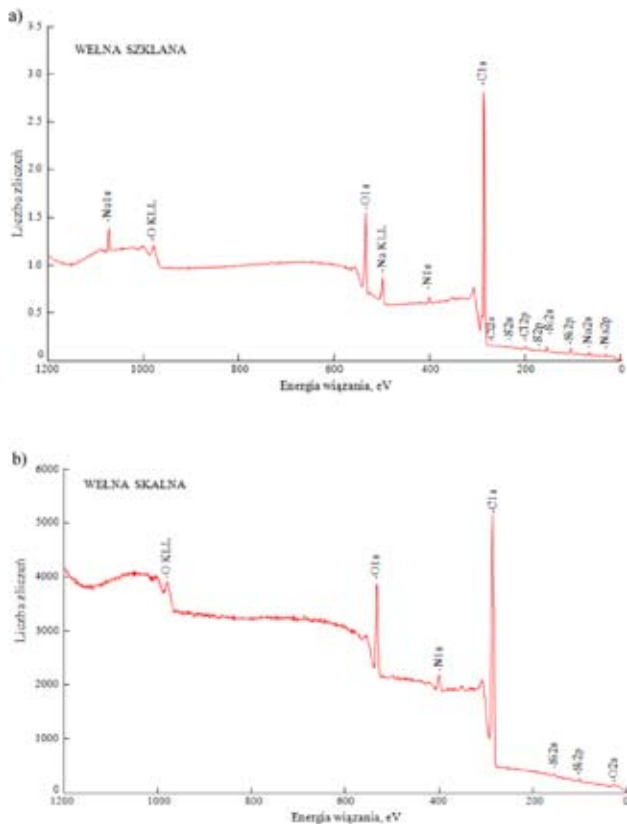
W metodzie XRF czułość detekcji charakteryzuje się na poziomie ppm, natomiast w przypadku techniki XPS detekcja pierwiastków znajduje się na poziomie 1% atomowego.

Autor do korespondencji:

Dr Wioleta ŚMISZEK-LINDERT, e-mail: w.lindert@imbigs.pl

Omówienie wyników badań

Wyniki badań, wykonanych przy użyciu metody XPS, zostały przedstawione na Rysunku 1(a) i (b). Na Rysunku 2(a) i (b) zaprezentowano stężenia metali ciężkich w analizowanych próbkach wełny. Wyniki jakościowej i ilościowej analizy, uzyskane za pomocą techniki XRF, zilustrowano na Rysunku 3(a) i (b) oraz Rysunku 4(a) i (b).



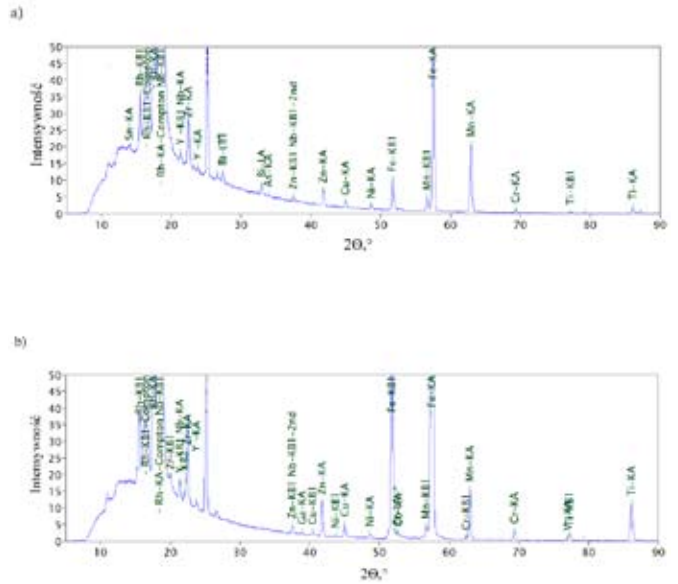
Rys. 1. Widmo XPS a) wełny szklanej, b) wełny skalnej

Analiza widma XPS wełny szklanej wskazuje, że składa się ono z siedmiu głównych pasm skoncentrowanych przy następujących energiach wiązania: 1072.14 eV, 533.50 eV, 401.43 eV, 285.00 eV, 104.40 eV, 170.74 eV oraz 200.72 eV (Rys. 1(a)). Energia wiązania fotoelektronów wynosząca 1072.14 eV odpowiada stanom sodu Na 1s, sugerując obecność tlenku sodu (Na_2O). Z kolei bardzo słaba linia Ni 1s charakteryzująca się energią wiązania fotoelektronów, wynoszącą w przybliżeniu 401.00 eV była wyemitowana przez materiały wsadowe, których użyto w procesie produkcji wełny szklanej, np. woda amoniakalna ($\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$).

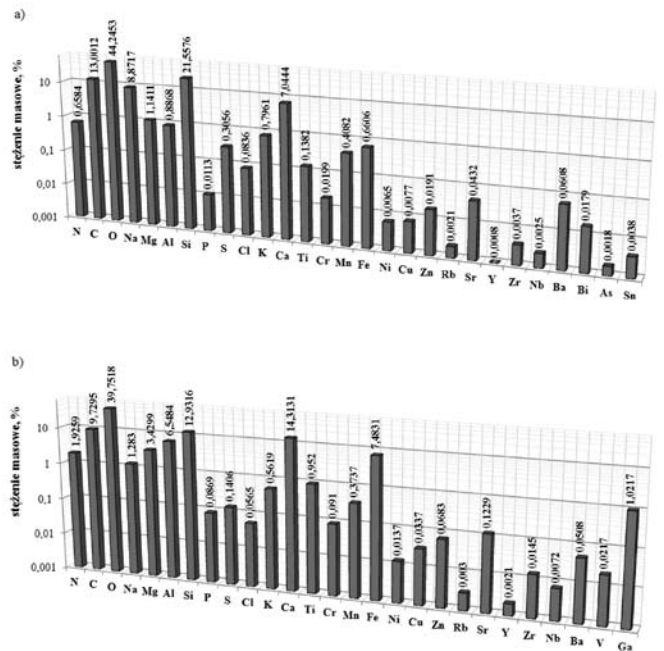
Energia wiązania fotoelektronów wynosząca 104.40 eV odpowiada stanom Si 2p. Obecność pików krzemu (Si) można najprawdopodobniej utożsamiać z obecnością tlenku krzemu (SiO_2). Należy zaznaczyć, że wartość energii wiązania odpowiadająca pikowi Si 2p została już opisana w literaturze [12]. Z kolei słaba linia, z maksimum energii wiązania fotoelektronów wynoszącą 170 eV, może pochodzić od siarczanu amonu ($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$).

Analiza fotoemisyjnego widma przeglądowego próbki wskazuje również na obecność chloru (linia o energii 200 eV), tlenu (linia o energii 533.50 eV) i węgla (linia o energii 285.00 eV).

Analiza widma wełny skalnej dowodzi, że składa się ono z czterech głównych pasm skoncentrowanych przy następujących energiach wiązania: 532.50 eV, 399.90 eV, 285.00 eV i 103.20 eV (Rys. 1(b)). Porównując Rys. 1(a) i (b) można zaobserwować, że widmo XPS wełny skalnej wykazuje pewne podobieństwo do widma wełny szklanej.



Rys. 2. Widmo XRF a) wełny szklanej, b) wełny skalnej ukazujące metale ciężkie w próbkach

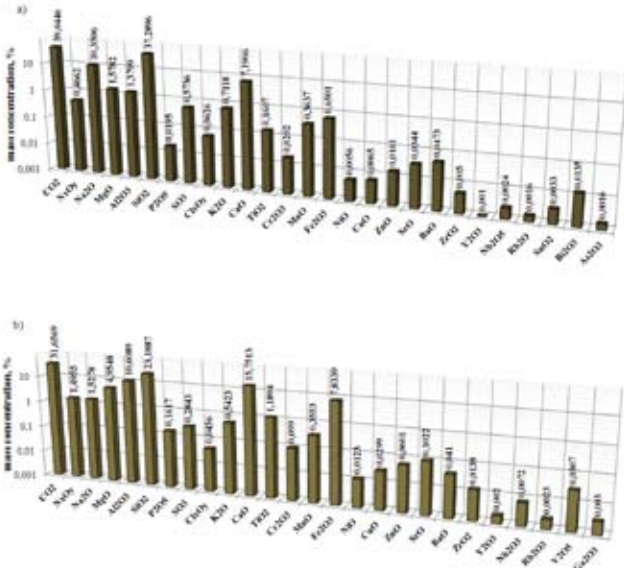


Rys. 3. Jakościowa analiza a) wełny szklanej, b) wełny skalnej używając metody XRF – skład pierwiastkowy (% masowy). Wykresy przedstawiono w skali logarytmicznej

Linia C 1s (285 eV) charakteryzująca się największą intensywnością pochodzi najprawdopodobniej od składników mineralnych, takich jak wapień (złożony głównie z CaCO_3) lub dolomit (składający się w 90% z $\text{CaMg}[\text{CO}_3]_2$).

Na uwagę zasługuje fakt, iż zawartość węgla, w obu badanych próbkach wełny, charakteryzuje się znacznym udziałem. Analiza kształtu linii C 1s (szerokość połowkowa wynosi 2.83 eV) może sugerować obecność węgla, również związanego z tlenem w postaci CO_2 . Udział molekuł CO_2 może być spowodowany tym, że włókniste izolacje odznaczają się dużą porowatością, sięgającą powyżej 99%, a pomiędzy porami znajduje się powietrze. Dlatego też molekuly CO_2 , traktowane jako zanieczyszczenie, mogą być adsorbowane na powierzchni włókien badanego materiału. Dodatkowo należy podkreślić, że uzyskane wyniki metodą XPS odnoszą się do cienkiej warstwy powierzchniowej próbki (wynoszącej od 2–3 nm; (Rys. 5)) i będą się różniły od rezultatów uzyskanych techniką XRF, w której

rejestrowany sygnał pochodzi z większej głębokości analizowanej próbki. Stężność powyższych rozważań znajduje potwierdzenie w uzyskanych wynikach badań. Wykazano, że obecność cząsteczek dwutlenku węgla znajduje się na poziomie 32 i 39% wagowych (spójrz Rys. 4 (a) i (b)) i jest praktycznie dwukrotnie mniejsza w porównaniu do rezultatów uzyskanych techniką XPS (Tab. 1). Tak więc pewien procent molekuł CO₂ może ulec nie tylko adsorpcji na powierzchni włókien, ale również ich obecność może zostać zidentyfikowana we wnętrzu niektórych włókien (włókna są generowane w procesie rozwłókniania za pomocą powietrza).

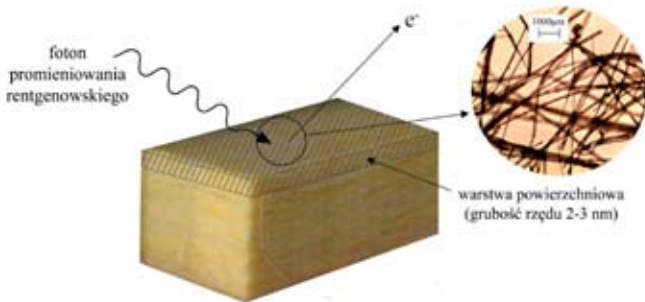


Rys. 4. Ilościowa analiza a) wełny szklanej, b) wełny skalnej używając metody XRF – skład w przeliczeniu na tlenki (% masowy). Wykresy przedstawiono w skali logarytmicznej

Źródłem węgla mogą być także substancje organiczne, którymi impregnowane są włókna wełny szklanej i skalnej celem zabezpieczenia ich przed wilgocią, tj. olej mineralny, czy silikony.

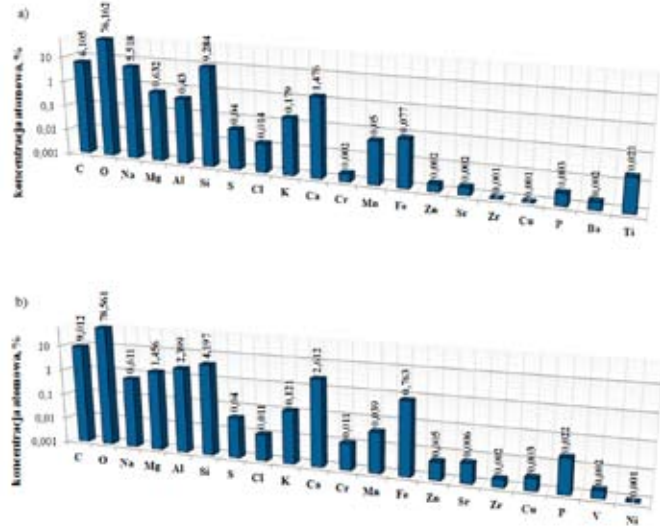
Analiza energii wiązania O1s (~530 eV) wskazuje na istnienie połączeń tlenu z węglem w węglanach oraz z pierwiastkami w tlenkach. Z kolei pik położony przy energii wiązania wynoszącej ~103 eV odpowiada Si2p. Można uznać, że wskazuje on na obecność głównego składnika – tlenu krzemu.

Analiza składu chemicznego wełny szklanej pozwoliła na ustalenie zawartości procentowej metali ciężkich, tj.: Cr, Ti, Fe, Sn, Rh, Nb, Zn, As, Mn, Zr, Y (Rys. 2(a)). Z kolei w wełnie skalnej zidentyfikowano Mn, Ti, V, Fe, Ni, Cu, Zn, Zr, Cr i Ga (Rys. 2(b)). Stężenia zidentyfikowanych pierwiastków, z wyjątkiem Fe, dla wełny skalnej są stosunkowo niskie. Wyższe stężenia pierwiastków, tj.: Cr, Ti, Zn, Zr, ustalono natomiast dla wełny szklanej.



Rys. 5. Głębokość analizy wełny izolacyjnej w technice XPS i obraz struktury wewnętrznej wełny. Obserwację optyczną struktury wełny mineralnej przeprowadzono przy użyciu spolaryzowanego mikroskopu OLYMPUS BX51

Wyniki badań wełny szklanej uzyskane przy użyciu metody XRF zostały zaprezentowane na Rysunku 3(a) i 4(a). Rysunek 4(a) przedstawia wyniki przeliczone na masowy udział tlenków w procentach. Można zauważyć, że procentowy udział dominujących tlenków SiO₂, Na₂O, Al₂O₃, CaO, MgO oraz Fe₂O₃ wynosi odpowiednio 37,30%, 10,40%, 1,40%, 7,20%, 1,60% i 0,65%.



Rys. 6. Ilościowa analiza a) wełny szklanej, b) wełny skalnej używając metody XRF – skład pierwiastkowy (koncentracja atomowa). Wykresy przedstawiono w skali logarytmicznej

Z kolei na Rysunku 4(b) zaprezentowano wyniki XRF wełny skalnej. Odnotowano, że stężenie SiO₂ w wełnie skalnej wynosi ok. 23%, i jego wartość jest prawie dwukrotnie mniejsza niż w przypadku wełny szklanej. Należy podkreślić, że w obu analizowanych próbkach SiO₂ stanowi główny składnik. Zawartość tlenu wapnia (CaO) jest dwa razy większa w wełnie szklanej (wełna szklana: 7,20%; wełna skalna: 15,80%). Z kolei stężenie Al₂O₃ jest prawie 10-krotnie większe w wełnie skalnej. Odwrotną sytuację można zaobserwować w przypadku tlenu sodu, stężenie Na₂O w wełnie skalnej jest znacząco niższe (1,50%) w porównaniu do wełny szklanej (10,40%) (patrz Rys. 4(a) i (b)). Ponadto, wełna skalna charakteryzuje się wyższą zawartością Fe₂O₃ (~8%), niż wełna szklana (~0,65%), nadając jej większą wytrzymałość cieplną oraz ciemny kolor [13].

Dla porównania, typowy skład chemiczny wełny skalnej wynosi: 40–52% SiO₂, 8–13% Al₂O₃, 5,5–6,5% Fe₂O₃, 10–12% CaO, 8–15% MgO [9], a wełny szklanej charakteryzuje się następującymi zakresami: 45–70% SiO₂, 0–7% Al₂O₃, 0–5% Fe₂O₃, 5–13% CaO, 0–5% MgO [14]. Zatem uzyskane wyniki, w przypadku wełny skalnej różnią się od danych literaturowych. Dla wełny szklanej są porównywalne, aczkolwiek zawartość SiO₂ jest niższa.

Tablica 1

Atomowa i masowa koncentracja pierwiastków w wełnie szklanej i skalnej uzyskana przy użyciu techniki XPS

Próbka	Koncentracja atomowa, %						
	C	N	O	Na	Si	S	Cl
Wełna szklana	81,89	1,17	12,94	1,96	1,33	0,46	0,26
Wełna skalna	85,00	3,08	11,25	-	0,67	-	-
Próbka	Zawartość pierwiastka, % wagowy						
	C	N	O	Na	Si	S	Cl
Wełna szklana	74,90	1,25	15,76	4,42	2,84	1,12	0,71
Wełna skalna	80,84	3,42	14,26	-	1,48	-	-

Koncentracja atomowa wełny szklanej i skalnej, przy użyciu techniki XRF, została przedstawiona na Rysunku 6(a) i (b). W Tablicy I przedstawiono stężenie atomowe obydwu próbek, uzyskane za pomocą metody XPS.

Otrzymany skład chemiczny badanych wełen, z wykorzystaniem obu metod, znacząco różni się od zawartości atomowej pierwiastków chemicznych (patrz Rys. 6(a) i (b), jak również Tab. I). Dla przykładu, średnia zawartość tlenu w wełnie szklanej wynosi ~80% dla metody XRF i ~13% w przypadku XPS. Różnice te są spowodowane różną głębokością analizy w użytych technikach.

Podsumowanie

Wyniki przeprowadzonych badań wskazują, że metodą XRF można zidentyfikować zarówno główne składniki, jak i wybrane pierwiastki śladowe w złożonych materiałach, takich jak wełna szklana oraz skalna. Wyniki składu chemicznego uzyskane metodą XRF odnoszą się do objętości próbki badanego materiału. Z kolei analiza wykonana techniką XPS dostarcza wyników z cienkiej warstwy powierzchniowej próbki. Dlatego też różnica głębokości jest źródłem odmiennych zawartości zidentyfikowanych składników. Drugim aspektem jest wykrywalność pierwiastków; w metodzie XRF czułość detekcji jest na poziomie ppm, natomiast w przypadku techniki XPS na poziomie 1% atomowego. Z tego porównania widać przewagę metody XRF. Użycie obu technik, które wzajemnie się uzupełniają, pozwala uzyskać pełniejszy obraz analizowanych materiałów.

Przeprowadzone analizy dowodzą również, że próbki wełen różnią się między sobą, głównie pod względem składu ilościowego. Ich skład chemiczny jest zróżnicowany, i charakteryzuje się zawartością głównie takich tlenków, jak: SiO_2 , Al_2O_3 , CaO , MgO i Fe_2O_3 (w przypadku wełny skalnej). Należy dodać, że skład chemiczny obu materiałów włóknistych jest bardzo ważny, ponieważ wpływa m.in. na własności mechaniczne włókien. Również na podstawie składu włókna szacowana jest wartość współczynnika kancerogenności (KI), który pozwala określić potencjalne ryzyko dla zdrowia ludzi. Przeprowadzone analizy wykazały, że skład badanych wełen różni się od wartości literaturowych, dlatego też będzie on przedmiotem dalszych rozważań badawczych.

Dodatkowo trzeba podkreślić, że spektrometr XRF jest bardzo użytecznym narzędziem do oceny zawartości metali ciężkich w włóknistych materiałach izolacyjnych.

Literatura

- Muller A., Leydolph B., Stanelle K.: *Recycling mineral wool waste – technologies for the conversion of the fiber structure*. Part I. *Interceram* 2009, **58**, 378–381.
- Väntsi O., Kärki T.: *Utilization of recycled mineral wool as filler in wood – polypropylene composites*. *Construction and Building Materials* 2014, **55**, 220–226.
- Cheng A., Lin W.T., Huang R.: *Application of rock wool waste in cement – based composites*. *Materials and Design* 2011, **32**, 636–642.
- Tettey U.Y.A., Dodoo A., Gustavsson L.: *Effects of different insulation materials on primary energy and CO₂ emission of a multi-storey residential building*. *Energy and Building* 2014, **82**, 369–377.
- Mazor M., Mutto J., Russell D., Keoleian G.: *Life cycle greenhouse gas emissions reduction from rigid thermal insulation use in buildings*. *Journal of Industrial Ecology* 2011, **15**, 2, 284–299.
- Pargana N., Pinheiro M.D., Silvestre J.D., De Brito J.: *Comparative environmental life cycle assessment of thermal insulation materials of buildings*. *Energy and Buildings* 2014, **82**, 466–481.
- Blagojević B., Širok B., Hočevar M.: *Cooling of the fibres in mineral wool produced by a double-disc spinning machine*. *Ceramics – Silikaty* 2009, **53**, 1, 25–30.
- World Health Organization (WHO). *International Programme on Chemical Safety Environmental Health Criteria 77. Man-Made Mineral Fibres*, http://whqlibdoc.who.int/ehc/WHO_EHC_77.pdf (Accessed 25 February 2015).
- Širok B., Blagojević B., Bullen P.: *Mineral wool, production and properties*, Woodhead Publishing in Materials, Cambridge 2008.
- Borkiewicz J.: *Włókna mineralne w budownictwie i przemyśle – produkcja i zastosowanie*. Wydawnictwo Arkady, Warszawa 1975, p. 25.
- Korngut J.: *Materiały izolacyjne*. Wydawnictwo Arkady, Warszawa 1968, pp. 261 and 305.
- Aarnik W.A.M., Weishaupt A., Van Silfout A.: *Angle-resolved X-ray photoelectron spectroscopy (ARXPS) and a modified Levenberg-Marquardt fit procedure: a new combination for modeling thin layers*. *Applied Surface Science* 1990, **45**, 37–48.
- Deák T., Czigány T.: *Chemical Composition and Mechanical Properties of Basalt and Glass Fibers: A Comparison*. *Textile Research Journal* 2009, **79**, 645–651.
- IARC *monographs on the evaluation of carcinogenic risks to humans: man-made vitreous fibers* (Vol. 81). Lyon: International Agency for Research on Cancer, 2002, pp.43–80.

*Dr Wioleta ŚMISZEK-LINDERT zatrudniona obecnie na stanowisku adiunkta w Instytucie Mechanizacji Budownictwa i Górnictwa Skalnego, jest absolwentką Wydziału Matematyki, Fizyki i Chemii Uniwersytetu Śląskiego w Katowicach. Doktorat w 2009 r. na Wydziale Matematyki, Fizyki i Chemii, Instytutu Chemii Uniwersytetu Śląskiego w Katowicach; wyróżniona praca doktorska. Członek Polskiego Towarzystwa Chemicznego (od 2013 r.). Główne obszary zainteresowań: fizyka budowli, budownictwo energooszczędne, ochrona środowiska w budownictwie.
e-mail: w.lindert@imbigs.pl; tel.: (32) 258 13 73

Dr Anna BAJOREK – absolwentka Uniwersytetu Śląskiego w Katowicach. Doktorat w 2006 r. na Wydziale Matematyki, Fizyki i Chemii, Instytutu Fizyki Uniwersytetu Śląskiego w Katowicach. Zatrudniona obecnie na stanowisku adiunkta w Zakładzie Fizyki Ciała Stałego Instytutu Fizyki Uniwersytetu Śląskiego w Katowicach, mieszczącym się w nowoczesnym Śląskim Międzyuczelnianym Centrum Edukacji i Badań Interdyscyplinarnych w Chorzowie. Specjalność – magnetyzm, struktura elektronowa materiałów magnetycznych, nanomateriały magnetyczne ich otrzymywanie metodą *ball-milling* oraz charakterystyka, spektroskopia fotoelektronów, spektroskopia fluorescencyjna materiałów środowiskowych

Dr Jerzy KUBACKI absolwent Uniwersytetu Śląskiego w Katowicach. Doktorat w 2007 r. na Wydziale Matematyki, Fizyki i Chemii, Instytutu Fizyki Uniwersytetu Śląskiego w Katowicach. Zatrudniony w Zakładzie Fizyki Ciała Stałego Instytutu Fizyki Uniwersytetu Śląskiego w Katowicach. Naukowe zainteresowania: analiza powierzchni ciał stałych przy użyciu metod: XPS, UPS, ToF-SIMS i AES.

UZUPEŁNIENIE

Autorzy publikacji pt. Biokatalityczna transformacja epoksy- oraz winylofosfonianów (CHEMIK 2015, **69**, 5, 273–280) pragną uzupełnić informację dotyczącą źródła finansowania wydania publikacji naukowej w miesięczniku CHEMIK.

„Projekt współfinansowany ze środków Krajowego Naukowego Ośrodka Wiodącego KNOW na lata 2014–2018 dla Wrocławskiego Centrum Biotechnologii”.

„Project supported by Wrocław Centre of Biotechnology, programme The Leading National Research Centre (KNOW) for years 2014-2018”.