

Zastosowanie metod fizycznych w celu określenia rodzaju sztucznych włókien mineralnych długotrwale użytkowanych jako izolacja termiczna

The application of physical techniques to determine the type of man-made mineral fibers used as thermal insulation

Gabriela Sąkol

Zakład Szkodliwości Biologicznych i Immunoalergologii, Instytut Medycyny Pracy i Zdrowia Środowiskowego w Sosnowcu
Kierownik Zakładu: dr P.Z. Brewczyński, Dyrektor jednostki: mgr K. Kuźniewski

STRESZCZENIE

Wstęp. Do izolacji termicznej urządzeń przemysłowych są stosowane, oprócz azbestów, sztuczne włókna mineralne, także niebezpieczne dla zdrowia ludzi. Obowiązujące wartości najwyższych dopuszczalnych stężeń włókien respirabilnych dla włókien ceramicznych są dwukrotnie ostrzejsze niż dla włókien szklanych i bazaltowych (skalnych). Po wielu latach użytkowania w podwyższonych temperaturach materiały włókniste zużywają się i wymagają wymiany. Celem pracy było znalezienie cech fizycznych, pozwalających na identyfikację rodzajów zużytych włókien mineralnych, innych niż azbestowe. W piśmiennictwie brak takich danych.

Materiały. Próbką warstwy włókien z izolacji rurociągu ciepłowniczego od zleceńodawcy i próbki masowe materiałów włóknistych do termoizolacji zgromadzone w Instytucie Medycyny Pracy i Zdrowia Środowiskowego (IMPiZS).

Metody. dyfrakcja rentgenowska, mikroskopia świetlna z wykorzystaniem mikroskopu polaryzacyjnego i z kontrastem fazowym.

Wyniki. W porównaniu z włóknami nowymi, długotrwale użytkowane w wysokiej temperaturze sztucznych włókien mineralnych zmieniło ich barwę i połysk oraz współczynnik załamania światła. Wzrosła również ich kruchość.

Wnioski. Współczynnik załamania światła sztucznych włókien mineralnych pod wpływem wieloletniego działania temperatury około 500°C zwiększa się i nie jest już charakterystyczny dla danego rodzaju. Brak wyraźnych różnic we właściwościach morfologicznych i optycznych zużytych włókien ceramicznych i szklanych może uniemożliwić ich rozróżnienie, jeśli analityk nie dysponuje dużą wiedzą i doświadczeniem.

Słowa kluczowe: włókniste materiały termoizolacyjne, sztuczne włókna mineralne, współczynnik załamania światła, metoda mikroskopii polaryzacyjnej

ABSTRACT

Background. Asbestos and artificial mineral (ceramic, glass and rock) fibers are used as thermal insulating materials; both are agents harmful to human health. The current exposure limit values for respirable ceramic fibers are twice sharper than for glass- and rock fibers. Fibrous materials used for a long time at elevated temperatures wear out and require replacement. The aim of the study was to establish physical characteristics enabling identification of the types of thermally destroyed man-made mineral fibers. No such data are available in the literature.

Materials. Bulk samples of thermal insulating fibrous material were investigated in this study. One sample was unknown.

Methods. Microscopic determination of artificial mineral fibers was performed by assessment of a number of physical properties, such as crystallinity and refractive index. Crystallinity of fibrous materials was estimated using an X-ray diffractometer. Morphological and optical observations were achieved with a phase contrast and a polarized light microscope. The refractive index of fibers was assessed by observing relief and Becke line. It was evaluated by using immersion liquids controlled with an Abbe refractometer.

Results. Compared to new man-made mineral fibers, those which had been used at high temperature for long time performance changed color and gloss, and their refractive indices were increased. So was their fragility.

Conclusions. Optical properties alone may not be sufficient to distinguish between non-crystalline glass or ceramic man-made fibers. Identification requires significant operator training and experience.

Key words: fibrous thermal insulating materials, man-made mineral fibers, refractive index, polarized light microscopy

WSTĘP

Jednym z głównych zastosowań naturalnych i sztucznych włókien mineralnych były i są nadal izolacje termiczne. W 1997 roku w Polsce wprowadzono zakaz stosowania azbestu w budownictwie miejskim i przemysłowym. Wcześniej był powszechnie stosowanym surowcem włóknistymi [1, 2]. Wraz z rozwojem technicznym w ciągu kilkudziesięciu ostatnich lat poszerzyła się różnorodność sztucznych włókien mineralnych. Oprócz włókien bazaltowych i szklanych zaczęto stosować włókna ceramiczne. W 2. połowie lat 90. Polska należała do grupy ich największych producentów [3]. Włókna bazaltowe, ceramiczne i szklane były traktowane równorzędnie jako instalacyjne materiały izolacyjne w temperaturach pracy do 500°C i szeroko stosowane [4–6]. Włókna z syntetycznych żużli wielkopieczowych w Polsce nie były rozpowszechnione [7]. Do instalacji termoizolacyjnych wykorzystywano włókna o długości do około kilkunastu centymetrów, tzw. krótkie, często jako warstwy luźnych włókien między warstwami cementowymi. Materiały włókniste stosowane do izolacji termicznych i ogniotrwałych w instalacjach przemysłowych mają ograniczoną trwałość, z czasem ulegają degradacji [4]. Obecnie często prowadzone są remonty lub rozbiórki obiektów budowlanych i instalacji ciepłowniczych, dla których brak jest dokumentacji technicznej, w której wyszczególniono rodzaj zastosowanych materiałów termoizolacyjnych i ich skład.

Narażenie pracowników na pyły, w tym pyły włókien respirabilnych naturalnych i sztucznych włókien mineralnych, przy demontażu różnych elementów konstrukcji budynków i instalacji przemysłowych jest trudne do wyeliminowania. Włókno respirabilne to cząstka o średnicy mniejszej niż 3 µm i długości większej niż 5 µm, dla której współczynnik wydłużenia (stosunek długości do średnicy) jest większy niż 3:1. Ustawodawca zróżnicował, ze względu na szkodliwość dla organizmu człowieka włókien respirabilnych, najwyższe dopuszczalne stężenia (NDS) dla włókien ceramicznych oraz innych włókien. NDS dla respirabilnych włókien ceramicznych jest aktualnie dwukrotnie ostrzejsze niż dla innych rodzajów sztucznych włókien mineralnych [8]. Nie wyszczególniono krystalicznych włókien ceramicznych, więc także te o strukturze amorficznej są równie niebezpieczne. W zależności od składu mineralnego i rozkładu wielkości cząstek pyłu praca w zanieczyszczonym środowisku może wymagać zastosowania szczególnych zasad ostrożności i zabezpieczeń pracownika.

Celem pracy było zbadanie czy zastosowanie metod fizycznych, w tym tanich i szybkich metod mikroskopii świetlnej, oraz zgromadzoną w Instytucie bogatą kolekcję próbek masowych materiałów, pozwoli na jednoznaczne rozróżnienie włókien innych niż azbestowe, zużytych jako izolacje termiczne.

MATERIAŁY

Próbka masowa materiału włóknistego o objętości około 10 cm³, nazwana „Próbką do identyfikacji”, od zleceniodawcy. Próbkę tworzyła warstwa zwięźle ułożonych włókien, grubości 3 cm, pokrytych jednostronnie folią aluminiową. Według zleceniodawcy, był to fragment osłony termicznej wysokoprężnego rurociągu ciepłowniczego, zainstalowanego w zakładzie przemysłowym. Przeznaczona do demontażu osłona izolacyjna pochodziła z węzła ciepłego o granicznej temperaturze pracy nie przekraczającej 550°C. Izolacja termiczna sieci ciepłowniczej w tym zakładzie nie posiadała specyfikacji technicznej. Materiał porównawczy stanowiły próbki masowe z archiwum włókien IMPiZŚ.

METODY

Do identyfikacji azbestów wystarczającą pewnością daje współczynnik załamania światła i inne właściwości krystaliczne oraz właściwe wymiary włókien [9]. W niniejszych badaniach wykorzystano procedury prowadzenia badań takie jak dla rozróżnienia rodzajów azbestów, rozszerzone o precyzyjne wyznaczenie współczynników załamania światła dla innych rodzajów włókien metodą linii Becka [10].

Badania nad identyfikacją rodzaju włókien w badanej próbce zostały podzielone na dwa etapy. Etap I polegał na opracowaniu archiwum włókien z próbek materiałów włóknistych, zgromadzonych w IMPiZŚ. Badania narażenia pracowników na pyły pylicotwórcze, w tym włókniste, prowadzone są w Instytucie od lat 80. Rutynową procedurą jest pobieranie próbek masowych materiałów (ang. *bulk*), z którymi mają kontakt pracownicy na stanowiskach pracy. Drugim źródłem materiałów włóknistych, zastosowanych komercyjnie, nowych i zużytych, są próbki dostarczane przez zleceniodawców w celu stwierdzenia obecności azbestów. Próbki w kolekcji posegregowano według ich rodzaju oraz sposobu użytkowania. Przeanalizowano cechy, które są niezbędne do identyfikacji rodzaju włókien. Szczególną uwagę zwrócono na znalezienie różnic

między włóknami nowymi a zużytymi. Wykorzystano także dane techniczne o zastosowaniach różnych rodzajów włókien (gałąź przemysłu, rodzaj instalacji, warunki techniczne pracy) oraz wszelkie inne dane z piśmiennictwa oraz od zleceniodawców. Materiały włókniste porównywano zgrubnie podczas oglądu okiem nieuzbrojonym oraz precyzyjnie pod mikroskopem stereoskopowym. Wytypowano próbki reprezentatywne.

W etapie II, do badania właściwości fizycznych (np. barwy, połysku, pokroju, wymiarów, współczynnika kształtu) oraz cech optycznych (pleochroizmu, izotropii, kąta wygaszania światła, dwójłomności) „Próbki do identyfikacji” oraz włókien zgromadzonych w archiwum, wykorzystano dobrze opisane metody dyfrakcji rentgenowskiej oraz mikroskopii świetlnej [11, 12]. Preparaty do badań dyfraktometrycznych wykonano przez naniesienie cienkiej warstwy włókien na zewnętrzną stronę kufy. Preparaty mikroskopowe przygotowano z wiązek włókien, losowo pobranych z próbek. Do oceny wymiarów mikroskopowych i reliefu cząstek służyły preparaty sporządzone jako przesączka z zawiesin włókien w alkoholu izopropylowym. Strukturę wewnętrzną i skład chemiczny badano metodą dyfrakcji rentgenowskiej i/lub metodą mikroskopii polaryzacyjnej. Współczynniki załamania włókien wyznaczono w przybliżeniu metodą reliefu, a precyzyjnie metodą linii Becka w preparatach na szkiełkach podstawowych z zastosowaniem różnych cieczy immersyjnych. Współczynniki załamania cieczy kontrolowano w refraktometrze Abbego. Metoda reliefu i metoda linii Becka są metodami równorzędnymi. Na podstawie danych z piśmiennictwa wybrano cieczy immersyjne, które mogły być użyteczne do możliwie najbardziej precyzyjnego określenia współczynnika załamania badanych włókien. Brak jednak informacji o wartościach współczynnika załamania sztucznych włókien mineralnych, które przez długi czas były poddane działaniu wysokiej temperatury. Przeprowadzono dodatkowo analizy kruchości przez ręczne rozcieranie w moździerzu agatowym przez 1 minutę. Czynność standaryzowano przez wykonywanie 100 obrotów na minutę w jednym kierunku bez stosowania nacisku na tłuczek. Preparaty z włókien nierozcieranych i po roztarciu obserwowano pod mikroskopem z kontrastem fazowym. Porównywano wymiary włókien i degradację ich pokroju. Wszystkie informacje uzyskane z przeprowadzonych badań, porównywano między sobą. Zestawiono cechy istotne dla identyfikacji włókien, zastosowanych jako izolacje termiczne. Wyniki kolejno następujących po sobie badań pozwoliły, drogą eliminacji, ogra-

niczyć zbiór rodzajów włókien z archiwum do porównań z „Próbką do identyfikacji”.

Badania właściwości fizyczno-chemicznych i optycznych włókien zostały przeprowadzone przy wykorzystaniu:

- mikroskop stereoskopowy Stemi DV4 (Zeiss, Niemcy), powiększenie do $64\times$,
- mikroskop typu MAZ z kontrastem fazowym dodatnim i zainstalowaną siatką okularową Walton-Becketta (Graticules Ltd., Kent, Anglia), powiększenie $500\times$, zdolność rozdzielcza 0,2,
- mikroskop polaryzacyjny NU-2 (Zeiss, Niemcy) powiększenie $630\times$, zdolność rozdzielcza 0,2, w wyposażeniu płytka opóźniająca I rzędu 530 nm,
- refraktometr Abbego (Metopa, Czechy), dokładność wyznaczania współczynnika załamania cieczy 0,001,
- dyfraktometr rentgenowski Dron 4S (Burewiestnik, Rosja) z lampą Cu i blokiem sterująco-zliczającym Dronek,
- pomocniczy sprzęt laboratoryjny.

WYNIKI

Wyniki badania zgrubnego włókien w „Próbce do identyfikacji”

Włókna w próbce izolacji rurociągu były widoczne okiem nieuzbrojonym i w mikroskopie stereoskopowym jako proste lub lekko zakrzywione, cienkie, sporadycznie występowały zgrubienia. Ich barwa nie była jednolita, były białe-jasnoszare i jasnoszare-beżowe, częściowo o połysku szklistym, częściowo matowe. Długość poszczególnych włókien wynosiła około 1 cm. Były luźno ułożone w sposób nieuporządkowany.

Opis archiwum włókien

Materiały włókniste w kolekcji IMPiZŚ podzielono na trzy główne grupy: włókna organiczne i włókna nieorganiczne naturalne oraz sztuczne. Ujednolicono nazewnictwo próbek materiałów włóknistych. Zgodnie z normą [13] definiującą produkty termoizolacyjne według ich technicznych parametrów, wełna (wata) to materiały bezkształtne w postaci krótkich, luźno ułożonych włókien, a matę stanowi wyrób składający się z warstwy materiału włóknistego, jednostronnie lub dwustronnie pokryty okładziną. Włókna organiczne (bawełniane, celulozowe, polipropylenowe, zestrzyżyny tekstylne) oraz nieorganiczne naturalne włókna mineralne (azbesty, wollastonit) w archiwum Instytutu są reprezentowane przez jedną próbkę z każdego ro-

dzaju. 38 próbek sztucznych włókien mineralnych (bazaltowe wraz z wełną mineralną, ceramiczne i szklane) posegregowano w rodzajach na włókna nowe oraz po zastosowaniu jako izolacja termiczna (zużyte). Do porównań z „Próbką do identyfikacji” wybrano po jednej lub dwie próbki włókien nowych, a także 10 reprezentatywnych próbek zużytych izolacji termicznych, które miały postać warstwy luźno ułożonych włókien, z okładziną lub bez. Kryterium pierwszego wyboru próbek włókien zużytych były cechy makroskopowe, oceniane okiem nie-

uzbrojonym oraz posiadane informacje o zastosowaniu.

Wyniki badania kruchości

W tabeli I oceniono podatność na ręczne, krótkotrwałe rozdrabnianie różnych rodzajów włókien. Zużyte sztuczne włókna mineralne każdego rodzaju cechowały się większą kruchością niż nowe, co stwierdzono w preparatach mikroskopowych po większej liczbie owalnych lub nieregularnych, drobnych (poniżej 0,5 µm średnicy) cząstek.

Tabela I. Rezultaty ręcznego rozcierania różnych rodzajów włókien
Table I. Effects of manual stirring of various kinds of fibers

Rodzaj włókien/nazwa	Obserwowane zmiany	Kruchość
„Próbka do identyfikacji”	widoczne liczne pęknięcia poprzeczne i podłużne, które powodują rozpad włókien na drobniejsze fragmenty, w tym nieregularne w kształcie cząstki, utrata połysku	średnia
Naturalne włókna mineralne:		
azbesty (amozyt, chryzotyl, krokidolit)	zmiany słabo obserwowalne, częściowe rozdzielanie włókien na fibryle, zmniejszenie średnic włókien bez skrócenia długości, nie widać pęknięć poprzecznych	bardzo mała
wollastonit	zmiany słabo obserwowalne, nieliczne pęknięcia poprzeczne i podłużne, które powodują rozpad włókien na drobniejsze fragmenty	bardzo mała
Sztuczne włókna mineralne:		
bazaltowe, wełna mineralna	znaczny stopień degradacji struktury włóknistej, rozpad na drobne i owalne cząstki, utrata połysku	bardzo duża/ duża
ceramiczne	widoczne liczne pęknięcia poprzeczne i podłużne, które powodują rozpad włókien na drobniejsze fragmenty, w tym nieregularne w kształcie cząstki, utrata połysku	średnia/duża
szklane	widoczne liczne pęknięcia poprzeczne i podłużne, które powodują rozpad włókien na drobniejsze fragmenty, w tym nieregularne w kształcie cząstki, utrata połysku	średnia/duża
Naturalne włókna organiczne:		
celuloza	brak widocznych zmian w pokroju, zbrylanie się włókien	bardzo mała
bawełna	brak widocznych zmian w pokroju, zbrylanie się włókien	bardzo mała
Sztuczne włókna organiczne:		
włókna polipropylenowe	brak widocznych zmian w pokroju, nieliczne poprzeczne pęknięcia, rozdzielanie wiązek na pojedyncze włókna	mała
zestrzyżyny włókiennicze	brak widocznych zmian w pokroju, zbrylanie się włókien	bardzo mała

Analiza temperatury zastosowania izolacji włóknistych

Włókna organiczne mogą być stosowane jako materiał izolacyjny tylko w temperaturach około 100°C, a ponadto ich podatność na rozcieranie była wyraźnie różna od tej cechy u włókien „Próbki

do identyfikacji”, dlatego pominięto je w dalszych porównaniach. Izolacje termiczne z warstwy luźno ułożonych włókien nieorganicznych naturalnych i sztucznych mogą być zastosowane, podobnie jak badana próbka, w typowej temperaturze długotrwałego użytkowania do 550°C.

Cechy makroskopowe wybranych rodzajów włókien

Różnice w cechach makroskopowych z oglądu okiem nieuzbrojonym wynikające z tabeli II oraz odporność na ręczne rozcieranie (tab. I), pozwoliły

ponadto na wstępną eliminację włókien bazaltowych, azbestów chryzotylowego i krokidolitowego oraz wollastonitu z grupy włókien do porównań z próbką badaną.

Tabela II. Cechy makroskopowe włókien z próbki przekazanej do badań i próbek włókien z archiwum Instytutu

Table II. Macroscopic properties of bulk fibrous materials stored in the Institute Archives

Nazwa próbki	Kolor	Połysk	Pokrój
„Próbka do identyfikacji”	biało-jasnoszare, jasno-beżowe, półprzezroczyste	matowy, nieznacznie błyszczący	proste, bardzo cienkie na całej długości, długość do 1 cm
Azbest amozytowy	biało-beżowe, jasnoszare	szklisty, nieco perłowy	proste wiązki o średnicy do 0,5 mm, długości do 1,5 cm, złożone z fibryli
Azbest amozytowy zużyty	jasno-beżowe, różowawe	matowy, nieznacznie błyszczący	proste wiązki o średnicy do 0,2 mm, długości do 1 cm, złożone z fibryli
Azbest chryzotylowy nowy	białe, jasnoszare, żółtawo-beżowe	jedwabisty, matowy	wiązki z prostych lub skręconych fibryli, o średnicy do 0,2 mm, długości do 3 cm
Azbest krokidolitowy nowy	metalicznie niebieskawo-szare	jedwabisty, matowy	proste wiązki o średnicy do 0,5 mm, długości do 1 cm, złożone z fibryli
Wełna bazaltowa nowa	ciemnobrązowe, szarobrązowe, półprzezroczyste	błyszczący	cienkie, o nierównej średnicy, liczne krople na końcu włókien, długości ok. 1 cm
Wełna bazaltowa zużyta	szaro-ciemnobrązowe	matowy	cienkie, zgrubienia i liczne krople na końcu włókien, długość ok. 0,5 cm
Wełna mineralna nowa	żółto-zielonkawo-szare, jasnobrązowe	niedo błyszczący	cienkie, krople na końcu włókien, długości ok. 1 cm
Wełna mineralna zużyta 1	żółtawo-szare, brązowo-szare	matowy, lekko błyszczący	cienkie, długości ok. 0,5 cm, widoczne drobne krople
Wełna mineralna zużyta 2	żółtawo-szare, brązowo-szare	matowy	cienkie, ledwie widoczne krople, długości do 3 cm
Włókna ceramiczne nowe 1	białe, półprzezroczyste	matowy, lekko szklisty	bardzo cienkie, długość do 0,5 cm
Włókna ceramiczne nowe 2	białe, półprzezroczyste	błyszczący	bardzo cienkie na całej długości, długość do 2 cm
Włókna ceramiczne zużyte 1	białe, beżowe, jasnoszare	matowe	cienkie na całej długości, długość do 0,5 cm
Włókna ceramiczne zużyte 2	białe, półprzezroczyste	lekko błyszczący	cienkie, długość do 1,5 cm, widoczne drobne krople
Włókna ceramiczne zużyte 3	białe, jasnoszare, półprzezroczyste	matowy, lekko błyszczący	bardzo cienkie, długość do 0,5 cm
Włókna szklane nowe 1	białe, jasnoszare, pół- lub przezroczyste	błyszczący, szklisty	cienkie na całej długości, długość ok. 1 cm
Włókna szklane nowe 2	jasnożółto-szare, pół- lub przezroczyste	matowy, lekko szklisty	cienkie na całej długości, długość do 2 cm

Włókna szklane zużyte 1	jasnoszare, szare, żółtawo-szare	matowy	cienkie na całej długości, długość do 0,5 cm
Włókna szklane zużyte 2	szare, ciemnoszare	matowy	cienkie na całej długości, długość do 1 cm
Włókna szklane zużyte 3	jasnoszare, beżowo-szare	matowy, lekko szklisty	cienkie na całej długości, długość do 2,5 cm
Włókna szklane zużyte 4	jasnoszare do ciemnoszarych	matowy	cienkie na całej długości, długość do 2 cm
Włókna wollastonitu nowe	białe, kremowe, jasnoszare	btyszczący	proste, cienkie na całej długości, długość do 2 cm

Cechy mikroskopowe wybranych rodzajów włókien

Struktura krystaliczna

Uporządkowanie budowy wewnętrznej włókien ujawniły badania dyfraktometryczne i/lub analizy mikroskopowe. Badane naturalne włókna mineralne, włókna ceramiczne nowe 2 i ceramiczne zużyte 3 miały strukturę krystaliczną, choć w przypadku włókien zużytych 3, słabiej wykształconą (Tab. III,

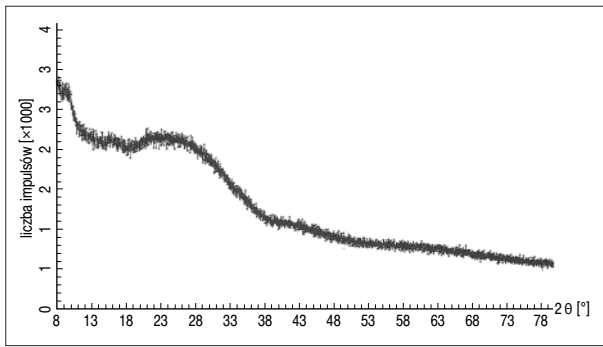
Ryc. 3). Pozostałe włókna były amorficzne (Ryc. 1, 2, 4). Metoda dyfrakcji rentgenowskiej dostarczyła ponadto informacji o składzie chemicznym próbki, jeśli występowały w niej fazy krystaliczne. Ten etap badań przywrócił włókna bazaltowe do zbioru rodzajów włókien do porównań z „Próbką do identyfikacji” ze względu na ich amorficzną strukturę.

„Próbkę do identyfikacji” ostatecznie porównywano z trzema rodzajami sztucznych włókien mineralnych.

Tabela III. Wyniki badania struktury krystalicznej włókien z próbki przekazanej do badań i różnych rodzajów włókien z archiwum Instytutu

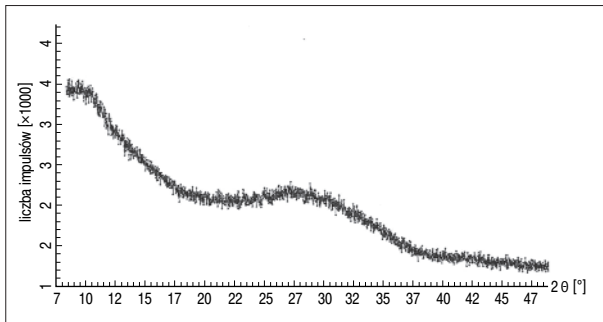
Table III. The crystal structure of fibrous materials stored in the Institute Archives

Nazwa próbki	Struktura	Metoda badania
„Próbka do identyfikacji”	amorficzna	mikroskopia świetlna
Azbest amozytowy nowy	krystaliczna	dyfrakcja rentgenowska, mikroskopia świetlna
Azbest chryzotylowy nowy	krystaliczna	dyfrakcja rentgenowska, mikroskopia świetlna
Azbest krokidolitowy nowy	krystaliczna	dyfrakcja rentgenowska, mikroskopia świetlna
Wełna bazaltowa nowa	amorficzna	dyfrakcja rentgenowska, mikroskopia świetlna
Wełna bazaltowa zużyta	amorficzna	mikroskopia świetlna
Wełna mineralna nowa	amorficzna	dyfrakcja rentgenowska, mikroskopia świetlna
Wełna mineralna zużyta 1	amorficzna	dyfrakcja rentgenowska, mikroskopia świetlna
Wełna mineralna zużyta 2	amorficzna	mikroskopia świetlna
Włókna ceramiczne nowe 1	amorficzna	dyfrakcja rentgenowska, mikroskopia świetlna
Włókna ceramiczne nowe 2	krystaliczna	dyfrakcja rentgenowska, mikroskopia świetlna
Włókna ceramiczne zużyte 1	amorficzna	mikroskopia świetlna
Włókna ceramiczne zużyte 2	amorficzna	dyfrakcja rentgenowska, mikroskopia świetlna
Włókna ceramiczne zużyte 3	krystaliczna, mała intensywność refleksów	dyfrakcja rentgenowska, mikroskopia świetlna
Włókna szklane nowe 1	amorficzna	dyfrakcja rentgenowska, mikroskopia świetlna
Włókna szklane nowe 2	amorficzna	mikroskopia świetlna
Włókna szklane zużyte 1	amorficzna	mikroskopia świetlna
Włókna szklane zużyte 2	amorficzna	dyfrakcja rentgenowska, mikroskopia świetlna
Włókna szklane zużyte 3	amorficzna	mikroskopia świetlna
Włókna szklane zużyte 4	amorficzna	mikroskopia świetlna
Włókna wollastonitu nowe	krystaliczna	dyfrakcja rentgenowska, mikroskopia świetlna



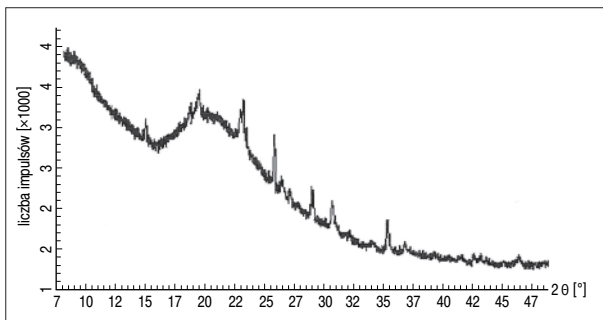
Ryc. 1. Dyfraktogram próbki włókien bazaltowych nowych

Fig. 1. XRD pattern of bulk material – new basalt fibers



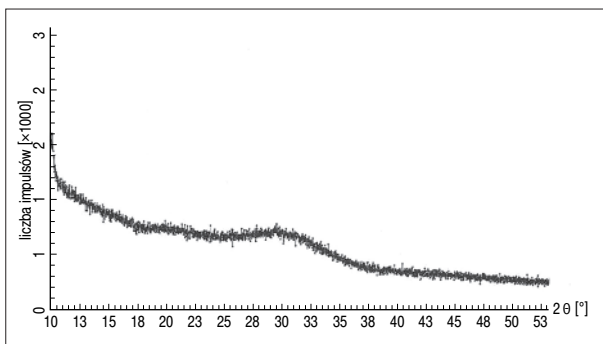
Ryc. 2. Dyfraktogram próbki włókien ceramicznych zużytych 2

Fig. 2. XRD pattern of bulk material – used ceramic fibers 2



Ryc. 3. Dyfraktogram próbki włókien ceramicznych zużytych 3 z widocznymi refleksami od faz krystalicznych substancji, z których zbudowane są włókna

Fig. 3. XRD pattern with peaks representing components of bulk material – used ceramic fibers 3



Ryc. 4. Dyfraktogram próbki włókien szklanych zużytych 2

Fig. 4. XRD pattern of bulk material – used glass fibers 2

Pokrój i wymiary włókien wybranych rodzajów

W obrazie mikroskopowym włókna „Próbki do identyfikacji” były proste lub lekko zakrzywione, równe wzdłuż długości. Sporadycznie występowały wybrzuszenia lub nieregularne deformacje. Średnica była słabo zróżnicowana, mieściła się w zakresie od 0,5 do 6 μm . Przeważały włókna cienkie, około 70% obserwowanych w preparatach włókien miało średnice mniejsze niż 3 μm . Przy ustawieniu najbardziej wyraźnego obrazu były przezroczyste. Z zestawienia cech pokroju oraz średnic włókien próbek archiwum i danych z piśmiennictwa wynika, że:

- włókna bazaltowe wraz z wełną mineralną są proste lub lekko zakrzywione, charakterystyczne są rozdęcia i wypukłości na końcach włókien i wzdłuż długości, średnice mogą wynosić do 18 μm , w próbkach z archiwum nie przekraczały 10 μm , charakterystyczny jest wyższy udział (około 50%) włókien grubszych, o średnicach powyżej 3 μm oraz brązowawe zabarwienie poszczególnych włókien w jasnym polu widzenia przy świetle przechodzącym;
- włókna ceramiczne są proste lub w różnym stopniu zakrzywione, rozdęcia i wybrzuszenia powierzchni dotyczą niewielu włókien, w preparatach widoczne są płaskie, owalne formy, nie związane z włóknami, charakterystyczny jest wysoki (około 80%) udział włókien cienkich, o średnicach od 1 do 2 μm ; średnice włókien z archiwum tylko w jednym przypadku osiągnęły 10 μm , w pozostałych próbkach były poniżej 6 lub 8 μm , według danych z innych źródeł mogą zawierać się w przedziale 0,3–25 μm ;
- dla włókien szklanych, podobnie jak dla ceramicznych, charakterystyczna jest przezroczystość, ponadto są proste lub lekko zakrzywione z owalnymi wybrzuszeniami wzdłuż osi, średnie średnice mieszczą się w granicach 3–15 μm , według piśmiennictwa mogą wynosić nawet powyżej 20 μm ; w próbkach z archiwum przeważały włókna o średnicy do 7(–10) μm , jednakże ogólnie udział włókien cienkich (0,2–3 μm) był wysoki (57–86%).

Współczynnik załamania światła wybranych rodzajów włókien

W tabeli IV zestawiono wartości współczynników załamania światła dla porównywanych rodzajów włókien nowych i zużytych, zaś na rycinach 5-7 pokazano efekty wyznaczania współczynnika załamania światła z wykorzystaniem efektu linii Becka dla włókien zanurzonych w różnych cieczach immersyjnych. Do badań wykorzystano ciecze o współczynnikach załamania: 1,36 (alkohol etylowy), 1,47 (gli-

ceryna), 1,49 (ksylol), 1,50 (olejek cedrowy), 1,51 (benzoesan benzylu), 1,54 (olejek goździkowy), 1,56 (olejek anyżkowy), 1,59 (bromoform), 1,60 (olejek migdałowy), 1,61 (olejek cynamonowy), 1,62 (aldehyd cynamonowy), 1,66 (α -monobromonaftalen), 1,74 (jodek metylenu) oraz ich mieszaniny.

Tabela IV. Wartości współczynników załamania światła dla próbki przekazanej do badań i różnych rodzajów włókien z archiwum Instytutu.

Table IV. Refractive indices of the fibrous material samples stored in the Institute Archives

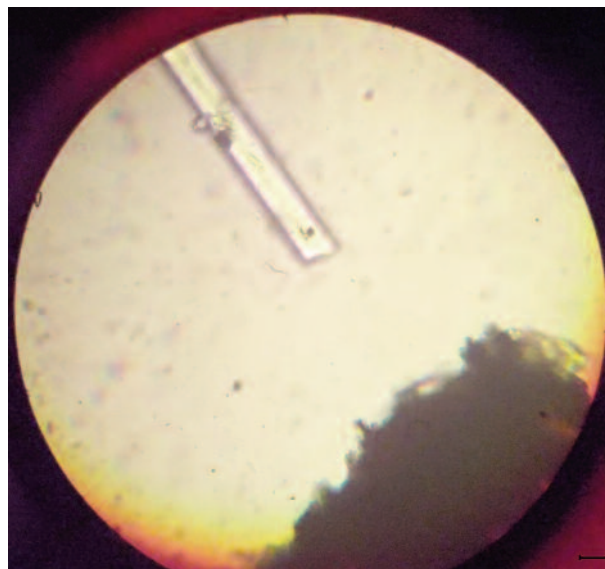
Nazwa próbki	Współczynnik załamania światła	
	wg piśmiennictwa	wg badań własnych*
„Próbka do identyfikacji”		1,55-1,56
Wetna bazaltowa nowa	1,56; 1,62	1,61-1,62
Wetna bazaltowa zużyta	–	1,64
Wetna mineralna nowa	1,59-1,60; 1,60-1,80	1,60
Wetna mineralna zużyta 1	–	1,63-1,64
Wetna mineralna zużyta 2	–	1,63-1,65
Włókna ceramiczne nowe	1,53; 1,54; 1,55; 1,55-1,57; 1,58	1,53-1,54(1); 1,57-1,58(2)
Włókna ceramiczne zużyte 1	–	1,56-1,57
Włókna ceramiczne zużyte 2	–	1,59-1,60
Włókna ceramiczne zużyte 3	–	1,56
Włókna szklane nowe	1,46; 1,51; 1,52; 1,51-1,54; 1,56	1,51(1); 1,51-1,52(2)
Włókna szklane zużyte 1	–	1,54-1,55
Włókna szklane zużyte 2	–	1,53-1,55
Włókna szklane zużyte 3	–	1,54-1,55
Włókna szklane zużyte 4	–	1,52-1,54

*– cyfry w nawiasach oznaczają numer próbki włókien nowych

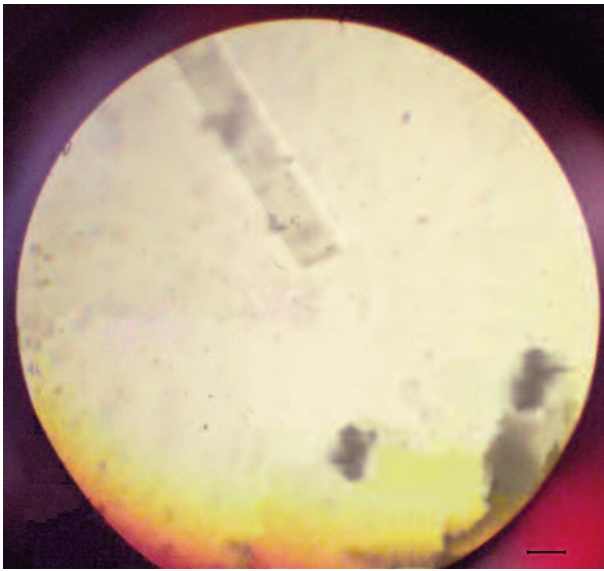


Ryc. 5. Obraz włókien „Próbki do identyfikacji” w cieczy o współczynniku załamania światła $n = 1,55$. Włókno wskazane strzałką ma wyższy współczynnik załamania światła. Odcinek ma długość 10 μm

Fig. 5. Microphotograph of investigated fibers under the polarizing light microscope. Bar is 10 μm



Ryc. 6. Położenie linii Becka w włóknie szklanym o współczynniku załamania światła dużo wyższym niż współczynnik załamania światła cieczy immersyjnej. Odcinek ma długość 10 μm .
Fig. 6. Microphotograph of Becke line in glass fiber under the polarizing light microscope. Refractive index of fiber is much higher than refractive index of liquid. Bar is 10 μm .



Ryc. 7. Położenie linii Becka w włóknie szklanym o współczynniku załamania światła nieco niższym niż współczynnik załamania światła cieczy immersyjnej. Odcinek ma długość 10 μm .
Fig. 7. Microphotograph of Becke line in glass fiber under the polarizing light microscope. Refractive index of fiber is a little lower than refractive index of liquid. Bar is 10 μm .

DYSKUSJA

Włókna są to cząstki, których jeden wymiar jest co najmniej 3-krotnie większy niż drugi. Są definiowane przez wiele cech, które uzupełniając się, pozwalają określić ich rodzaj. Właściwości włókien takie jak barwa, połysk, pokrój są podobne dla wielu rodzajów. Bardziej specyficzne są cechy obserwowane w polu widzenia mikroskopów świetlnych. Porównanie średnic włókien i współczynników wydłużenia mierzonych za pomocą siatki Walton-Becketa w mikroskopie z kontrastem fazowym również nie daje jednoznacznej odpowiedzi. W przypadku włókien o strukturze krystalicznej, wiarygodny wynik co do substancji, z której zbudowane jest włókno, można uzyskać z analizy refleksów na dyfraktogramach. Włókna ceramiczne nieprażone, o średnich średnicach 2,2–5 μm , stosowane, jako zamienniki azbestu, do izolacji termicznej urządzeń pracujących w temperaturach do 700°C nie mają faz krystalicznych. Włókna ceramiczne prażone, do izolacji w temperaturach powyżej 1200°C, mają fazy krystaliczne [6]. Powyższą zależność stwierdzono dla kilku próbek włókien ceramicznych z archiwum Instytutu. Także dla metody mikroskopii polaryzacyjnej prawdopodobieństwo prawidłowego oznaczenia rodzaju włókien o strukturze krystalicznej jest największe. W przypadku włókien amorficznych, szklistych, najważniejszą cechą identyfikacyj-

ną jest współczynnik załamania światła [14, 15]. Włókna w próbce masowej, dostarczonej przez zlecniodawcę do identyfikacji były w ocenie okiem nieuzbrojonym i w ortoskopowym powiększeniu od 8 do 32 razy, podobne do 21 próbek włókien z kilku rodzajów. Miały strukturę amorficzną, co zawężyło zbiór próbek do porównań do trzech rodzajów. Z piśmiennictwa i analizy informacji o próbkach materiałów włóknistych zastosowanych jako izolacje termiczne i zgromadzonych w archiwum włókien IMPiZŚ wynika, że temperatury zastosowania w przemyśle energetycznym są znacznie wyższe niż wymagane w budownictwie. Jeszcze wyższe, powodujące rekrytalizację materiału, mogą być temperatury pracy w przemysłach ceramicznym i hutniczym. Podana przez zlecniodawcę maksymalna temperatura pracy materiału włóknistego (550°C) przekazanego do identyfikacji, nie powoduje zmian faz krystalicznych. W temperaturach pracy do 500°C nie następuje dewitryfikacja (częściowa krystalizacja struktury) włókien bazaltowych, szklanych oraz amorficznych ceramicznych [16, 4]. Długotrwałe działanie (około 30 lat) wpływa między innymi na właściwości mechaniczne. Odpady użytkowe ze sztucznych włókien mineralnych są bardziej kruche od nowych włókien. Stan włókien po ręcznym rozcieraniu potwierdził, że wieloletnie użytkowanie włókien w temperaturach około 500°C zwiększa ich kruchość. Podatność na rozcieranie wykluczała włókna azbestów, które przy tego typu działaniu nie zmieniały swojej włóknistej struktury. Następowołało jedynie niewielkie rozwłóknienie, ujawniające fibrylową budowę grubszych włókien. Organiczne włókna, naturalne i sztuczne, pod wpływem ruchów tłuczka spleływały się ze sobą bez zmian długości i średnicy poszczególnych włókien. Te rodzaje włókien wyróżniają się grubością, średnice są większe niż 5 μm . Ponadto, podobnie jak azbesty, mają budowę krystaliczną. W przypadku wollastonitu i sztucznych włókien mineralnych obserwowano przełamywanie się prosto lub „z uskokiem” poprzecznie do długości lub (rzadziej) wzdłużnie, równoległe do osi. Następowołała też degradacja do cząstek o wymiarach innych niż minimalne kryterium dla włókien. Rozcieranie zniszczyło w znacznym stopniu lub całkowicie strukturę włókien w „Próbce do identyfikacji”, to pozwalało wnioskować, że badane włókna mogą należeć do grupy sztucznych włókien mineralnych. Również cechy morfologii włókien (barwa, połysk, kształt, współczynnik wydłużenia) w wymiarze makroskopowym, jak i mikroskopowym, zależą od stopnia ich zużycia. Wygrzewane włókna tracą połysk, stają się matowe, barwy szarzeją.

Współczynnik załamania światła jest bardzo ważnym parametrem identyfikacyjnym w metodzie mikroskopii polaryzacyjnej. Jest definiowany jako stosunek prędkości światła w próżni ($\sim 3 \times 10^8$ m/s) do prędkości światła w ośrodku. Substancje nie posiadające budowy krystalicznej mają tylko jedną wartość współczynnika załamania światła, niezależnie od kierunku pomiaru, dwie wartości są charakterystyczne dla ciał krystalicznych. Włókna w „Próbce do identyfikacji” nie miały struktury krystalicznej, a ich współczynnik załamania mieścił się w zakresie 1,55–1,56. Włókna, które są produkowane ze stopionych minerałów (szklane z kwarców, skalne z bazaltów, diabazów, gabra oraz ceramiczne z mniej więcej równą zawartością kwarcu i tlenków glinu są niekrystaliczne (amorficzne) [17, 18, 3, 5]. Skład mineralny włókien danego rodzaju może się zmieniać w dość szerokich granicach, co wpływa na ich gęstość a pośrednio na właściwości optyczne [19]. Dla danego rodzaju włókien (nowych) w piśmiennictwie różni autorzy podają wartości współczynników załamania światła, które mieszczą się w szerokich zakresach [20]. Spośród sztucznych włókien mineralnych wełny skalne mają znacząco wyższy współczynnik załamania światła. Analizując preparaty mikroskopowe z włókien zużytych stwierdzano, że pojedyncze włókna danego rodzaju różniły się co do wartości tego parametru, co stanowiło trudność w dobraniu cieczy immersyjnej. W tabeli IV podano najbardziej precyzyjnie wyznaczone zakresy wartości. Stwierdzono, że współczynniki załamania światła włókien zużytych są wyższe niż podane w piśmiennictwie i oznaczone w IMPiZŚ dla włókien nowych z rodzajów: bazaltowe, ceramiczne i szklane. Wobec braku danych początkowych trudno oszacować tę różnicę. Jednakże wartość współczynnika załamania i dwójłomność chryzotyłu wygrzewanego przez 3 godziny w temperaturach 700–1000°C były wyższe o 0,02 [21]. Parker (2013) oraz Perkins i Harvey (1993) podają, że te prawidłowości występują również dla azbestów amozytowego i krokidolitowego po długotrwałym działaniu temperatur z zakresu 300–500°C [22, 23].

Zestawienie wszystkich badanych właściwości włókien „Próbki do identyfikacji” i włókien z archiwum IMPiZŚ wykazało największe podobieństwo do włókien dwóch rodzajów: ceramicznych i szklanych. Informacja o strukturze wewnętrznej włókien oraz wartości ich współczynnika załamania teoretycznie powinna pozwolić określić rodzaj badanych włókien. W przypadku przekazanej do badań próbki włókien zużytych, długotrwale poddanych działaniu wysokiej temperatury, nie można jednoznacznie stwierdzić czy są to włókna ceramicz-

ne czy szklane. Jednak wykorzystując wieloletnie doświadczenie oraz wiedzę uzyskaną z piśmiennictwa i przeprowadzonych badań oceniono, że niżej wymienione cechy i subtelne różnice pozwalają z dużym prawdopodobieństwem uznać, że włókna w próbce izolacji termicznej, przekazanej przez zleceniodawcę do identyfikacji, są włóknami ceramicznymi:

- stosunkowo wąski zakres średnic włókien oraz duży udział włókien cienkich ($\sim 2 \mu\text{m}$),
- nieco większa kruchość niż włókien szklanych,
- przewaga białej barwy i przezroczystość włókien,
- wartości współczynnika załamania światła, bliższe oznaczanym dla włókien ceramicznych,
- sposób ułożenia włókien w warstwie przylegającej do aluminiowej okładziny.

Wyniki pomiarów stężeń respirabilnych sztucznych włókien mineralnych, prowadzonych przez Instytut przy zdejmowaniu lub wymianie termoizolacji w zakładach przemysłowych pokazują, że były one wyższe niż przy produkcji tych włókien [24]. Dla montera izolacji termicznej z wełny skalnej (elektrociepłownia) wahały się od 0,76 do 1,91 wł./cm^3 , usuwanie izolacji z włókien szklanych powodowało emisję włókien respirabilnych o stężeniu około 0,70 wł./cm^3 . Na najwyższe stężenia byli narażeni pracownicy demontujący zużyte izolacje z włókien ceramicznych: 1,06–4,23 wł./cm^3 . Obecnie NDS dla włókien respirabilnych w pyłach włókien ceramicznych i ich mieszaninie z innymi sztucznymi włóknami mineralnymi wynosi 0,5 wł./cm^3 , a dla innych sztucznych włókien mineralnych, z wyjątkiem włókien ceramicznych – 1 wł./cm^3 [8]. Niezależnie od wartości wyznaczonych wskaźników narażenia, gdy w środowisku pracy występują substancje niebezpieczne, takie jak włókna ceramiczne lub inne sztuczne włókna mineralne, ryzyko zdrowotne dla pracowników jest duże.

WNIOSKI

Materiały włókniste, stosowane jako termoizolacje, są charakteryzowane przez cechy morfologiczne włókien, strukturę wewnętrzną, wartość współczynnika załamania światła oraz informacje techniczne o warunkach użytkowania w przemyśle. Dane te mogą nie być wystarczające do rozróżnienia rodzaju sztucznych włókien mineralnych takich przypadkach, gdy:

- nie posiadają one struktury krystalicznej,
- ich skład mineralny zmienia się w szerokich granicach, co wpływa na zróżnicowanie współczynnika załamania światła,

– były długotrwanie użytkowane w wysokich temperaturach, które zmieniły ich morfologię oraz właściwości mechaniczne i optyczne.

Niniejsze badania wykazały, że współczynnik załamania światła włókien długotrwanie użytkowanych w temperaturach około 500°C jest wyższy niż włókien nowych z danego rodzaju. Rozróżnienie jest możliwe do przeprowadzenia przez analityka z dużym doświadczeniem, wymaga wiedzy i praktyki, a, przy poprawnym wykorzystaniu, mikroskop polaryzacyjny jest optymalnym urządzeniem do identyfikacji materiałów włóknistych.

Stwierdzenie podczas analizy, że włókna są kruche i duży jest udział włókien o wymiarach respirabilnych może być wskazaniem dla pracodawcy, aby lepiej zabezpieczyć pracowników. Dla oceny higienicznej stanowisk pracy związanych z demontażem izolacji termicznej z włókien o niezidentyfikowanym rodzaju, innych niż azbestowe, wskazane byłoby przyjęcie zaostrożonego NDS, takiego jak dla włókien ceramicznych.

Nowe rozwiązania w izolacjach wysokotemperaturowych opierają się na zmodyfikowanych co do składu mineralnego włóknach szklanych i ceramicznych, formowanych w zwężone, zwymiarowane kształtki lub otuliny. Dla polepszenia parametrów technicznych wykorzystywane są również materiały spienione, nie zawierające włókien i nie pyłące. Producenci zapewniają ich wysoką trwałość. Są to rozwiązania korzystne dla zdrowia pracowników.

WYKAZ PIŚMIENICTWA

- [1] Ustawa z dnia 19 czerwca 1997 r. o zakazie stosowania wyrobów zawierających azbest. Dz.U. 1997; Nr 101, poz. 628.
- [2] Szeszenia-Dąbrowska N (red.). Właściwości azbestu. Rodzaje i charakterystyka materiałów zawierających azbest. zużycie azbestu i zanieczyszczenie środowiska. Instytut Medycyny Pracy, Łódź 2007, p. 5-19.
- [3] Afsset (Agence française de sécurité sanitaire de l'environnement et du travail): Les fibres minérales artificielles. Rapport final relative aux fibres céramiques réfractaires et aux fibres de verre à usage spécial. Afsset, Paris 2007, p. 290.
- [4] Witek J i wsp. Ocena własności fizyko-chemicznych odpadów zawierających nieorganiczne włókna sztuczne. Karbo 2002;10:1-11.
- [5] Clauß B.: Fibers for ceramic matrix composites [w:] Krenkel W. (red.). Ceramic matrix composites. Fiber reinforced ceramic and their applications. Willey-VCH Verlag GmbH and Co, Weinheim 2008, p. 1-20.
- [6] Mazurkiewicz P. Regulacje w sprawie materiałów ogniotrwałych z włókien ceramicznych i przyszłość wysokotemperaturowych włókien izolacyjnych. Piece przemysłowe i kotły 2014, p. 5-6, 28-32.
- [7] Tarkowski S i wsp. Sztuczne włókna mineralne występujące w materiałach izolacyjnych stosowanych w budownictwie. IMP, Łódź 2007, p. 5-14.
- [8] Rozporządzenie Ministra Pracy i Polityki Społecznej z dnia 6 czerwca 2014 w sprawie najwyższych dopuszczalnych stężeń i natężeń czynników szkodliwych dla zdrowia w środowisku pracy. Dz.U. 2014; Nr 0, poz. 817.
- [9] Baron PA. NIOSH Manual of Analytical Method. Measurements of Fibers. NIOSH, Philadelphia 2003, p. 143-166.
- [10] Bolewski A, Manecki A. Mineralogia szczegółowa. Wyd PAE, Warszawa 1993, p. 662.
- [11] Crane DT. Polarized light microscopy of asbestos. OSHA method number ID-191. OSHA, Washington 1995, p. 1-24.
- [12] Stroszejn-Mrowca G. Identyfikacja azbestu w próbkach materiałów z zastosowaniem mikroskopu optycznego polaryzacyjnego i kontrastu fazowego (MOP), prezentacja metody i wyników jej zastosowania. Med Pr 2003;6:56-572.
- [13] PN-EN ISO 9229:2007 Izolacja cieplna. Słownik. (w oparciu o Normę PN-89/B-04620. Materiały i wyroby termoizolacyjne. Terminologia i klasyfikacja.)
- [14] Baron PA. Measurement of fibers. NIOSH/DART, Philadelphia brak daty, p. 24.
- [15] EPA: Qualitative analysis of natural or man-made fiber types. SCAQMD Method 317-93. EPA, South Coast 1996, p. 8.
- [16] Wojtczak J. Narażenie na włókna ceramiczne w środowisku pracy. Cz. 1. Produkcja, rodzaje włókien ceramicznych, zmiany zachodzące w strukturze tych włókien, wstępne badania w środowisku pracy. Med Pr 1994;6:479-486.
- [17] Buck RL. Man-made vitreous fibers. Navy Environmental Health Center, Norfolk 1997, p. 110.
- [18] Hartman RD i wsp. AGY Technical paper. High strength glass fibers. AGY, Aiken South Carolina 2006, p. 1-12.
- [19] WHO: IARC Monographs on the evaluation of carcinogenic risk to humans. Vol. 81: Man-made vitreous fibers. IARC, Lyon 2002, p. 385.
- [20] Jørgensen O i wsp. Fibre alternatives to asbestos in the nordic countries. Nordic Council of Ministers, Kopenhaga 1994, p. 83.
- [21] Lee J i wsp. Optimal treatment condition for changing characteristic of naturally occurring asbestos. AAQR 2015;15: 2332-2345.
- [22] Parker J. Asbestos analysis presentation. RSK 2013, (<http://www.sobra.org.uk>, dostęp 7.04.2016)
- [23] Perkins RL, Harvey BW. EPA/600/R-93/116 Test method. Method for the determination of asbestos in bulk building materials. EPA 1993 p. 61.
- [24] Woźniak H, Więcek E. Pyły włókien ceramicznych. Podstawy i Metody Oceny Środowiska Pracy 2000;24:61-104.

Adres do korespondencji:

Gabriela Szałol
Instytut Medycyny Pracy i Zdrowia Środowiskowego
ul. Kościelna 13, 41-200 Sosnowiec
e-mail: g.sakol@imp.sosnowiec.pl