



Józef Iwaszko

*Instytut Inżynierii Materiałowej,
Politechnika Częstochowska
al. Armii Krajowej 19, 42-200 Częstochowa
e-mail: iwaszko@wip.pcz.pl*

PLYTY AZBESTOWO-CEMENTOWE - BADANIA MIKROSTRUKTURALNE WŁÓKIEN AZBESTU

Streszczenie. W pracy podjęto się analizy materiałoznawczej włókien azbestu występujących w płytach azbestowo-cementowych. Do zobrazowania mikrostruktury włókien wykorzystano mikroskopię optyczną i skaningową mikroskopię elektronową. W oparciu o badania mikrostrukturalne dokonano oceny zagrożeń dla życia i zdrowia człowieka, wynikających z eksploatacji eternitu. Badaniom mikrostrukturalnym poddano ponadto płyty azbestowo-cementowe po obróbce termicznej. Badania te miały na celu zobrazowanie ewentualnych zmian w strukturze płyty oraz występujących w nich włókien azbestu, jakie mogą wystąpić w wyniku oddziaływania wysokiej temperatury, w tym także otwartego ognia np. w trakcie pożaru. Naświetlono ponadto aktualną sytuację w zakresie eliminowania zagrożeń, wynikających z użytkowania wyrobów zawierających azbest i przedstawiono metody utylizacji tego typu wyrobów.

Słowa kluczowe: azbest, płyty azbestowo-cementowe, analiza mikrostrukturalna, skaningowa mikroskopia elektronowa.

ASBESTOS-CEMENT PANELS - MICROSTRUCTURAL INVESTIGATIONS OF ASBESTOS FIBRES

Abstract. In this study, the material science analysis of asbestos fibres present in asbestos-cement panels was undertaken. To illustrate the microstructure of asbestos fibres, both optical and scanning electron microscopy was used. Based on the microstructural analysis, the risk to human life and health resulting from the use of eternit was assessed. In addition, structural investigations were carried out for asbestos-cement panels, subjected to thermal treatment. These investigations were aimed at illustrating the possible changes in panel microstructure and the asbestos fibres present within, which can come about as the result of the effect of a high temperature, including from a naked flame,

e.g. during a fire. In addition, the current situation in the removal of risk resulting from the use of products containing asbestos fibres was made clear and methods of recycling such products were presented.

Keywords: asbestos, asbestos-cement panels, microstructural analysis, scanning electron microscopy.

Wprowadzenie

Azbest to minerał nieorganiczny o budowie włóknistej, będący uwodnionym krzemianem metali (Mg, Na, Ca, Fe). Materiał ten charakteryzuje się wysoką wytrzymałością mechaniczną i izolacyjnością termiczną, a także odpornością na działanie czynników chemicznych i biologicznych (w tym korozję) i ścieranie [6, 7]. Ale to przede wszystkim ogniotrwałość i wysoka izolacyjność termiczna ukształtowały główny obszar aplikacyjny azbestu. To, co ogranicza atrakcyjność aplikacyjną azbestu, a w przypadku wielu aplikacji całkowicie dyskwalifikuje ten materiał, to oddziaływanie chorobotwórcze, a zwłaszcza nowotworowe azbestu. Do niedawna azbest był intensywnie wykorzystywany w przemyśle budowlanym, a najbardziej rozpowszechnionym wyrobem zawierającym włókna azbestu były kompozytowe płyty azbestowo-cementowe, występujące pod handlową nazwą eternit. Eternit, zawierający od 11 do 18% azbestu, ze względu na dobre właściwości izolacyjne, łatwość montażu, a przede wszystkim konkurencyjną cenę (1m² eternitu był blisko dwa razy tańszy od blachy ocynkowanej i prawie pięć razy tańszy od dachówki ceramicznej) stanowił alternatywę dla innych materiałów budowlanych o analogicznym przeznaczeniu. Płyty azbestowo-cementowe stanowią do dnia dzisiejszego wątpliwy element architektury wielu budynków praktycznie na całym świecie. Występowanie płyt azbestowych w Polsce, tylko w przypadku pokryć dachowych, szacuje się na około 1,5÷2 mld m². Okładziny elewacyjne i pokrycia dachowe to najbardziej charakterystyczne przykłady wykorzystania kompozytu cementowo-azbestowego. Abstrahując od walorów estetycznych płyt azbestowo-cementowych, to, wbrew obiegowym opiniom, eternit jest materiałem relatywnie bezpiecznym w eksploatacji, pod warunkiem, że nie jest naruszona spójność płyty, a jej powierzchnia jest zabezpieczona np. powłoką malarską. Wszelkie zatem prace montażowe i modernizacyjne, prowadzące do naruszenia spójności płyty dachowej lub elewacyjnej poprzez jej złamanie, przecięcie, uszkodzenie warstwy wierzchniej itp. prowadzić mogą do uwolnienia włókien azbestu z kruchej osnowy cementowej. Jeśli płyta nie jest zabezpieczona np. powłoką malarską to także deszcz wypłukując spoiwo cementowe prowadzić może do uwolnienia włókien azbestu do otoczenia. Szacuje się, że z powodu chorób wywołanych azbestem np. pylicy azbestowej, międzybłoniaka opłucnej, raka płuc i raka oskrzeli, umiera co roku na świecie ok. 100 tysięcy osób. Narażeni

na oddziaływanie azbestu częściej chorują także na inne nowotwory - trzustki, żołądka, nerek, itp. Co więcej, efekty oddziaływania chorobotwórczego azbestu ujawniają się często dopiero po wielu latach od momentu przedostania się włókien do organizmu człowieka (okres ten wynosić może nawet kilkadziesiąt lat). Nie bez powodu azbest uważany jest za jedno z dziesięciu najgroźniejszych zanieczyszczeń na Ziemi. Szkodliwość azbestu zależy przede wszystkim od wymiarów włókien. Najbardziej niebezpieczne są zwłaszcza włókna o średnicy poniżej 3 μm i długości powyżej 5 μm , tzw. włókna respirabilne. Włókna te odkładają się w końcowych odcinkach dróg oddechowych, a ich obecność prowadzi do wystąpienia chronicznych stanów zapalnych, których konsekwencją może być wzmożona produkcja wolnych rodników tlenowych i, w rezultacie, procesy nowotworowe. Rakotwórczość włókien krótszych niż 5 μm nie została potwierdzona [8, 9].

Metody utylizacji wyrobów zawierających azbest

Rosnąca świadomość ekologiczna społeczeństwa oraz możliwość częściowego dofinansowania wymiany pokryć dachów i elewacji zawierających azbest, są niewątpliwie czynnikami sprzyjającymi eliminowaniu płyt azbestowo-cementowych z naszego otoczenia. Eliminacja płyt azbestowo-cementowych byłaby szybsza, gdyby dofinansowanie miało charakter masowy i było obowiązkowe (finansowanie demontażu pokryć zawierających azbest nie jest obowiązkiem gminy ani powiatu). Niestety tylko część gmin w Polsce takie dofinansowanie oferuje. Bez takiej pomocy koszty rozbiórki i unieszkodliwienia, wynoszące od 1500 do 5000 zł za 100 m², zniechęcają właścicieli posesji do wymiany eternitu na bezpieczne alternatywne materiały budowlane. Jeśli jednak już do demontażu dojdzie, płyty azbestowo-cementowe muszą zostać poddane neutralizacji. Praktycznie jedynym rozwiązaniem, jakie stosuje się obecnie w Polsce, jest deponowanie materiałów zawierających azbest na składowiskach odpadów niebezpiecznych (nielicznych niestety) lub w nieczynnych kopalniach. Na składowiskach wyroby takie przysypywane są grubą warstwą gruntu, aby uniemożliwić przedostanie się włókien azbestu do otoczenia. Alternatywnym rozwiązaniem stosowanym w wielu krajach jest neutralizacja termiczna. Zanik postaci włóknistej azbestu następujący w wyniku oddziaływania temperatury rzędu 700°C i wyższej niweluje chorobotwórczy charakter azbestu, pozbawiając go budowy włóknistej. Co więcej, oddziaływaniu wysokiej temperatury towarzyszą znaczące zmiany strukturalne i fazowe w azbecie [4, 5]. Zmiany te są szczególnie zauważalne w temperaturach bliskich 1200°C [4]. Skuteczną metodą neutralizacji materiałów azbestowo-cementowych jest także wysokoenergetyczne mielenie w młynkach. Rozwiązanie to pozwala na całko-

witą neutralizację postaci włóknistej azbestu i prowadzi do znaczących zmian strukturalnych. Powstały w ten sposób sproszkowany materiał może być wykorzystany np. w produkcji materiałów budowlanych. Badania wykonane przez autorów pracy [2] wykazały, że już 2-godzinne mielenie jest wystarczające do całkowitego wyeliminowania postaci włóknistej azbestu i zmian strukturalnych skutkujących całkowitym zanikiem refleksów dyfrakcyjnych od chryzotylu na dyfraktogramach. Do neutralizacji azbestu wykorzystywać można także źródła mikrofal [1, 3, 5, 10]. Obróbka azbestu realizowana za pomocą mikrofal pozwala na skuteczną eliminację włóknistej budowy azbestu, głównej przyczyny канcerogennych właściwości azbestu.

Mając na uwadze zagrożenia wynikające z eksploatacji płyt azbestowo-cementowych, a także zagrożenia występujące np. w trakcie akcji gaśniczych w budynkach zawierających wyroby azbestowe, w ramach niniejszej pracy podjęto się oceny materiałoznawczej tego materiału oraz weryfikacji eksperymentalnej skuteczności termicznych metod neutralizacji azbestu.

Materiał i metodyka badań

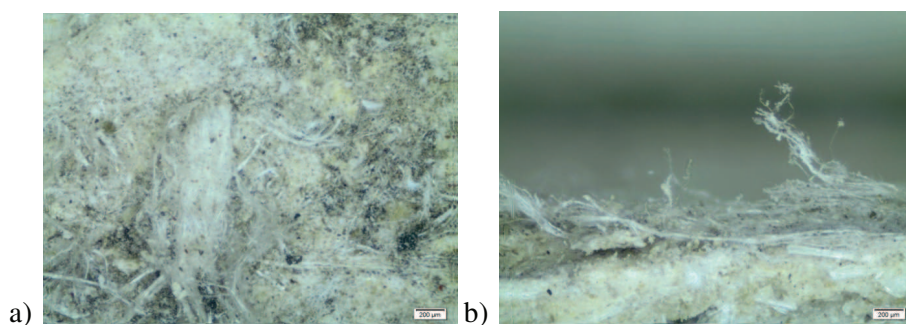
Materiał do badań stanowiła płyta falista cementowo-azbestowa wykorzystywana na pokrycia dachów, pochodząca z demontażu. Szacunkowy czas eksploatacji analizowanej płyty wynosił około 15 lat. Zakres badań obejmował mikroskopię świetlną i skaningową mikroskopię elektronową. Próbkę do badań przygotowano w formie przełomów. Ze względu na brak przewodnictwa elektrycznego materiałów tworzących płytę azbestowo-cementową, próbki do badań skaningowych pokryto przewodzącą warstwą złota w napyłarce próżniowej. Badania z zakresu mikroskopii świetlnej realizowano za pomocą mikroskopu stereoskopowego Olympus SZ61, a badania skaningowe przy użyciu skaningowego mikroskopu elektronowego JEOL JSM-6610LV. Obserwacje prowadzono z użyciem powiększenia od 120× do 2500× w przypadku mikroskopu skaningowego oraz 45× w przypadku mikroskopu stereoskopowego. Przyjęty zakres badań obejmował także analizę mikrostruktury włókien azbestu po godzinnej ekspozycji płyt cementowo-azbestowych w płomieniu palnika Bunsena zasilanego gazem ziemnym oraz po godzinnym wygrzewaniu w piecu w temperaturze 1300°C. Badania te miały na celu zobrazowanie ewentualnych zmian w strukturze płyty oraz włókien azbestu, powstałych w wyniku oddziaływania wysokiej temperatury oraz otwartego ognia, i ocenę zagrożeń z tym związanych.

Omówienie wyników badań

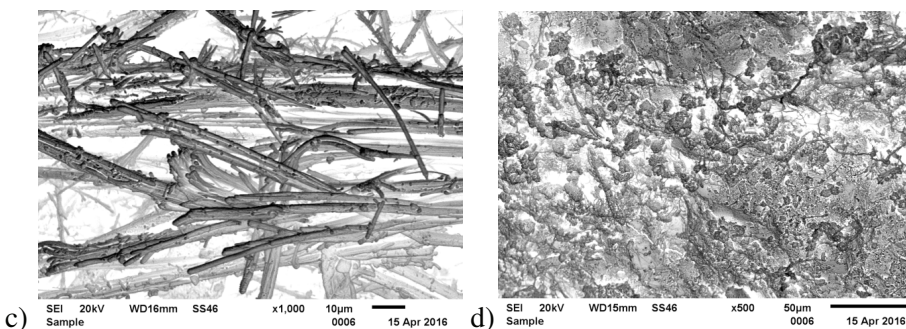
Strukturę płyty azbestowo-cementowej i obecnych w niej włókien azbestu prezentują rys. 1a–d. Charakterystyczna włóknista budowa materiału widoczna jest zarówno na powierzchni płyty, jak i na przełomie. Pomiarów włókien azbestu wykazały, że są to włókna o bardzo małej średnicy, rzędu $1\div 2\ \mu\text{m}$, długości powyżej $5\ \mu\text{m}$ i stosunku długości do średnicy > 3 , a zatem, że są to tzw. włókna respirabilne, bardzo niebezpieczne dla zdrowia i życia człowieka, których własności kancerogenne zostały potwierdzone klinicznie. Strukturę płyty azbestowo-cementowej po wygrzewaniu w piecu w temperaturze 1300°C przedstawiają rys. 2 i rys. 3, a płyty poddanej ekspozycji w płomieniu palnika rys. 4. Jak wiadomo w temperaturze 350°C wytrzymałość mechaniczna włókien azbestu spada o blisko 20% w efekcie częściowego odparowania wody, z kolei w temperaturach wyższych niż 700°C włókna kruszą się wskutek całkowitego odparowania wody. Należało zatem oczekiwać znaczących zmian w strukturze materiału poddanego obróbce termicznej. Przeprowadzone badania mikrostrukturalne potwierdziły wystąpienie takich zmian, stwierdzone zmiany w mikrostrukturze i morfologii włókien azbestowych miały jednak różny charakter w zależności od zastosowanej obróbki termicznej. Zmiany te były bardzo znaczące i objawiały się całkowitym zanikiem budowy włóknistej w przypadku próbki wygrzewanej w temperaturze 1300°C . Z kolei w przypadku próbki wygrzewanej w płomieniu palnika wystąpiła całkowita degradacja budowy włóknistej jedynie w tej części płyty, która narażona była na bezpośredni kontakt z płomieniem palnika, w pozostałej części płyty degradacja włóknistej budowy była częściowa lub nie stwierdzano wyraźnych zmian w mikrostrukturze i morfologii azbestu. Efekt ten tłumaczyć należy wysoką izolacyjnością płyty i spadkiem temperatury wraz z oddalaniem się od powierzchni narażonej na bezpośrednio oddziaływanie płomienia palnika.

Zastosowana metodyka przygotowania próbek do badań fraktograficznych pozwoliła poczynić pewne spostrzeżenia na temat odporności na pękanie kompozytowych płyt azbestowo-cementowych. W przypadku płyt poddanych obróbce termicznej, ich odporność na pękanie była zdecydowanie mniejsza niż materiału bez obróbki. Różnica ta była szczególnie wyraźna w przypadku płyty wygrzewanej w temperaturze 1300°C . Spostrzeżenia te skłoniły autora pracy do wykonania badania odporności na zginanie analizowanych próbek. Trójpunktowa próba zginania wykonana została przy pomocy maszyny wytrzymałościowej Zwick/Roell 100. Uzyskane wartości naprężeń, przy których analizowane próbki traciły spójność potwierdziły wcześniejsze spostrzeżenia.

Materiał bez obróbki - mikroskopia świetlna

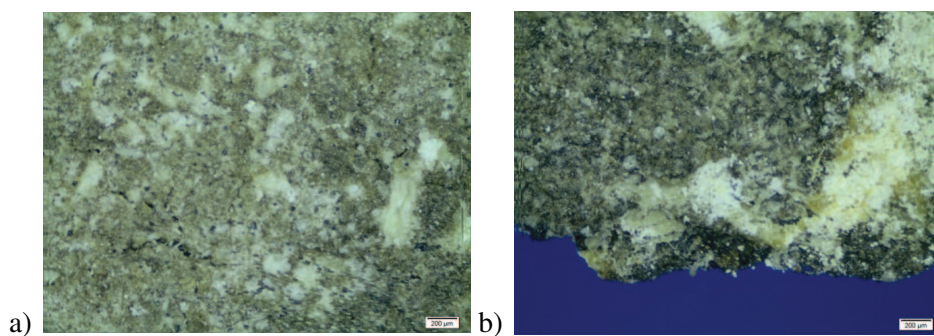


Materiał bez obróbki - mikroskopia skaningowa



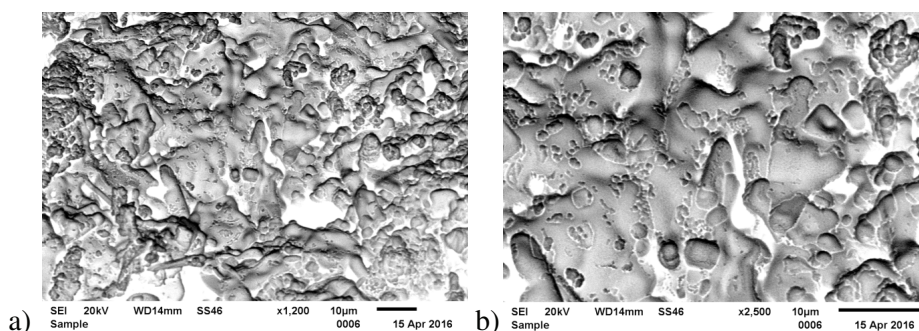
Rys. 1. Struktura płyty azbestowo-cementowej w stanie bez obróbki; (a) powierzchnia płyty, (b–d) przełom

Materiał po wygrzewaniu w temp. 1300°C - mikroskopia świetlna



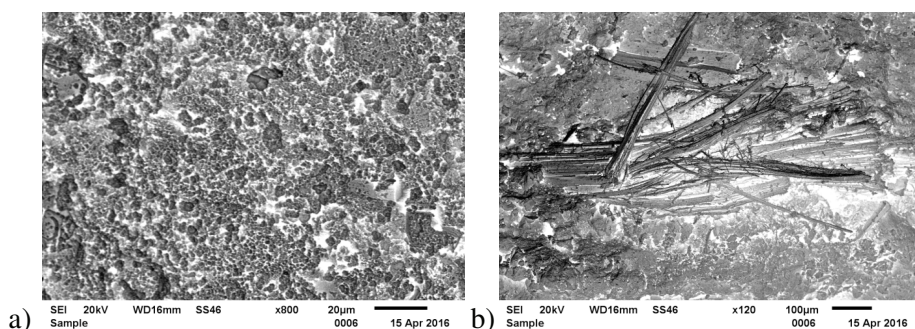
Rys. 2. Struktura płyty azbestowo-cementowej po obróbce cieplnej w temp. 1300°C; (a) powierzchnia płyty, (b) przełom

Materiał po wygrzewaniu w temp. 1300°C - mikroskopia skaningowa



Rys. 3. Struktura płyty azbestowo-cementowej po obróbce cieplnej w temp. 1300°C - przełomy

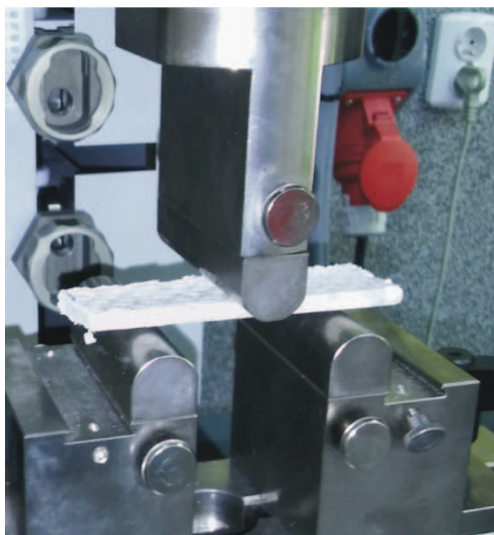
Materiał po wygrzewaniu w płomieniu palnika - mikroskopia skaningowa strona "od płomienia" strona przeciwna



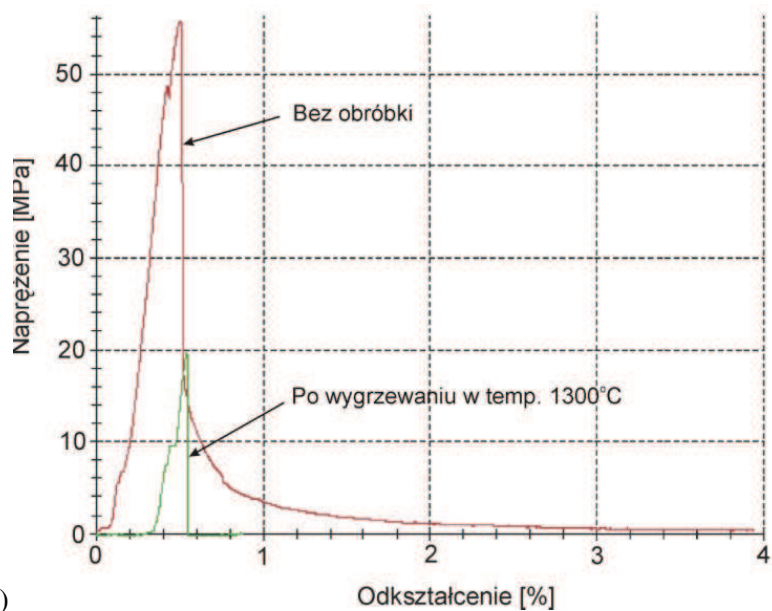
Rys. 4. Struktura płyty azbestowo-cementowej po ekspozycji w płomieniu palnika - przełomy

Wartość maksymalnego naprężenia zarejestrowanego w trakcie próby trójpunktowego zginania wynosiła w przypadku próbki bez obróbki termicznej 56 MPa, a w przypadku próbki poddanej obróbce w temperaturze 1300°C zaledwie 20 MPa (rys. 5). Wyjaśnienia powstałych różnic należy szukać w mikrostrukturze materiału i łączyć z procesem degradacji postaci włóknistej azbestu. Płyta staje się bardziej krucha właśnie na skutek utraty przez azbest swojej pierwotnej włóknistej postaci. Trzeba bowiem pamiętać, że w kompozycie azbestowo-cementowym to właśnie włókna azbestu stanowią fazę wzmacniającą, decydującą w znacznym stopniu o odporności na kruche pęknięcie płyty. Utrata wzmocnienia włóknistego przez płytę azbestowo-cementową w powiązaniu z naprężeniami cieplnymi kumulowanymi w materiale narażonym na oddziaływanie wysokiej temperatury prowadzi do bardzo znaczącego zmniejszenia

szenia jej odporności na pękanie, co w przypadku wielkogabarytowych płyt o dużej masie wykorzystywanych np. na konstrukcjach dachów skutkować może utratą ich spójności nawet bez udziału sił zewnętrznych.



a)



b)

Rys. 5. Badania odporności na zginanie, a) stanowisko do badań; b) wyniki badań

Stwierdzenia i wnioski

W oparciu o przeprowadzone badania sformułowano następujące stwierdzenia i wnioski:

1. Włókna azbestowe obecne w analizowanej płycie eternitowej są włóknami respirabilnymi, bardzo niebezpiecznymi dla zdrowia i życia człowieka, o własnościach kancerogennych.
2. Zmiany w mikrostrukturze i morfologii włókien azbestowych mają różny charakter, zależny od zastosowanej obróbki termicznej.
3. Całkowity zanik postaci włóknistej azbestu (równoznaczny z neutralizacją jego właściwości chorobotwórczych) rejestruje się jedynie w próbce poddanej wygrzewaniu w temperaturze 1300°C.
4. W przypadku próbek wygrzewanych w płomieniu palnika, całkowitą degradację budowy włóknistej rejestruje się tylko w tej części płyty, która narażona jest na bezpośredni kontakt z płomieniem palnika, w pozostałej części płyty degradacja włóknistej budowy jest częściowa lub nie stwierdza się wyraźnych zmian w mikrostrukturze i morfologii azbestu.
5. Konsekwencją zaniku lub częściowej degradacji postaci włóknistej azbestu jest bardzo wyraźne obniżenie odporności na pękanie płyt kompozytowych na osnowie cementu.

Literatura

- [1] Boccaccini D.N., Leonelli C., Rivasi M.R., Romagnoli M., Veronesi P., Pellacani G.C., Boccaccini A.R., *Recycling of microwave inertised asbestos containing waste in refractory materials*, Journal of European Ceramic Society, Vol. 27, 2007, p. 1855–1858, DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2006.05.003>
- [2] Colangelo F., Cioffi R., Lavorgna M., Verdolotti L., De Stefano L., *Treatment and recycling of asbestos-cement containing waste*, Journal of Hazardous Materials, Vol. 195, 2011, p. 391–397, DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.08.057>
- [3] Corradi A., Lusvarghi L., Rivasi M.R., Siligardi C., Veronesi P., Marucci G., Annibali M., Ragazzo G., *Waste treatment under microwave irradiation*, Proc. 8th Int. Conf. Microwave and High Frequency Heating, 2006, p. 341–348.
- [4] Gualtieri A.F., Cavenati C., Zanatto I., Meloni M., Elmi G., Gualtieri M.L., *The transformation sequence of cement-asbestos slates up to 1200 °C and safe recycling of the reaction product in stoneware tile mixtures*, Journal of Hazardous Materials, Vol. 152, 2008, p. 563–570, DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.07.037>

-
- [5] Leonelli C., Veronesi P., Boccaccini D.N., Rivasi M.R., Barbieri L., Andreola F., Lancellotti, Rabitti D., Pellacani G.C., *Microwave thermal inertisation of asbestos containing waste and its recycling in traditional ceramics*, Journal of Hazardous Materials, Vol. B135, 2006, p. 149–155.
- [6] Paglietti F., Malinconico S., Conestabile della Staffa B., Bellagamba S., De Simone P., *Classification and management of asbestos-containing waste: European legislation and the Italian experience*, Waste Management, 2016, <http://dx.doi.org/10.1016/j.wasman.2016.02.014>.
- [7] Su-Young K., Young-Chan K., Yongku K., Won-Hwa H., *Predicting the mortality from asbestos-related diseases based on the amount of asbestos used and the effects of slate buildings in Korea*, Science of the Total Environment, Vol. 542, 2016, p. 1–11.
- [8] Szeszenia-Dąbrowska N., Materiały Instytutu Medycyny Pracy im. prof. J. Nofera w Łodzi, http://www.imp.lodz.pl/index.php?p=/home_pl/o_instytucie/reg_and_dat_abses/osrodek_referencyjny_azbest/skutki_zdrowotne_dzialania_azbestu/ (data dostępu 22.04.2016).
- [9] Wilk K., Materiały ze szkolenia pracowników Policji, PSP i Służby Celnej, www.straz.krakow.pl/dokumenty/azbest1.pdf (data dostępu 22.04.2016).
- [10] Yoshikawa N., Kashimura K., Hashiguchi M., Sato M., Horikoshi S., Mitani T., Shinohara N., *Detoxification mechanism of asbestos materials by microwave treatment*, Journal of Hazardous Materials, Vol. 284, 2015, p. 201–206, DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2014.09.030>