

WSTĘPNA ANALIZA MATERIAŁOWA PRÓBEK 1-5

Wojciech Fabianowski, Jan S. Jaworski

Abstract

Samples obtained as remains of Tu-154M plane and of a soil from the accident area were preliminary examined by the determination of their chemical composition and surface contaminations. Surface was analyzed by microphotographs using scanning electron microscopy (SEM) and the identification of different elements was made using the energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS) as well as wavelength dispersive X-ray fluorescence spectrometry (XRF). In the sample of duralumin alloy oxygen, silicon, carbon and iron as well as traces of some other elements were identified beside aluminium but no copper and zinc, typical for aeronautical duralumin materials. After abrasive polishing inside the alloy sample the α phase (FeMnSi) was identified and particles of evolved silicon. The presence of carbon and nitrogen in the sample of a fabrics indicated the polyamide fibres. Oxygen, silicon and aluminium as well as smaller amount of iron, potassium and magnesium were present among contaminations of the fabrics sample. Results obtained correspond qualitatively to aluminosilicates of clays. Microphotographs obtained with the polarized light microscopy (PLM) supported the presence of micro-crystals on surfaces partially similar to those from a soil. In the dust from samples of the glass more calcium than silicon was found in contrary to results for soil and fabrics samples.

Keywords - Material analysis, energy dispersive X-ray spectroscopy, fluorescent X-ray spectrometry, scanning electron microscopy

Streszczenie

Próbki otrzymane jako szczątki z samolotu Tu-154M i gruntu z obszaru wypadku zostały wstępnie zbadane pod kątem składu chemicznego i zanieczyszczeń na powierzchni. Wykonano zdjęcia powierzchni metodą skaningowej mikroskopii elektronowej (SEM) i identyfikację różnych pierwiastków metodami spektroskopii rentgenowskiej z dyspersją energii (EDS) oraz fluorescencyjną spektrometrią rentgenowską z dyspersją długości fali (XRF). W próbce stopu duralowego oprócz glinu stwierdzono obecność tlenu, krzemu, węgla i żelaza oraz śladowe ilości innych pierwiastków, natomiast brak miedzi i cynku typowych dla stopów lotniczych. Po zeszlifowaniu w stopie glinu stwierdzono obecność fazy α (FeMnSi) oraz cząstki wydzielonego krzemu. W próbce tkaniny z tworzywa stwierdzono obecność węgla i azotu, wskazujące na włókna poliamidowe. W skład zanieczyszczeń na tkaninie wchodził tlen, krzem, glin, a także w mniejszej ilości żelazo, potas i magnez. Odpowiada to jakościowo glinokrzemianom materiałów ilastych gruntu, a zdjęcia mikroskopowe w świetle spolaryzowanym (PLM) potwierdziły obecność mikrokryształów, częściowo podobnych do tych z gruntu. W pyłe na fragmentach szyb stwierdzono więcej wapnia niż krzemu, odwrotnie niż w próbkach gruntu i zanieczyszczeń na tkaninie.

Słowa kluczowe – Analiza materiałowa, rentgenowska spektroskopia dyspersyjna, fluorescencyjna spektrometria rentgenowska, skaningowa mikroskopia elektronowa

1. WPROWADZENIE

Komisji Badania Wypadków Lotniczych Lotnictwa Państwowego w "Raporcie końcowym z badania zdarzenia lotniczego nr. 192/2010/11 samolotu Tu-154M nr 101 zaistniałego dnia 10 kwietnia 2010 r. w rejonie lotniska SMOLEŃSK PÓŁNOCNY" w punkcie **1.16. Badania i ekspertyzy** stwierdziła, że "wykorzystano analizę szczątków ubrań i rzeczy osobistych ofiar katastrofy na obecność nietypowych substancji chemicznych wykonaną na zlecenie Wojskowej Prokuratury Okręgowej w Warszawie" [1], a przy ocenie **stanu technicznego samolotu w chwili wypadku** (punkt **2.14**) "Nie stwierdzono śladów detonacji materiałów wybuchowych ani paliwa lotniczego" [2]. W raporcie nie ma żadnych szczegółów wykonanych analiz. W dodatku wykonano "badania laboratoryjne paliwa zatankowanego do samolotu w dniu 9.04" [2] natomiast z raportu wynika jednoznacznie, że nie wykonano żadnej analizy chemicznej szczątków samolotu, a powyższa ocena Komisji powstała jedynie na podstawie "ogłędzin szczątków samolotu" [3].

Tymczasem analiza chemiczna śladów zanieczyszczeń na szczątkach samolotu może być źródłem istotnych informacji dotyczących zarówno przebiegu katastrofy jak i jej ewentualnych przyczyn. Oczywiście, wiarygodne oznaczenie chemicznego składu zanieczyszczeń wymaga spełnienia szeregu warunków, takich jak:

- 1) znajomość składu oryginalnego materiału,
- 2) określenie z jakiego fragmentu samolotu pochodzi próbka badana, co także rzutuje na skład materiału,
- 3) reprezentatywność próbki dla danego fragmentu,
- 4) duża ilość próbek w celu zastosowania analizy statystycznej wyników,
- 5) znajomość historii próbki od momentu pobrania do analizy, by móc oszacować ewentualne dodatkowe zanieczyszczenia.

Żaden z tych warunków nie jest jednak spełniony w rozpatrywanym przez nas przypadku. Utrudnia to wykonanie analiz i zmniejsza ich wiarygodność, ale nie przekreśla możliwości otrzymania wyników interesujących dla różnych hipotez przyczyn i przebiegu katastrofy.

W niniejszym opracowaniu zaproponowano metody badawcze z zakresu analizy materiałowej, obejmujące mikroskopię i spektrometrię rentgenowską, przydatne do charakterystyki chemicznej zanieczyszczeń na powierzchni. Propozycję zilustrowano wstępną analizą próbek otrzymanych jako szczątki samolotu Tu-154M z lotniska Smoleńsk Północny oraz próbki gruntu (G1) z tego obszaru. Próbki szczątków samolotu obejmują fragment metalowy ze stopu aluminiowego (S1), fragment tkaniny z tworzywa sztucznego (PAS) oraz fragmenty szyb ze szkła

1) Dr hab. inż. Wojciech Fabianowski, Politechnika Warszawska, Wydział Chemiczny (e-mail: wofab@ch.pw.edu.pl).

2) Prof. dr hab. Jan S. Jaworski, Uniwersytet Warszawski, Wydział Chemii (e-mail: jaworski@chem.uw.edu.pl).

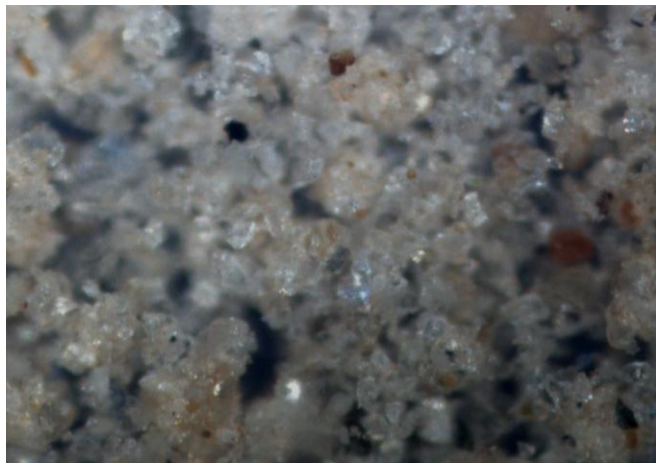
organicznego (G10 i G20). Dokładne określenie z jakiej części samolotu pochodzą próbki badane nie było przez nas podejmowane, chociaż ma to istotne znaczenie przy próbach ustalenia oryginalnego składu chemicznego materiału.

Prezentowane wyniki mają pokazać możliwości badawcze zastosowanych metod, przekonać o tym, że mikroskopowe ślady obcych, nietypowych materiałów w dalszym ciągu mogą się znajdować na szczątkach samolotu i wskazać na zasadność ich systematycznych badań.

2. WYNIKI POMIARÓW

2.1. Badanie próbki gruntu G1

Na powierzchni próbek szczątków samolotu gołym okiem można rozróżnić ślady przypominające gliniasty grunt. Dla porównania z dalszymi badaniami należało więc zanalizować próbkę gruntu z obszaru katastrofy. Zdjęcie mikroskopowe próbki gruntu G1 w świetle krzyżowo spolaryzowanym przedstawiono na Rys. 1. Widać wyraźne ziarna o rozmiarach poniżej 100 μm substancji dwójłomnych, którymi mogą być: krzemionka, różne krzemiany i glinokrzemiany [4]. Rdzawy kolor jak zwykle w materiałach ilastych może pochodzić od uwodnionego tlenku lub wodorotlenku żelaza(III). Analiza metodą fluorescencyjnej spektrometrii rentgenowskiej z dyspersją długości fali (XRF) potwierdziła obecność krzemu jako głównego składnika (23.95% wagowych z błędem 0.50%) oraz glinu (3.25 \pm 1.72%), potasu (2.37 \pm 0.90%), żelaza (1.78 \pm 0.44%) oraz w ilościach poniżej 1% (ale z błędami >1%) wapnia, tytanu, cyrkonu, magnezu i kilku innych pierwiastków.

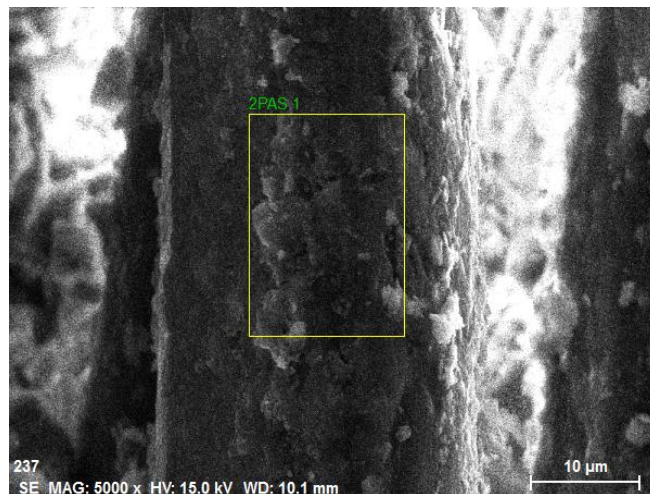


Rys. 1. Zdjęcie mikroskopowe próbki gruntu G1 w świetle krzyżowo spolaryzowanym; powiększenie 50x.

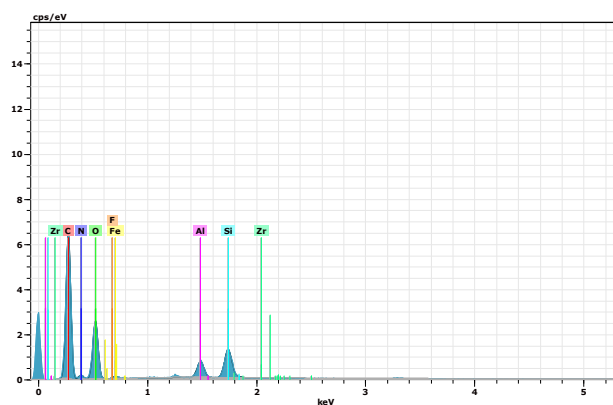
2.2. Badanie próbki tkaniny PAS

W celu określenia składu pierwiastkowego próbki tkaniny wykonano metodą spektroskopii rentgenowskiej z dyspersją energii (EDS) pięć pomiarów dla fragmentów próbki o różnej wielkości powierzchni dokumentując jednocześnie analizowaną powierzchnię zdjęciami mikroskopowymi metodą SEM (przy powiększeniach 2651x lub 5000x). Typowe zdjęcie pojedynczego włókna z widocznymi zanieczyszczeniami pokazano na Rys. 2, a przykładowe widmo EDS dla niego na Rys. 3. Z otrzymanych zdjęć wyraźnie wynika, że każde oznaczenie obejmowało inny stosunek powierzchni samych włókien tkaniny i zanieczyszczeń na nich. Głównymi składnikami

próbki są tlen, węgiel, a także krzem i azot, przy czym zawartość tych dwóch ostatnich pierwiastków silnie zależy od stosunku powierzchni włókna i zanieczyszczeń w analizowanym obszarze. Ze wzrostem procentowej zawartości atomów węgla dla danego pomiaru maleje



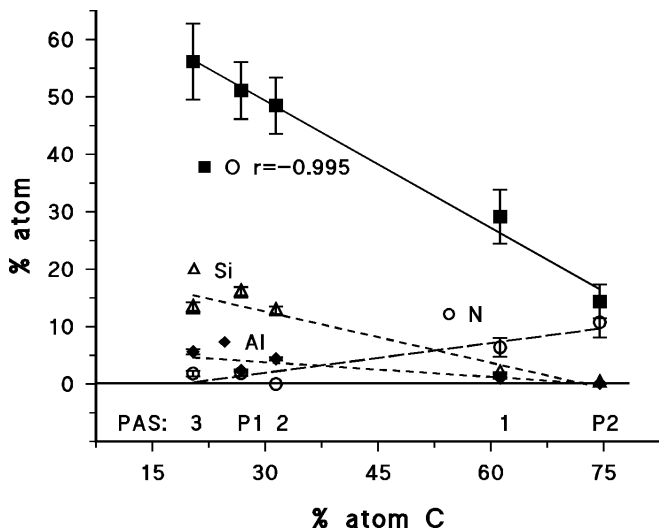
Rys. 2. Zdjęcie mikroskopowe SEM próbki tkaniny PAS z zaznaczonym obszarem pomiaru EDS; powiększenie 5000x.



Rys. 3. Widmo EDS próbki tkaniny PAS z obszaru zaznaczonego na Rys. 2.

procentowa zawartość atomów tlenu, krzemu i glinu, natomiast rośnie zawartość azotu, co ilustruje Rys. 4. Liniowe zależności są statystycznie istotne a ich współczynniki korelacji wysokie: $r = -0.995$ dla tlenu, -0.967 dla krzemu, $+0.935$ dla azotu. Dla glinu $r = -0.887$, ale po usunięciu punktu z największym odchyleniem, pozostałe cztery spełniają korelację ze współczynnikiem $r = -0.998$. W powiązaniu ze zdjęciami SEM, pokazującymi stosunek powierzchni samych włókien i zanieczyszczeń na nich dla każdego pomiaru, można wnioskować, że węgiel i azot są głównymi składnikami włókien samej tkaniny, a tlen, krzem i glin głównymi składnikami zanieczyszczeń. Obecność azotu wskazywać może na włókna poliamidowe, jedne z najpopularniejszych. Ich dalsza identyfikacja jest możliwa po określeniu stosunku atomowego węgla i azotu. Dla pojedynczych pomiarów ten stosunek nie jest wyznaczony dostatecznie dokładnie i zmienia się od 7 do 14, a powinien być stały dla danego polimeru. Jeśli zignoruje się jeden z pomiarów, w którym zidentyfikowano węgiel, ale nie stwierdzono obecności azotu i dla pozostałych 4 pomiarów wykreśli się zależność zawartości procentowej węgla od azotu, to otrzymuje się liniową zależność ze współczynnikiem korelacji $r = 0.971$ i nachyleniem równym

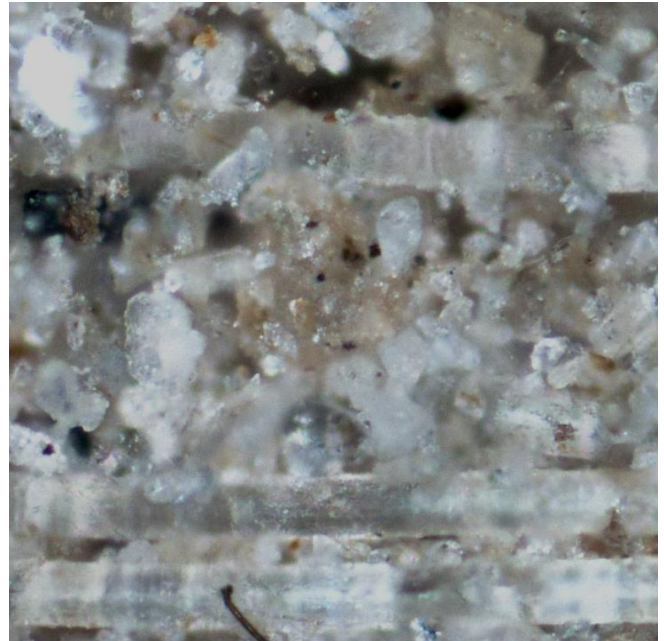
5.9. Odpowiada to stosunkowi stechiometrycznemu węgla do azotu 6, jak dla najpopularniejszych włókien poliamidowych: poliamidu 6 o wzorze $(C_6H_{11}NO)_n$ lub poliamidu 6,6 (nylon) o wzorze $(C_{12}H_{22}N_2O_2)_n$; ich rozróżnienie jest możliwe za pomocą określenia temperatury topnienia: wynosi ona ok. 220° i 255° C odpowiednio dla PA6 i PA6,6. Powyższe sugestie wskazują na to, że tlen jest zarówno składnikiem tkaniny jak i zanieczyszczeń. W przypadku obu poliamidów stechiometryczna ilość tlenu i azotu jest taka sama, różnica zawartości procentowej tlenu i azotu (którego jest znacznie mniej) powinna więc odpowiadać zawartości tlenu tylko w zanieczyszczeniach. Różnica ta wykreślona względem zawartości procentowej atomów węgla daje linię prostą, analogicznie jak na Rys. 4, ze współczynnikiem korelacji niewiele gorszym $r = -0.991$, nie zmienia to więc poprzednich wywodów. Wnioski identyfikujące poliamid są oczywiście trywialne, ale pokazują możliwości analizy chemicznej określenia składu materiału oryginalnego bez żadnych informacji wstępnych oraz wskazują pierwiastki o innym pochodzeniu.



Rys. 4. Zależność procentowej zawartości atomów: tlenu (O), krzemu (Si), glinu (Al) i azotu (N) od procentowej zawartości atomów węgla (C) dla pięciu pomiarów próbki tkaniny PAS obejmujących różny obszar powierzchni próbki.

Bardziej interesująca dla rozpatrywanego problemu powinna być analiza zanieczyszczeń. Otrzymane ze spektroskopii rentgenowskiej wyniki wskazują, że główne składniki zanieczyszczeń to tlen, krzem, glin oraz żelazo, a także w mniejszej ilości potas. W pojedynczych pomiarach stwierdzono ponadto śladowe ilości sodu, fluoru, cyrkonu i fosforu. Z zależności procentowych składów atomowych, analogicznych jak przedstawiono na Rys. 4, można określić stechiometryczny stosunek atomowej zawartości głównych pierwiastków Al : Si : Fe : K wynoszący 6 : 15 : 2 : 1.7. Natomiast stosunek atomowy tlenu do sumy tych pierwiastków zbliżony jest do dwóch; atomów magnezu jest z kolei 9 razy mniej niż krzemu. Różni się on od składu gruntu G1 wyznaczonego metodą XRF zwłaszcza trójrotnie mniejszą zawartością glinu, gdyż stosunek atomowy Al : Si : Fe : K w G1 wynosi 2 : 15 : 0.6 : 1. Mimo tego można przypuszczać, że zanieczyszczenia są tlenkami albo, co bardziej prawdopodobne, krzemianami lub/i glinokrzemianami. Zarówno tlenek krzemu i tlenek glinu jak i krzemiany są dwójłomne i można je obserwować w świetle krzyżowo spolaryzowanym. Zdjęcie PLM próbki tkaniny PAS wykonane w świetle odbitym przedstawiono na Rys. 5.

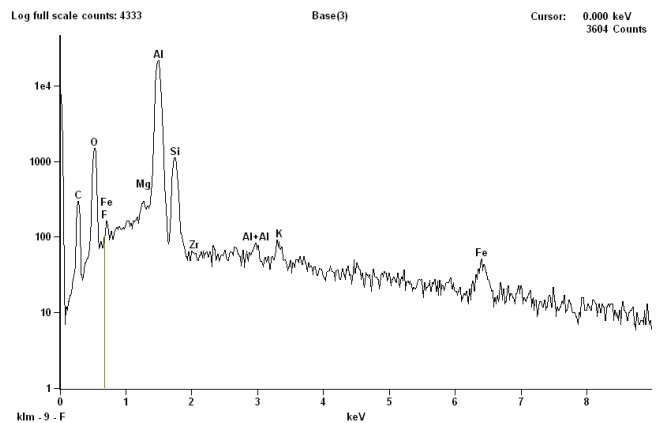
Widać na nim włókna tkaniny (poliamidowe włókno jest substancją dwójłomną) i ziarna zanieczyszczeń. Niektóre z nich podobne są do ziaren gliniastego gruntu przedstawionych na Rys. 1. Do wyjaśnienia pozostaje skład pigmentu, którym zabarwiono tkaninę na kolor "pustynnego khaki".



Rys. 5. Zdjęcie mikroskopowe próbki tkaniny PAS w świetle krzyżowo spolaryzowanym; powiększenie 100x. Widać włókna tkaniny i ziarna zanieczyszczeń.

2.3. Badanie próbki duraluminiowej S1

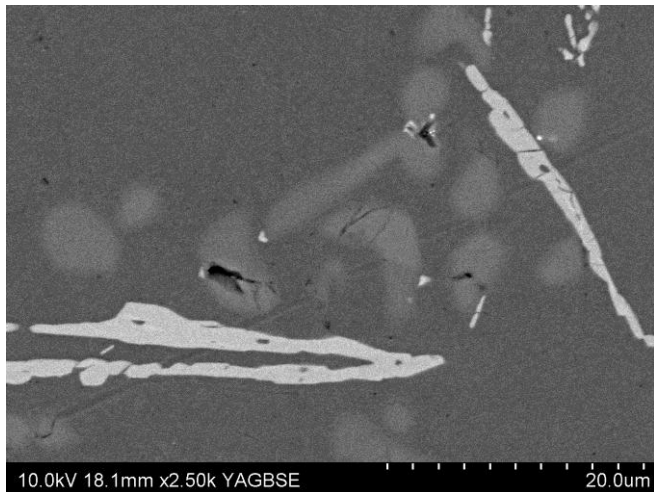
W próbce metalu S1 za pomocą metody EDS (Rys. 6) stwierdzono obecność glinu, tlenu, krzemu, żelaza, węgla oraz śladowe ilości innych pierwiastków. Ilościowy skład zależy silnie od obszaru badanego a zdjęcia metodą skaningowej mikroskopii elektronowej (SEM) potwierdzają obecność obszarów o różnych właściwościach. Śladowe ilości cyrkonu są proporcjonalne do ilości glinu. Nie stwierdzono natomiast obecności miedzi i cynku, jak w typowych stopach lotniczych.



Rys. 6. Widmo EDS fragmentu próbki metalu S1.

W celu ustalenia, które z pierwiastków są składnikami samego stopu, a które pochodzą z zanieczyszczeń zeszlifowano fragment próbki S1 a zdjęcia SEM (Rys. 7) wykazały na powierzchni oprócz ciemnej osnowy dwa rodzaje obszarów (cząstek) - jasny (A) i szary (B), których skład oznaczono metodą XRF. Osnowa składa się z glinu

(98.5-100% dla trzech pomiarów), cząstki A zawierają atomy glinu (61-76% dla 11 pomiarów przypadkowo wybranych cząstek), żelaza (12-21%), krzemu (9-18%) i manganu (2-4%) natomiast cząstki B składają się głównie z krzemu (78-99% dla 7 cząstek, jeden pomiar odbiegający od pozostałych odrzucono) i glinu (1-22%). Wskazuje to na stop z serii 4xxx lub 4xx.x z cząstkami typu A odpowiadającymi fazie α ($Al_{(FeMnSi)}$) i cząstkami typu B wskazującymi na wydzielanie krzemu. Zaobserwowano także pęknięcia na cząstkach Si oraz w fazie α .



Rys. 7. Zdjęcie mikroskopowe SEM próbki metalu S1 po zeszlifowaniu; widać jasne i szare obszary na tle ciemnej osnowy.

2.4. Badanie próbek szyb G10 i G20

Na powierzchni próbek fragmentów szyb G10 i G20 zaobserwowano wzrokiem drobny pył, który zmyto i badano w zawieszynie izopropanolowej metodą XRF. Najbardziej intrygująca okazała się zawartość wapnia i krzemu a wyniki w postaci stosunku zawartości tych dwóch pierwiastków przedstawiono w Tab. 1. Pomiary wykonano dwiema metodami: rejestrując całe widmo (metoda 1) oraz uwzględniając tylko piki Ca i Si (metoda 2); nieco większe wartości otrzymano zawsze dla metody 2. Dla porównania w Tab. 1 podano również analogicznie zmierzony stosunek Ca : Si dla próbki gruntu G1 i tkaniny PAS, a także kontrolnej próbki samego izopropanolu. Zarówno w próbce ziemi G1 jak i tkaniny PAS więcej jest krzemu niż wapnia (mimo stosowania izopropanolu przy czym bezwzględna zawartość Ca i Si jest w izopropanolu bardzo niska).

Natomiast w obu próbkach szyb G10 i G20 więcej jest wapnia. Podobnie więcej wapnia niż krzemu wykazała próbka kontrolna cementu, który składa się głównie z tlenków wapnia i krzemu (a także tlenków glinu i żelaza), a więc ma skład jakościowo podobny do badanych próbek.

Tab. 1. Wyniki stosunku wapnia do krzemu oznaczonego w zawieszinach w izopropanolu proszku pobranego z różnych próbek; pomiary XRF dla całego widma (metoda 1) lub tylko pików Ca i Si (metoda 2).

Próbka	Metoda 1	Metoda 2
G1	0.08	0.7
PAS	0.2	0.3
G10	2	5.6
G20	1.85	2.5
Cement	15	37
Izopropanol	25.4	∞

3. PODSUMOWANIE

Mimo upływu czasu analiza składu chemicznego szczątków samolotu wraz ze zdjęciami mikroskopowymi ich powierzchni mogą wskazać na obecność śladów substancji, które naniesione zostały na oryginalne materiały w czasie wypadku. Do oznaczenia pierwiastków na mikroskopowych obszarach powierzchni próbek nadają się metody spektrometrii rentgenowskiej, co zilustrowano wynikami wstępnych badań próbek różnego rodzaju. Nawet mimo małej precyzji pomiarów (dla zanieczyszczeń może to być konsekwencją ich niejednorodnego rozmieszczenia), opracowanie statystyczne serii pomiarowej pozwala na rozsądne wnioski ilościowe, jak pokazano określając stosunek węgla do azotu w próbkach poliamidu. Otrzymane wyniki pozwalają jakościowo zidentyfikować zanieczyszczenia pochodzące z gliniastego gruntu. Wnioski ilościowe dotyczące zanieczyszczeń wymagają znacznie większej ilości pomiarów i próbek oraz użycia odpowiednich wzorców.

Literatura cytowana

- [1] Komisji Badania Wypadków Lotniczych Lotnictwa Państwowego: "Raport końcowy z badania zdarzenia lotniczego nr. 192/2010/11 samolotu Tu-154M nr. 101 zaistniałego dnia 10 kwietnia 2010 r. w rejonie lotniska SMOLEŃSK PÓLNOCNY", str. 297
- [2] Komisji Badania Wypadków Lotniczych Lotnictwa Państwowego: "Raport końcowy z badania zdarzenia lotniczego nr. 192/2010/11 samolotu Tu-154M nr. 101 zaistniałego dnia 10 kwietnia 2010 r. w rejonie lotniska SMOLEŃSK PÓLNOCNY", str. 295
- [3] Komisji Badania Wypadków Lotniczych Lotnictwa Państwowego: "Raport końcowy z badania zdarzenia lotniczego nr. 192/2010/11 samolotu Tu-154M nr. 101 zaistniałego dnia 10 kwietnia 2010 r. w rejonie lotniska SMOLEŃSK PÓLNOCNY", str. 76
- [4] R. Weaver "Rediscovering polarized light microscopy", American Laboratory, 35, 55-61, 2003