

石棉的法规、应用、检测及控制分析

乔伟^{1,2}

(1. 长城汽车股份有限公司技术中心, 河北保定 071000;

2. 河北省汽车工程技术研究中心, 河北保定 071000)

摘要: 石棉是天然的纤维状的硅酸盐类矿物质的总称, 由于具有良好的隔热性、耐磨性、耐腐蚀性、绝缘性, 良好的抗拉强度, 且不易燃烧, 故被广泛应用, 但石棉对人体的健康具有强烈的危害性, 全球主要国家已颁布相关法规禁止使用石棉。这里主要讨论了石棉的应用、危害、法规要求、替代材料等。

关键词: 石棉; 危害; 法规; 应用; 替代材料; 控制

中图分类号: TB39 **文献标志码:** A **文章编号:** 1674-1986 (2016) 01-083-04

Technical Analysis for Asbestos, Its Restriction Regulation, Application and Substitute in Vehicle Products

QIAO Wei^{1,2}

(1. Research & Development Center of Great Wall Motor Company, Baoding Hebei 071000, China;

2. Automotive Engineering Research Institute of Hebei Province, Baoding Hebei 071000, China)

Abstract: Asbestos is a general term for fiber shape natural silicate mineral, because of its good heat insulation, wear resistance, corrosion resistance, insulation resistance, good tensile strength, and resistance to burn, it is widely applied. But asbestos has a strong harmfulness on human health, global main countries have enacted relevant regulations prohibiting the use of asbestos. The asbestos hazards and regulatory requirements, application and alternative materials were discussed mainly.

Keywords: Asbestos; Harm; Restrict statute; Appliance; Substitute materials; Control

0 引言

2012年8月15日, 澳大利亚公平竞争和消费者委员会(Australian Competition & Consumer Commission, ACCC)做出决定, 将监督约2.6万辆中国产长城和奇瑞汽车进行召回。原因是这些汽车的发动机垫片和排气管垫片中被发现含有石棉。由于石棉有致癌作用, 澳大利亚从2004年起就已禁止进口或使用石棉。

目前国内尚未有全面禁止石棉材料在汽车零部件上使用的法令, 而石棉的性价比比其他耐热和封闭材料更高, 因此, 出于成本考虑, 石棉在国产汽车的零部件中有着广泛应用。但由于其严重的致癌性, 发达国家对石棉的使用进行了严格限制, 应用石棉替代材料迫在眉睫。

1 石棉的应用

石棉是天然的纤维状的硅酸盐类矿物质的总称, 其种类包括温石棉、青石棉、阳起石石棉、直闪石石棉、铁石棉、透闪石石棉等, 按照石棉的开采量和应用量, 温石棉占石棉总量的90%以上。

由于石棉具有良好的隔热性、耐磨性、耐腐蚀性、绝缘性、良好的抗拉强度且不易燃烧, 故被广泛应用。人类对石棉的使用已被证明上溯到古埃及(公元前1090—945年), 当时石棉被用来制作法老们的裹尸布。中国周代(公元前1046—256年)已能用石棉纤维制作织物, 因沾污后经火烧即洁白如新, 故有“火浣布”或“火浣布”之称。经过几千年人类科学技术的发展, 作为工业原料或材料的石棉, 其应用就更加广泛和重要。

目前, 石棉制品或含有石棉的制品有近3000种, 被20多个工业部门所应用, 其中较为重要的是汽车、拖拉机、化工、电器设备等制造部门。石棉应用情况见表1。

根据石棉具有较高的机械强度、耐热性和摩擦性能, 石棉长期被广泛应用在传动机械和交通工具制造中, 而汽车业是石棉应用量第二大的行业。

汽车行业主要应用的部位有发动机、变速器、进排气系统的密封垫, 如缸体、缸盖密封垫, 节气门密封垫, 机油泵密封垫, 油底壳密封垫等, 及油封等密封部位、制动系统的刹车部位等都含有石棉成分。

收稿日期: 2015-10-13

作者简介: 乔伟(1989—), 男, 工程师, 研究方向为整车有毒有害物质法规搜集、有毒有害物质应用、替代技术的研究等。E-mail: weiqiaoxx@126.com。

表 1 石棉应用情况

石棉制品种类	用途
石棉水泥制品	石棉煤气管、下水道、油管、石棉水泥瓦、石棉板、石棉水泥路面、屋面
石棉纺织制品	各种耐热、防腐、耐酸碱的材料、化工过滤及电解行业隔膜材料、保温材料
石棉保温隔热制品	锅炉外壁的保温层、冷藏设备的隔热、船等交通工具的锅炉室隔热
石棉橡胶制品	主要用于（包括油浸石棉盘根、油浸石棉石墨盘根、石棉橡胶板、耐油板）设备的密封、衬垫
石棉电工材料	由石棉纤维和酚醛树脂合成的高压器材的底板、开关把手、配电盘、配电板、仪表板
石棉制动/传动制品	各种传动机械和交通工具的传动和制动
石棉沥青制品	屋顶材料（石棉油毡）、防水材料（石棉沥青板）、铺路材料

2 石棉危害^[1]

石棉本身并无毒害，最大危害来自于它的纤维，这是一种非常细小、肉眼几乎看不见的纤维，当这些细小的纤维通过呼吸、饮食等进入人体后就会附着并沉积在肺部，经过 20~40 年的潜伏期后易诱发肺癌等肺部疾病。

据统计，世界上估计有 40 万重度石棉接触工人，其中至少 16 万（35%~40%）将预期死于与石棉有关的癌症。在欧洲，据预测至 2020 年因石棉公害引发肺癌而致死者将达到 50 万人。而在日本，预计到 2040 年将会有 10 万人因此而死亡。

另外，在生产或生活中接触石棉的人（例如居住在石棉厂附近的居民）都有可能患上以下 3 种致命的疾病。

(1) 石棉肺

吸入的石棉纤维沉积在肺部，造成瘢痕组织硬化和肺变形，患者的呼吸越来越吃力，随着对肺的血液供应变弱，肺功能的效率降低，心脏处于紧张状态，肺泡、气囊增厚。潜伏期长达 4 年以上。石棉肺经常并发支气管炎、肺气肿和支气管扩张。

(2) 恶性间皮瘤

一种无法治愈的癌症，已从罕见病变成了常见病，多见于闪石类石棉作业者。没有患石棉肺的接触者也可能患上这种顽

疾，早期很难发现，一经确诊，患者的生命一般不超过 2 年。我国石棉污染区的间皮瘤的百万人发病率高达 85 人，而一般人群仅为 1 人。

(3) 与石棉有关的肺癌（支气管癌）

这是另一种恶性肿瘤，如果患者有吸烟习惯，得病风险比非吸烟者高 5 倍。世界卫生组织的职业健康专家说：“石棉是最主要的职业致癌物，导致的死亡是所有职业癌症死亡中的 54%”。

尤其值得注意的是，在同等条件下，女职工患癌症的死亡率高于男职工。据调查，我国石棉污染区居民肺癌发病率为一般居民的 6 倍。

3 全球石棉法规

石棉在给人类文明做出贡献的同时，也给人类健康、世界经济产生了极为不利的负面影响。至今为止，已有数以千计的工人因石棉造成的疾病死亡。各国为此而付出的专项赔偿金已高达数千亿美元，一些企业也因无力赔偿而破产倒闭。

基于此，出于保护环境和健康的考虑，绝大多数国家颁布石棉控制或禁止法规，部分国家颁布的关于石棉的法规见表 2。

表 2 全球部分国家关于石棉要求

序号	国家	法规
1	美国	1989 年 6 月，美国环保署（EPA）宣布，将在今后 7 年以内分阶段禁止使用所有石棉制品，该禁令将实施于新产品的生产、进口和加工。
2	欧盟	欧盟 1999/77/EC（76/769/EEC 修订指令），禁止使用 6 种石棉（青石棉、铁石棉、直闪石、阳起石、透闪石、温石棉），要求成员国从 2005 年起终止石棉制品的生产和使用
3	俄罗斯	根据 SanPiN 2. 2. 3. 2887-11 要求，温石棉及含有温石棉材料的制造商及使用者必须向俄罗斯司法部门登记，禁止在制动衬片上使用
4	乌克兰	禁止在制动衬片上使用石棉
5	巴西	禁止石棉和含石棉货物的进口；要求整车及零部件无石棉物质
6	马来西亚	2011 年，马来西亚达成最终禁止使用石棉的共识，包括禁止使用温石棉
7	南非	禁止使用、制造和加工所有种类的石棉，禁止进口或出口任何石棉或石棉产品
8	澳大利亚	根据 1956 年海关进口管理规定，除非特殊许可和规定，禁止石棉和含石棉货物的进口
9	智利	第 656 条法令规定：禁止生产、进口、销售和使用任何形式的石棉和含有该物质的产品；第 1157 号决议规定：机动车不能使用含石棉成分的制动系统
10	中国	标准《汽车制动系统结构、性能和试验方法》规定：制动器衬片应不含有石棉；2006 年 8 月 1 日实施的强制标准《家用和类似用途电器的安全第一部分：通用要求》，明确将石棉列为禁用的范畴

4 石棉的检测方法

由于石棉的特性及危害，全球石棉的检测标准及方法较多，主要偏光显微镜法、扫描电镜分析法、X射线衍射法等^[2]。

虽然石棉测试方法很多，但由于石棉出现的环境不同，评价目的不同，选择的方法也不同，因此没有哪一种测试可以解

决全部问题。需要将其相结合才能保证检测的有效性和准确性，现在使用较为广泛的主要有3种检测仪器：偏光显微镜（PLM）、扫描电镜能谱仪系统（SEM-EDS）、X射线衍射仪（XRD）。

现在国内汽车相关企业也在使用XRD+PLM相结合的方式 进行石棉检测，依据的检测标准如表3所示。

表3 石棉主要检测设备及方法^[3]

标准号	中文名称	使用设备	检测方式
ISO/FDIS22262-1	空气质量-散装材料-1部分：商业散装材料取样和石棉定性测定	X射线衍射法（XRD）、偏光显微镜（PLM）、扫描电镜（SEM）透射电子显微镜（TEM）	定性
NIOSH9000	X射线衍射法	X射线衍射法（XRD）偏光显微镜（PLM）扫描电镜（SEM）	定性、半定量
NIOSH9002	石棉检测-偏光显微镜	X射线衍射法（XRD）偏光显微镜（PLM）扫描电镜（SEM）	定性

某测试机构统计，根据对金属、橡胶、塑料、保温棉、编织物等各种材料的上万个样品的检测分析，并结合检测结果对各种材料含石棉的风险性进行了评估。

将可能含有石棉样品的风险按级别划分H、M、L、N，表示如下：

H：高风险，直接取样、实验分析确认；
M：中等风险，需进一步信息确认或实验分析确认；
L：低风险，可通过简单信息判断不含有石棉；
N：无风险，材料本身没有含有石棉可能。
各种材料的石棉风险性评估见表4。

表4 各种材料的石棉风险性评估

使用环境	金属	橡胶	其他合成高分子材料	纤维状/含纤维状材料	水泥制品	液体
保温/防火/隔热/高温	N	H	M	H	H	/
绝缘	N	H	M	H	/	/
填料	/	/	M	H	/	/
摩擦	N	H	M	H	/	/
密封	N	H	M	H	M	/
高温涂料/胶水	/	/	/	L	H	L
垫片	N	H	H	H	/	/

5 石棉替代材料

石棉在各类制品中的应用已有多年的历史，但其强致癌性

已受到世界各国的广泛关注，因此开发、应用其环保替代产品尤为重要，常见的石棉替代材料见表5。

表5 石棉替代材料

序号	类型	具体描述	备注
1	人造矿物纤维	具有耐高温、抗腐蚀、强度高、密度小、柔软回弹性强、保温性能好、吸声强、防潮性好等性能，其危害严重度远低于石棉	
2	无石棉硅酸钙板	纤维和部分纤维素纤维复合完全替代石棉生产无石棉硅酸钙板，在技术和经济上均可行，并且在板材抗冲击、螺钉拔出力和韧性等方面的性能还优于石棉硅酸钙板；常见材料有纤维素纤维、天然无机矿物纤维等	
3	摩擦材料	可从粉煤灰中提取的漂珠、玻璃纤维，可替代石棉摩擦材料	
4	保温隔热材料	用云母、黏土、碳酸盐三元矿物复合材料制成的隔热绝缘抗静电材料替代石棉	

非石棉摩擦材料种类很多,若根据材料的基体材质划分,目前主要有金属基摩擦材料、非金属基摩擦材料、半金属基摩

擦材料3大类。表6为常见的非石棉摩擦材料种类。

表6 非石棉摩擦种类及性能

类型	性能特点
金属基摩擦材料	包含熔铸(目前逐渐很少应用)和粉末冶金两类,多用在重型汽车上使用
非金属基摩擦材料	采用改性的高温树脂基及橡胶作为黏结剂,将纤维质增强材料和增摩剂经配料和混合后,压制成型,采用其他纤维(如玻璃纤维等)替代石棉
无石棉有机物型摩擦材料(NAO型)	无石棉有机物型刹车材料主要是用玻璃纤维、芳香族聚酰胺酯纤维或其他纤维(碳、陶瓷等)来作为加固材料 ^[4]
半金属基摩擦材料	采用金属纤维替代石棉纤维,在400℃以下的摩擦因数非常稳定,制动噪声低,但生产成本高,材料密度大 ^[5] 。

非石棉垫片类材料。由于汽车许多部件,如发动机、变速器、排气部位等都需要进行隔热、密封,因此需要采用环保的替代石棉材料,主要有以下几种:

(1) 非石棉的非金属石棉密封垫。主要有芳纶纤维、植物纤维、碳/石墨纤维、玻璃纤维、芳砜纶纤维、岩棉酚醛树脂系列、纤维磷酸盐纤维等。目前上述材料已广泛用于石油、电力、建筑、冶金、纺织、国防和交通运输等行业^[6]。

(2) 金属及金属复合密封材料。石墨金属复合材料是由石墨、金属板、黏接剂等加工而成的三合板材,适用于温度比较高的排气管等部位;金属橡胶复合材料由金属板做衬板,用氟胶、丁腈胶、硅胶等橡胶做胶层,通过粘接加工而成的三层板^[2];纤维橡胶金属复合材料由金属板、用抄取板或滚压板制成的纤维橡胶材料,通过粘接加工而成的三层板;金属材料。可采用HV550度以上的钢材,加工而成的单层、双层或多层钢垫代替石棉垫片。

6 企业的控制体系建议

为有效保证原材料、最终产品中不含石棉成分,除了开展日常检测外(检测成本高),需要将石棉禁用要求纳入企业质量管理体系 and 标准中,通过系统的梳理,建立石棉控制标准,融入产品开发过程中。

在产品开发之初,供应商选择的时候明确石棉禁用要求,要求供应商承诺产品不含石棉;

在产品开发过程中,在合同/协议中增加石棉禁用要求,并要求进行材料检测;

加强过程管控,要求下游厂商提供产品不含石棉的承诺,并要求下游厂家申报其产品的材料物质信息,或在CAMDS系统上进行材料物质申报;

产品SOP之前,PPAP阶段要求提供石棉检测报告,作为

产品质量合格手段之一;

正式生产后,汽车主机厂在最终来料进行例行抽检验证。

通过体系和标准完善,约束下游供应商,降低检测成本和抱怨。

7 结束语

削减石棉使用,保护人们健康,正越来越强烈地得到了人们的关注。消除石棉危害最优先、最终结的途径就是使用无石棉产品,需要国家、企业积极开展无石棉材料技术开发应用,让石棉早日消失。

参考文献:

- [1] 鲍俊,王全林.石棉控制法规浅析[J].中国标准化,2011(2):55.
- [2] 鲍俊,王全林.石棉控制法规及其检测方法[J].岩矿测试,2011,30(5):644-653.
- [3] 徐小茗,高源,李艳秋,等.石棉纤维检测的现状与未来研究方向[J].中国矿业,2012,21(3):119-122.
- [4] 张金庆.车辆无石棉摩擦材料的研究进展[J].农业装备与车辆工程,2006(8):36-38.
- [5] 李绍忠.汽车摩擦材料的变革与非石棉摩擦材料的发展[J].汽车科技,2004(2):4-7.
- [6] 杨雄麟.石棉的替代品开发现状[J].安徽科技,1995(1):3-4.
- [7] 陈政龙,胡宏伟,侯世忠,等.几种常用石棉检测方法的特点探究[J].材料开发与应用,2013,28(5):89-94.
- [8] 季军宏,黄岩睿.国外石棉检测标准比较[J].中国船检,2014(8):64-67.
- [9] 钱寅国,谢苏江,童壮根,等.氟橡胶及其与金属的粘结[J].化工装备技术,2009,30(4):52-55.