

Д.А. Кузнецов, А.М. Игнатова, Г.З. Файнбург, М.Н. Игнатов
(Пермский научно-исследовательский политехнический университет;
e-mail: bluz-men@mail.ru)

ИССЛЕДОВАНИЕ ФОРМЫ МИНЕРАЛЬНОЙ ЛОКАЛИЗАЦИИ ЭЛЕМЕНТОВ ТВЁРДОЙ СОСТАВЛЯЮЩЕЙ СВАРОЧНЫХ АЭРОЗОЛЕЙ ПРИ РУЧНОЙ ДУГОВОЙ СВАРКЕ

Представлены результаты исследования по морфологии, дисперсности и строению частиц твёрдой составляющей сварочной аэрозоли для электродов с различными покрытиями. Установлены характерные зависимости между составом и морфологией, а также между номенклатурой частиц и видами покрытий.

Ключевые слова: сварка, покрытые электроды, охрана труда, твёрдая составляющая сварочных аэрозолей.

D.A. Kuznetsov, A.M. Ignatova, G.Z. Faynburg, M.N. Ignatov **STUDY OF THE FORM OF MINERAL LOCALIZATION OF ELEMENTS OF THE SOLID COMPONENT OF WELDING FUMES IN MANUAL ARC WELDING**

The results of a study on the morphology, dispersion and structure of the particles of the solid component of the electrodes for welding aerosols with different coatings are presented. The characteristic relationship between composition and morphology, as well as between the nomenclature of particles and the coverage views have been established.

Key words: welding, coated electrodes, labor protection, a solid component of welding fumes.

Статья поступила в редакцию Интернет-журнала 20 сентября 2013 г.

Сварочные работы сопряжены с множеством производственных факторов, негативно влияющих на здоровье производственного персонала, наиболее существенным, из которых является образование сварочных аэрозолей и их выделение в воздух рабочей зоны [1]. **Сварочные аэрозоли (СА)** представляют собой смесь газа – **газовая составляющая сварочных аэрозолей (ГССА)** и мельчайших твёрдых частиц – **твёрдой составляющей сварочных аэрозолей (ТССА)**. Медицинские исследования [2] показывают, что СА являются причинами развития профессиональных заболеваний (пневмокониоз сварщика), а также ряда других поражений организма. **Предельно допустимая концентрация (ПДК)** вредных веществ, входящих в состав ТССА в воздухе рабочей зоны сварочных работ, нормирована для каждого элемента или его оксида [4].

ТССА состоят из химических соединений следующих компонентов: O, Na, Si, K, Ca, Fe, Mg, Ti, Ni, Cu, S, Cl, Mn. Источниками образования ТССА служат свариваемый металл, металл электрода, а также компоненты электродного покрытия [5]. Разнообразие типов электродных покрытий и методов сварки порождает разнообразие частиц ТССА, отличающихся между собой не толь-

ко составом, но и морфологией, дисперсностью и структурой. Существующие литературные источники [6] описывают прямую зависимость только между составами сварочных материалов и составами аэрозолей в зависимости от технологий сварки. Однако, некоторые работы [7] указывают на то, что сам по себе химический состав сварочных аэрозолей не даёт представления ни о технологическом поведении, ни о влиянии этих веществ на организм, а более важными показателями являются минеральные формы локализации элементов в ТССА, а также их морфология, дисперсность и строение [2].

Авторами проведена оценка формы минеральной локализации элементов, морфологии, состава, структуры и дисперсности ТССА в зависимости от вида электродного покрытия при ручной дуговой сварке.

Объектами исследования являлись ТССА, образовавшиеся при ручной дуговой сварке электродами с покрытиями разного типа: основное (Kobe Steel LB 52U), рутиловое (ESAB ОК 53.70, ОК 46.00), целлюлозное (Kjellberg-Finsterwalde Prima Blue) и кислое (ильменитовое покрытие соответствующее составу МР-3М ТУ 1272-303-00187211-2002). Сварка проводилась на пластинах из стали 20 толщиной 10 мм, электродами $d = 3$ мм на сварочном токе 90 А с использованием сварочного выпрямителя ВД-306.

Для того, чтобы грамотно реконструировать итоговый минеральный состав ТССА, необходимо представлять себе фазовые превращения минерального вещества электродного покрытия, возникающие в процессе сварки, который сопряжен с высокотемпературным и кратковременным нагревом ($T = 1000-1800$ °С, $t = 2-10$ с) в малом объёме. Для этого в составе каждого рассматриваемого покрытия были выделены элементы и соединения, в которых они представлены, и для каждого из них сформулировано соединение, в которое элемент переходит при образовании частиц ТССА (табл. 1).

Часть элементов переходит в оксидные формы, как правило, это первичные продукты окисления, которые при повышении температуры вступают в реакции образования комплексных минеральных соединений. Часть этих минеральных соединений приобретает свойственное им кристаллическое строение, а часть – преобразуется в частицы аморфного вещества, химическая активность которых выше.

Именно химическая активность образующихся соединений является важным показателем, с точки зрения промышленной медицины. Аморфные частицы в большинстве своём относятся к алюминатным (Al-O-Si, Al-O-Al), силикатным (O-Si-O) и железосиликатным (Fe-O-Si) соединениям.

Однако, поведение индивидуальных частиц ТССА может определяться не только установленными закономерностями (табл. 1), но также индивидуальными аэродинамическими, физико-химическими и другими внешними условиями. Поэтому по сути каждая отдельная частица может представлять индивидуальный случай, требующий отдельного описания.

**Возможные основные формы элементов в электродных покрытиях
и первичные продукты при образовании ТССА**

Элемент	Соединение в покрытии	Соединение в ТССА	Тип электродного покрытия
Fe	Ферросилиций Fe_2Si	FeO	Основное
	Ферромарганец $FeMn$	FeO	Основное
	Гематит Fe_2O_3	FeO	Кислое
	Сидерит $FeCO_3$	$FeO, Fe_2[SiO_4]$	Основное
	Роговая обманка $Ca_2(Mg, Fe, Al)_5(Al, Si)_8O_{22}(OH)_2$	$FeO, Fe_2[SiO_4]$	Рутиловое
Ti	Рутиловый концентрат TiO_2	$FeTiO_3, TiO_2, CaTiO_3$	Рутиловое, Целлюлозное
O	Кислород, карбонаты, гигроскопическая вода	Твёрдые оксиды, соединения, газы	Кислое, основное, рутиловое, целлюлозное
F	Плавиновый шпат CaF_2	HF (газ) $KMg_3[Si_3AlO_{10}] \cdot [F, OH]$	Основное, Рутиловое, кислое
C	$(C_6H_{10}O_5)_n$	CO, CO_2	Целлюлозное
Na	Хлорид натрия $NaCl$	$NaCl$	Основное
	Полевой шпат $Na[AlSi_3O_8]$	$Na_2O, Na(Al, Fe_{3+})Si_2O_6$	Основное, Рутиловое
Mg	Доломит $CaMg(CO_3)_2$	$CaMgSi_2O_6, MgO$	Основное, Целлюлозное
	Роговая обманка $Ca_2(Mg, Fe, Al)_5(Al, Si)_8O_{22}(OH)_2$	$CaMgSi_2O_6$	Рутиловое
Al	Полевой шпат $Na[AlSi_3O_8]$	$Al_2O_3, Al_4[Si_4O_{10}](OH)_8$	Основное Рутиловое
	Алюмосиликат $(Ca, Na)[(Al, Si)AlSi_2O_8]$	$Na(Al, Fe_{3+})Si_2O_6$	Основное, Целлюлозное
	Мусковит $KAl_2(AlSi_3O_{10})(OH)_2$	$(Na, Ca, Mg)(Mg, Fe, Al)Si_2O_6, Al_2O_3$	Рутиловое
	Каолин $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$	$(Na, Ca, Mg)(Mg, Fe, Al)Si_2O_6, Al_2O_3$	Рутиловое
Si	Ферросилиций Fe_2Si	SiO_2	Основное
	Кварц SiO_2	βSiO_2 , высокотемпературные модификации	Основное, Кислое
	Полевой шпат $Na[AlSi_3O_8]$	$Na(Al, Fe_{3+})Si_2O_6$	Основное, Кислое
	Каолин $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$	βSiO_2 , высокотемпературные модификации $(Mg, Fe)_2Si_2O_6$	Рутиловое
K	Как примесь в алюмосиликате $(Ca, Na)[(Al, Si)AlSi_2O_8]$	KCl, K_2O	Основное, Рутиловое
	Мусковит $KAl_2(AlSi_3O_{10})(OH)_2$	KCl, K_2O	Рутиловое
	Полевой шпат $K[AlSi_3O_8]$	KCl, K_2O	Основное, Рутиловое
Ca	Плавиновый шпат CaF_2	$CaSiO_3$	Основное, Кислое
	Карбонат кальция $CaCO_3$	CaO	Основное
	Полевой шпат $Ca[Al_2Si_2O_8]$	CaO	Основное, рутиловое
	Доломит $CaMg(CO_3)_2$	$CaMgSi_2O_6$	Основное, рутиловое
Mn	Ферромарганец $FeMn$	MnO	Основное
	$(Ca, Mn)CO_3$ марганцевый концентрат	$MnO, MnMgSi_2O_6$	Рутиловое
	Оксид марганца MnO	$MnMgSi_2O_6$	Кислое
Zn	$Zn_2[SiO_4]$	$SiO_2, CaZnSi_2O_6$	Рутиловое
Cl	Хлорид натрия $NaCl$	$NaCl, KCl$	Основное
S	Дисульфид FeS_2	SO_2, SO_3 (газ) Fe_6S_7	Основное, Рутиловое

Для таких "индивидуальных" исследований была разработана методика забора образцов ТССА [8]. Она заключалась в осаждении частиц ТССА на двухсторонний углеродный скотч, который был прикреплен на различные части маски сварщика, то есть непосредственно в той части рабочей зоны, влияние загрязнённости в которой на человека максимально. В процессе проведения сварочных работ, местной принудительной вентиляцией создавали направленный поток аэрозолей для обеспечения более равномерного осаждения частиц на углеродный скотч (рис. 1).

Для обеспечения достаточного количества ТССА для исследования было использовано по пять экземпляров каждой разновидности электродов.

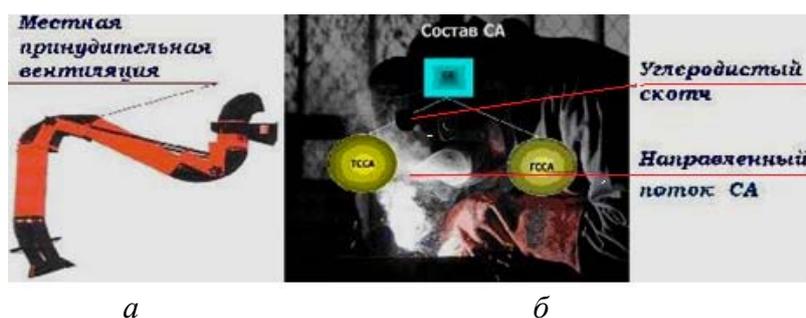


Рис. 1. Отбор ТССА: *а* – вентиляция; *б* – схема нанесения скотча для осаждения ТССА

После проведения сварочных работ скотч с осаждёнными частицами помещался в контейнер и немедленно транспортировался в лабораторию для проведения исследований (эти меры предосторожности позволяют считать, что воздействие на осаждённые частицы окружающей среды минимально).

Исследование характеристик ТССА включало в себя 4 основных этапа:

- изучение морфологии и размера частиц растровой электронной микроскопией;
- изучение поэлементного состава частиц с разной морфологией рентгеноспектральным микрозондовым анализом;
- расчёт реального состава частиц ТССА, позволяющий установить, из каких соединений состоят частицы, и определить структуры их строения;
- общая оценка фракционного состава ТССА анализом коллоидных растворов (исследуются искусственно созданные растворы, в которых коллоидные частицы представлены частицами ТССА).

Для исследования растровой (сканирующей) электронной микроскопией (РЭМ) использовался микроскоп высокого разрешения "S3400N" фирмы "НИТАСНИ" (Япония). Рентгеноспектральный состав выявлялся с использованием специализированной приставки, входящей в комплектацию микроскопа. Фракционный состав частиц ТССА оценивали *фотонной корреляционной спектроскопией (ФКС)* на анализаторе *Zetasizer Nano* фирмы *Malvern*. Для аналитического расчёта реального состава частиц ТССА использовался программный продукт MathCAD 14.

Вне зависимости от типа покрытия электрода, частицы ТССА можно разделить на группы по морфологии: микросферы (делятся на два вида – с волокнистой и с гладкой поверхностью), агломераты, кластеры, волокнообразные и цепочные скопления.

Логично было бы предположить, что сферические частицы являются основным типом, а остальные являются составными скоплениями, однако, размер указывает, что сферические частицы зачастую превосходят агломераты, волокнообразные частицы, кластеры и цепочные скопления своим размером (рис. 2). Микросферы, вне зависимости от характера поверхности, имеют размер – 10-100 мкм, агломераты – 2-10 мкм, кластеры – 1-2 мкм и цепочки – до 3 мкм. Сферические частицы размером менее 10 мкм входят в состав других частиц, образуя агломераты, кластеры и цепочные скопления. Волокнообразные имеют протяжённость до 80 мкм при толщине до 3 мкм.



Рис. 2. Общий вид частиц ТССА

Для каждого электродного покрытия характерно образование ТССА, состоящих из нескольких видов разных частиц:

- ТССА, полученные при сварке электродом с основным покрытием марки LB-2U (рис. 3), состоят из агломератов, сферических частиц с волокнистой поверхностью, кластеров и цепочных скоплений;

- ТССА, полученные при сварке электродом с рутиловым покрытием ОК 46.00 (рис. 4), состоят из сферических с гладкой поверхностью, волокнообразных частиц и цепочных скоплений;

- ТССА, полученные при сварке электродом с целлюлозным покрытием PRIMA BLUE (рис. 5), содержат агломераты и сферические частицы с гладкой и волокнистой поверхностью;

- ТССА, полученные при сварке электродом с кислым покрытием МР-3М (рис. 6), содержат сферические частицы с волокнистой и с гладкой поверхностью, причём с волокнистой поверхностью больше, чем с гладкой.

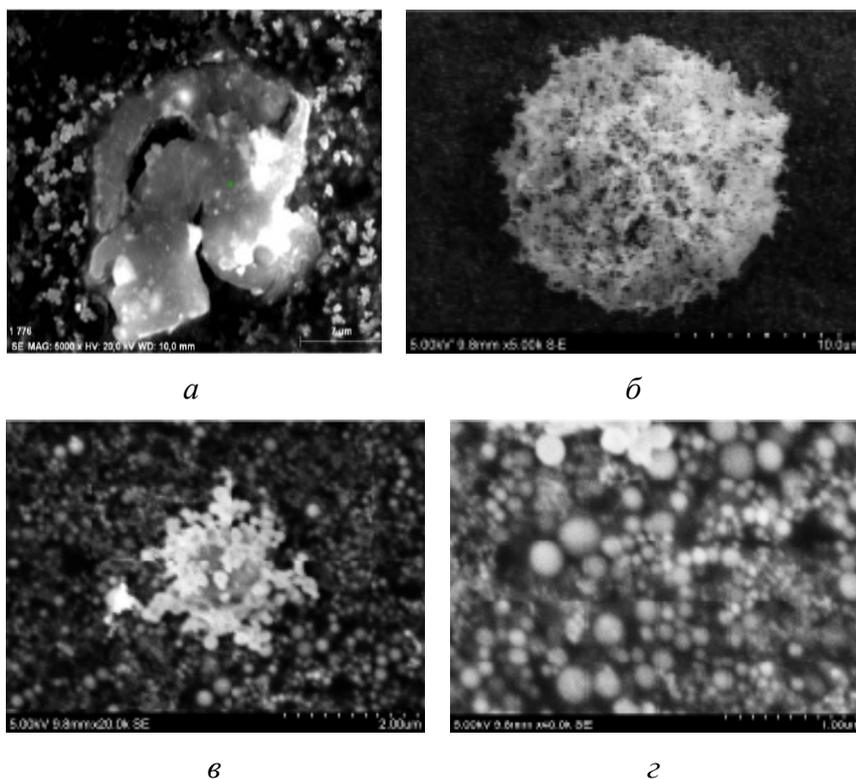


Рис. 3. Частицы ТССА, образованные при ручной дуговой сварке электродом с основным покрытием LB-52U: *а* – агломерат; *б* – сферическая частица с волокнистой поверхностью; *в* – кластер; *г* – цепочное скопление

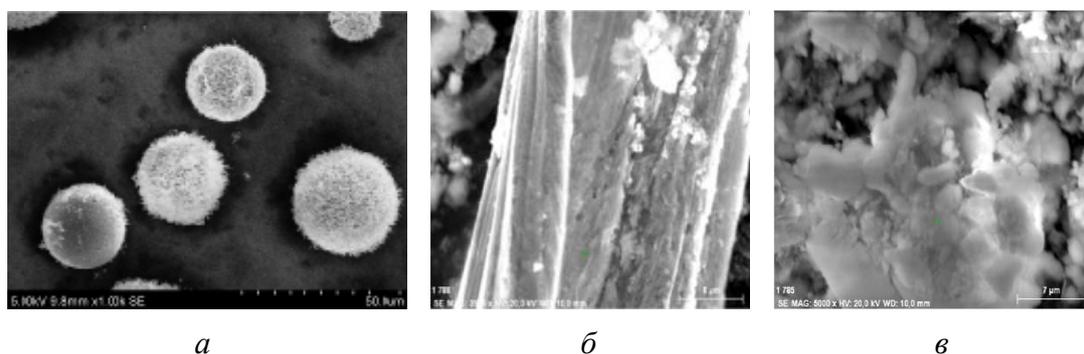


Рис. 4. Частицы ТССА, образованные при ручной дуговой сварке электродом с рутиловым покрытием ОК 46.00: *а* – сферическая частица с гладкой поверхностью; *б* – волокнообразная частица; *в* – цепочное скопление

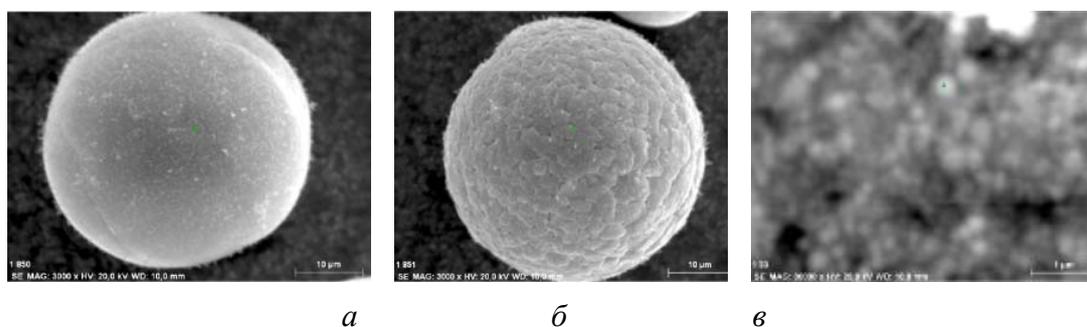


Рис. 5. Частицы ТССА, образованные при ручной дуговой сварке электродом с целлюлозным покрытием PRIMA BLUE: *а* – сферическая частица с гладкой поверхностью; *б* – сферическая частица с волокнистой поверхностью; *в* – агломерат

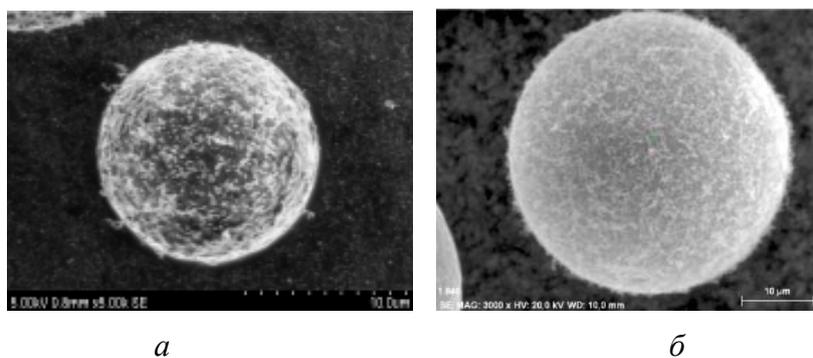


Рис. 6. Частицы ТССА, образованные при ручной дуговой сварке электродом с кислым покрытием МР-3М: *а* – сферическая частица с гладкой поверхностью; *б* – сферическая частица с волокнистой поверхностью

Согласно данным рентгеноспектрального анализа, частицы одного морфологического типа имеют одинаковый состав вне зависимости от типа покрытий (табл. 2).

Таблица 2

Поэлементный состав ТССА в зависимости от морфологического типа частиц

Параметр	Агломерат	Кластер	Сферическая частица с волокнистой поверхностью	Сферическая частица с гладкой поверхностью	Волокнообразная частица	Цепочное скопление	
Поэлементный состав, %	О	50-70	50-70	60-70	60-70	60-70	50-70
	Na	10-18	1-3	2-4	-	-	1-3
	Si	1-5	5-16	15-20	-	0-1	5-10
	К	2-8	1-4	1-2	-	-	1-4
	Ca	1-6	-	-	-	-	-
	Fe	1-10	10-15	0-7	40-30	30-40	15-18
	Mg	-	-	1-3	-	-	-
	Ti	0-12	-	0-20	-	1-2	-
	S	1-4	-	-	-	-	-
	Cl	1-6	-	-	-	-	-
	Mn	0-3	0-3	0-4	-	0-1	3-5
Al	1-4	5-13	-	-	0-1	5-8	

Результаты анализа фракционного состава ТССА представлены на рис. 7.

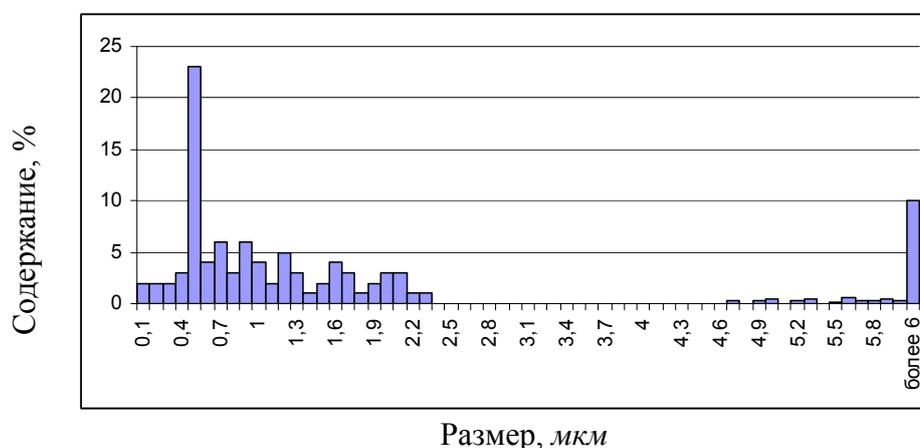


Рис. 7. Диаграмма фракционного состава ТССА

Согласно полученным данным, основную массу ТССА составляют частицы от 0,1 до 1,5 мкм, частицы размером 0,5 мкм составляют приблизительно 86 % от общей массы анализированных частиц, около 4 % от общей массы составляют частицы размером до 6 мкм, остальные 10 % приходятся на частицы размером свыше 6 мкм.

В среднем размер частицы ТССА составляет от 1 до 45 мкм, для сравнения отметим, что, например, размер эритроцита составляет 7 мкм [9]. Основную массу частиц составляют сферические частицы с разнообразной поверхностью.

Сферические частицы представляют собой глобулы формы, близкой к идеальной (рис. 2). Сферические частицы с волокнистой поверхностью на поверхности имеют мельчайший рисунок и ответвления (рис. 3, б; 5, б; 6, б), напоминающие волокнистые структуры, состав которых явно отличается от состава тела сферы; как правило, ответвления и поверхность имеют силикатный состав, а сама сфера представлена оксидом железа с примесями других металлов (табл. 1).

Сферические частицы с гладкой поверхностью (рис. 4, а; 5, а; 6, а), не одинаковы по составу: некоторые из них имеют **поверхность с выделяющимся рельефом**, что указывает на то, что частица полнотелая и состоит из оксида железа практически полностью, а некоторые имеют **гладкую поверхность**, что указывает или на то, что частица является аморфным алюмосиликатным образованием и является пустотельной или (в зависимости от состава) указывает на то, что это та же частица оксида железа, только покрытая пленкой.

Агломераты (рис. 3, а; 5, в) представляют собой скопление частиц с неправильной формой, сами агломераты имеют рваный край, большое количество трещин и следы деформации, состав очень нестабилен, но практически во всех зафиксировано значительное содержание металлов. Однако, наличие алюмосиликатных следов не позволяет рассматривать агломераты как полнокристаллические. Агломераты могут иметь смешанное происхождение, то есть могут быть образованы в результате взаимодействия частиц, испарившихся и с основного металла, и со шлака. Вероятнее всего, именно в агломератах концентрируется основная часть элементов хлора и серы (табл. 1).

Кластеры (рис. 3, в), на первый взгляд, имеют схожесть с агломератами, поскольку это тоже скопление, но принципиальное отличие кластеров в том, что большая часть составляющих его частиц представлена глобулярными образованиями. Сами кластеры имеют более правильную геометрическую форму, отсутствуют следы механического деформирования частиц (трещин, складок). В большинстве случаев микросферы, составляющие кластер, имеют алюмосиликатный и силикатный состав и аморфное строение, что позволяет предположить возможность растворения в себе других элементов, например, в силикатных мотивах могут присутствовать ионы Na, K, Ca и Fe. Некоторые частицы кластера могут быть двухслойными и иметь ядро металлического состава (табл. 1), о чём свидетельствуют следы углерода и железа при рентгеноспек-

тральном анализе. Мы предполагаем, что кластеры – это начальная стадия образования сферических частиц, что теоретически может быть подтверждено данными работы [10].

Цепочки (рис. 3, *з*; 4, *в*) из мельчайших частиц ТССА не имеют чётких размерных диапазонов или форм, это вытянутые скопления наиболее мелко-дисперсных частиц, зачастую прилипающих к сферическим частицам. Отличаются повышенным содержанием марганца и склонностью к стеклокристаллическому строению. Слипание частиц в цепочные образования, по всей видимости, обеспечивается силикатными прослойками между ними.

Волокнообразные частицы (рис. 4, *б*) состоят из продуктов окисления железа, но при этом имеют продолговатую форму и достаточно узкое сечение. Внешний вид частиц схож с внешним видом волокон, что позволяет предположить, что данные частицы образованы в результате индивидуальных аэродинамических условий, как уже указывалось ранее, и, по всей видимости, эти частицы являются частным случаем некоторых сферических частиц.

Результаты исследований по определению поэлементного состава, указывают на то, что частицы ТССА состоят из сложных минеральных соединений (табл. 1) на основе нескольких оксидов или из оксида железа. Ранее считалось, что все частицы состоят преимущественно из отдельных оксидов, однако, настоящее исследование указывает на обратное, что ставит новые вопросы в оценке влияния сварочных аэрозолей на организм человека.

Таким образом, приведённые результаты исследования по дисперсности, морфологии и составу ТССА при ручной дуговой сварке электродами с различными покрытиями показали что, для каждого электродного покрытия характерно образование ТССА, состоящих из нескольких видов разных частиц, имеющих разное строение, состав и форму локализации элементов, входящих в состав покрытия. Причём частицы одного морфологического типа имеют одинаковый состав вне зависимости от типа покрытий.

Для исследованных типов электродных покрытий установлено, что:

- в составе ТССА **электродов с основным покрытием LB-52U** содержатся агломераты с O, Na, Si, S, Cl, K, Ca и Fe, сферические частицы с волокнистой поверхностью – Fe, O. Кластеры по химическому составу немного схожи с агломератами они содержат O, Na, Al, Si, K;

- в составе ТССА **электродов с рутиловым покрытием ОК 46.00** содержатся агломераты с кластерами, в состав которых входят O, Mg, Al, Si, F, S, Ca, Fe, Zn; сферические частицы, включающие в себя такие элементы, как O, Na, Mg, Al, Si, K, Fe, и волокнистые частицы, состоящие из O, Al, Si, Ca, Ti, Mn, Fe;

- в составе ТССА **электродов с целлюлозным покрытием PRIMA BLUE** содержатся агломераты с O, Al, Si, Ca, Ti, Mn и Fe. Сферические частицы с гладкой поверхностью содержат O, Al, Si, K, Ca, Ti, Mn, Fe, а волокнистая частица имеет в своём составе O, Al, Si, Ti, Mn и Fe;

- в составе ТССА **электродов с кислым покрытием М-3М** содержатся сферические частицы с O, Na, Si, K, Al, Ca, Ti, Mg, Mn и Fe;

- значительная часть всей массы ТССА состоит из частиц размером от 0,1 до 1,5 мкм, причём частицы размером 0,5 мкм составляют приблизительно 86 % от общей массы анализированных частиц, около 4 % от общей массы составляют частица размером до 6 мкм, остальные 10 % приходятся на частицы размером свыше 6 мкм.

Характеристики частиц ТССА зависят не только от материала покрытия электрода, но и от индивидуальных условий окисления, направления воздушного потока и т.д. Поэтому оцениваться должны прямыми методами для каждой из рабочих зон. Влияние ТССА на организм человека требует дополнительных исследований.

Литература

1. **Артамонова В.Г.** Актуальные проблемы диагностики и профилактики профессиональных заболеваний // Медицина труда и промышленная экология. 1996. № 5. С. 4-6.
2. **Гришагин В.М.** Сварочные аэрозоли: образование, исследование, локализация, применение: монография. Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2011. 213 с.
3. **Игнатова А.М., Игнатов М.Н.** Оценка морфологии, дисперсности, структуры и химического состава твёрдой составляющей сварочных аэрозолей посредством современных методов исследований // Научно-технический вестник Поволжья. № 3. 2012. 133-138 с.
4. **Кузнецов Д.А., Симонович А.Л., Наумов С.В., Игнатова А.М.** Исследование физико-химических характеристик твёрдой составляющей сварочных аэрозолей // Сб. тезисов докладов XIX Рабочей группы конференции "Аэрозоли Сибири". Томск: Институт оптики атмосферы СО РАН, 2012. 78 с.
5. **Кузнецов Д.А., Игнатова А.М., Наумов С.В., Игнатов М.Н.** Характеристика твёрдой составляющей сварочных аэрозолей различных видов электродных покрытий // Сб. докл. науч.-техн. конф. "Сварка и диагностика – 2012". Екатеринбург: ЗАО "Уральские выставки". 2012. С. 110-114.
6. **Flemings M.C.** Principles of Controls of Soundness and Homogeneity of Large Ingots // Scand. J Metallurgy. № 5. 1976. P. 1-15.
7. **Игнатова А.М.** Современные методы определения фракционного состава сварочных порошковых материалов // Научно-технический вестник Поволжья. № 3, 2012. С. 129-133.
8. **Игнатова А.М.** Механизм образования неметаллических включений в сталях // Научно-технический вестник Поволжья. 2012. № 2. С. 208-211.
9. **Игнатова А.М.** Петрографические исследования взаимосвязи структуры и свойств базальтового литья и сырья // Сборник "Десятые всероссийские научные чтения памяти Ильменского минералога В.О. Полякова". Миасс. 2009. С. 103-115.
10. **Джигирис Д.Д., Махова М.Ф.** Основы производства базальтовых волокон и изделий. М. Теплоэнергетик, 2002. 411 с.