



ДИСПЕРСНОСТЬ ЧАСТИЦ И ВАЛЕНТНОСТЬ МАРГАНЦА В СВАРОЧНОМ АЭРОЗОЛЕ

Академик НАН Украины **И. К. ПОХОДНЯ**, **В. И. КАРМАНОВ**, д-р техн. наук, **И. Р. ЯВДОЩИН**, канд. техн. наук,
И. П. ГУБЕНЯ, инж. (Ин-т электросварки им. Е. О. Патона НАН Украины),
О. Ю. ХИЖУН, д-р физ.-мат. наук, **И. В. ХОБТА**, инж.
(Ин-т проблем материаловедения им. И. Н. Францевича НАН Украины)

Методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии определено валентное состояние соединений марганца в сварочном аэрозоле. Обнаружено ранее не выявленное валентное состояние соединений марганца (Mn^{4+}) при сварке электродами с покрытием основного вида. Проведен анализ дисперсности твердой составляющей сварочного аэрозоля с помощью метода лазерной гранулометрии.

Ключевые слова: дуговая сварка, покрытые электроды, твердая составляющая сварочного аэрозоля, дисперсность частиц, бимодальное распределение, агломераты, валентность марганца

При сварке углеродистых низколегированных сталей наиболее опасными компонентами твердой составляющей сварочного аэрозоля (ТССА) являются соединения марганца [1, 2]. Токсичность этих соединений в свою очередь зависит от валентности марганца и возрастает с увеличением его окисленности. Предельно допустимые концентрации (ПДК) марганца и его соединений в сварочном аэрозоле (СА) в воздухе рабочей зоны составляют 0,6/0,2 и 0,3/0,1 мг/м³ (в числителе указана максимальная разовая, а в знаменателе — среднесменная ПДК) при его содержании в составе СА меньше 20 % и от 20 до 30 % соответственно [3]. Современные нормы ПДК марганца в СА и рекомендации не разделяют соединения марганца по валентности и устанавливают единую норму ПДК, равную 0,2 мг/м³ [4, 5]. Марганец в СА относится ко второму классу опасности [3].

Ряд исследований, посвященных изучению химического состава ТССА [1, 6–9], показал, что наиболее вероятное состояние марганца Mn^{2+} , Mn^{3+} .

Сотрудниками Института электросварки им. Е. О. Патона и Института проблем материаловедения им. И. Н. Францевича НАН Украины проведены исследования валентного состояния марганца в аэрозолях, образующихся при сварке электродами с покрытиями рутилового и основного видов. Исследования выполняли с использованием рентгеновского фотоэлектронного спектрометра ES-2401.

Для исследований использовали ТССА, образующиеся при сварке опытными электродами с покрытием рутилового (индекс электрода Е4) и

основного (индекс электродов ПШ4 и ПШ5) видов. При этом ТССА для анализа отбирали с помощью осаждения на фильтр, механического снятия с фильтра и помещения в латунную бюксу с последующим заполнением последней аргоном для предотвращения доокисления образцов при контакте с кислородом окружающей атмосферы. Спектры возбуждали немонахроматизированным излучением MgK_{α} -линий. ТССА втирали в поверхность медной пластины, которую предварительно шлифовали и протравливали азотной кислотой. Исследуемые образцы полностью покрывали медную пластину, так что на обзорных спектрах не наблюдались линии, которые соответствуют атомам меди. В обзорном режиме были сняты $Mn2p$ - и $Mn3p$ -спектры и для исследования выбрали оптимальный режим измерения $Mn2p$ -спектров. По результатам анализа полученных $Mn2p$ -спектров (рис. 1, а) установлено, что марганец в ТССА электродов с покрытием основного вида (ПШ4, ПШ5) присутствует в валентном состоянии +4 (пик I), а в ТССА электродов с покрытием рутилового вида (Е4) в валентном состоянии +3 (пик II).

Экспериментальные данные, полученные на опытных электродах, подтвердились при рентгеновских фотоэлектронных спектрометрических (РФЭС) исследованиях валентного состояния марганца в ТССА промышленных марок электродов УОНИ-13/55 и МР-3 (рис. 1, б). Приведенные данные свидетельствуют о наличии четырехвалентного марганца в ТССА, образующихся при сварке электродами с покрытием основного вида.

Важным фактором, который определяет токсичность ТССА, является дисперсность частиц СА. Частицы диаметром менее 20 мкм могут оставаться взвешенными в воздухе. 100 % частиц диаметром менее 1 мкм проникают в организм дыхательными путями [10]. Около 30 % частиц размером 0,1...1 мкм осаждаются в легких. Час-

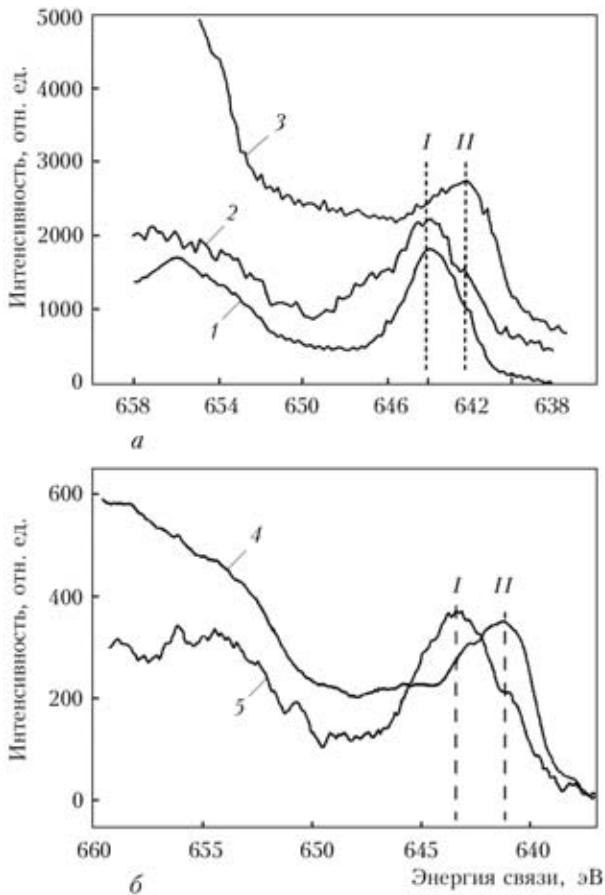


Рис. 1. Сравнение РФЭС спектров ТССА электродов с покрытиями основного ПШ4 (1), ПШ5 (2), рутилового Е4 (3) видов (а) и промышленных марок электродов (б) МР-3 (4) и УОНИ-13/55 (5) (обозначения I, II см. в тексте)

тицы размером менее 0,1 мкм (100 нм) также вдыхаются и осаждаются в легких. Возможно проникновение наноразмерных частиц через кожу [11], а также попадание в мозг через нервы в носовых пазухах [12, 13].

Большинство последних исследований проводили с использованием каскадных импакторов, работающих по методу аэродинамической сепарации [7, 9, 14–16].

В данной работе дисперсность ТССА оценивали методом лазерной гранулометрии анализатором Analysette 22 MicroTec plus компании «Fritsch» (диапазон измерений 0,08...42 мкм). Исследовали ТССА, полученные при сварке электродами с покрытием основного и рутилового видов. Извлеченный из фильтра СА хранили в стеклянной бюксе. При приготовлении к анализу образец смешивали лопаткой, после чего помещали в мензурку, куда добавляли дистиллированную воду с ПАВ (0,1%-й раствор пирофосфата натрия). Суспензию размешивали в течение трех минут в ультразвуковом диспергаторе Ultrasonic Bath LABORETTE 17. Перед анализом суспензии проверяли ее стабильность.

Каждый образец анализировали трижды. Результаты измерений и расчетов представлены на рис. 2.

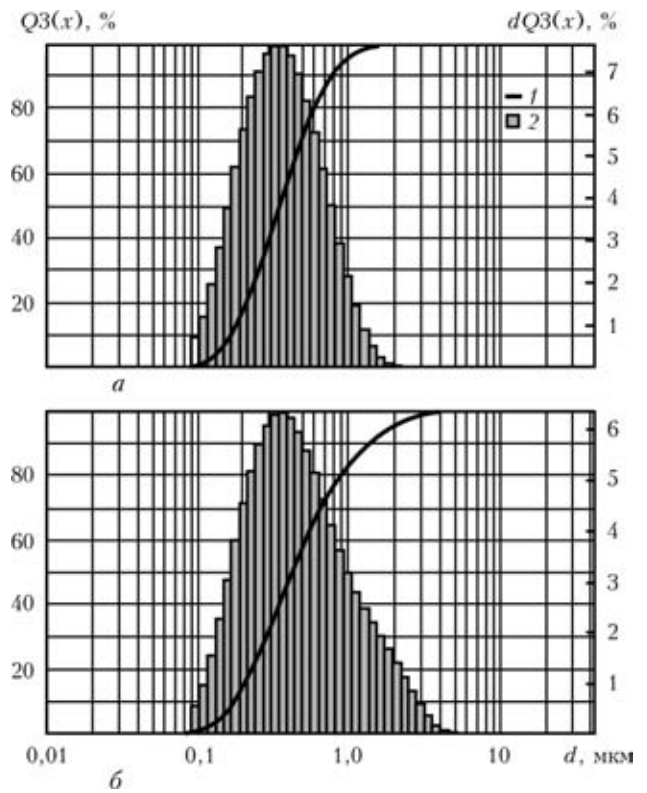


Рис. 2. Объемное распределение $Q3(x)$ (1) и плотность распределения $dQ3(x)$ (2) дисперсности ТССА электродов с покрытием основного УОНИ-13/55 (а) и рутилового МР-3 вида (б)

Объемное распределение частиц рассчитывали с использованием теории Фраунгофера. Результаты исследования дисперсности ТССА оказались следующими. У электродов УОНИ-13/55 объем частиц диаметром менее 10 мкм составляет 0,2 %; менее 50 мкм — 0,4 %; менее 90 мкм — 0,8 %. У электродов МР-3 менее 10 мкм составляет 0,2 %; менее 50 мкм — 0,4 %; менее 90 мкм — первые два измерения 1,4 %, третье — 1,3 %. Из приведенных данных видно, что средний диаметр частиц аэрозоля электродов как основного, так и рутилового вида находится в пределах 0,3...0,4 мкм (пик гистограмм плотности распределения $dQ3(x)$ на рис. 2). ТССА электродов МР-3 имеют также большее процентное соотношение более крупных частиц.

Представленные результаты дают общую картину дисперсности ТССА. Для более детального анализа нанодиапазона частиц, которые представляют особую опасность из-за повышенной способности проникновения в организм сварщика, проводили анализ в Институте проблем материаловедения им. И. Н. Францевича НАН Украины на приборе Zetasizer 1000HS (диапазон измерений 0,002...3 мкм).

Исследовали ТССА, полученные при сварке электродами с покрытием основного (УОНИ-13/55) и рутилового (МР-3) видов. Извлеченный из фильтра СА механически измельчали и высыпали в

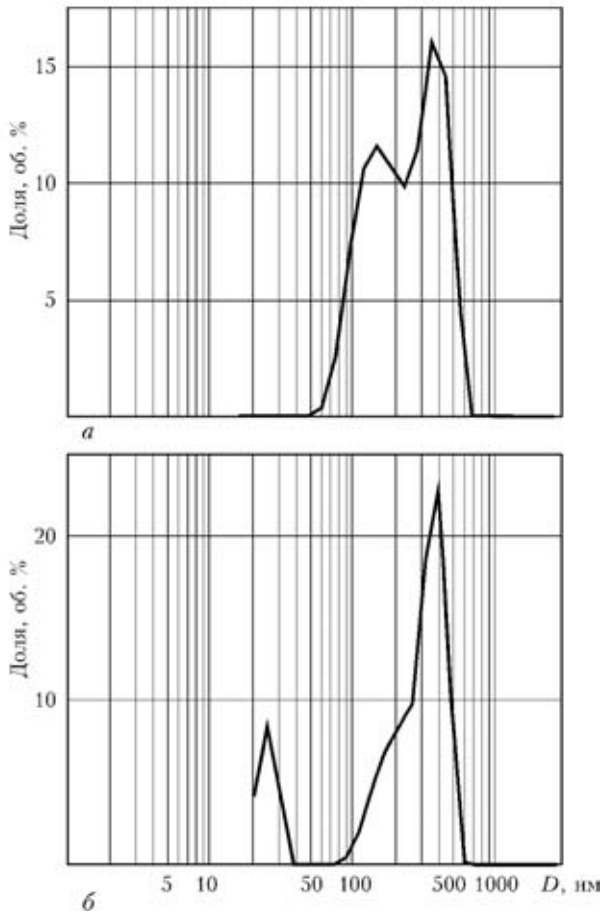


Рис. 3. Объемное распределение дисперсности ТССА электродов с покрытием рутилового МР-3 (а) и основного УОНИ-13/55 (б) вида

пластиковую посуду, заполненную дистиллированной водой с ПАВ (1%-й раствор гексаметафосфата натрия). Суспензию размешивали в течение 10 мин в ультразвуковом диспергаторе УЗДН-А. Несколько капель полученной суспензии добавляли в кюветку, заполненную на 2/3 дисперсионной средой. Кюветку помещали в прибор, где в ходе первичного анализа определяли степень насыщенности анализируемого раствора.

В ходе анализа каждого образца с помощью ПК проводили три подсчета, каждый из которых проводили на основании результатов десяти измерений с определением среднего значения. Результаты измерений и расчетов представлены на рис. 3 и в таблице. Среднее время анализа одного образца составляло 25 мин. Объемное распределение частиц рассчитывали с использованием теории Ми.

Полученные данные свидетельствуют о том, что ТССА обоих типов электродов имеют бимодальное распределение частиц по размерам. Средний диаметр частиц СА для электродов МР-3 и УОНИ-13/55 составляет соответственно 209,8 и 236,1 нм.

Частицы СА электродов МР-3 формируют агломераты со средним размером 150 ± 60 и 370 ± 120 нм, первичные частицы обозначены не-

Результаты анализа дисперсности ТССА

Пик	Площадь, усл. ед.	Среднее, нм	Ширина, нм
Пиковые анализы по интенсивности			
I	$\frac{100,0}{99,9}$	$\frac{236,2}{259,9}$	$\frac{243,4}{220,6}$
Пиковые анализы по объему			
I	$\frac{48,0}{16,8}$	$\frac{156,5}{25,6}$	$\frac{96,5}{6,0}$
II	$\frac{52,0}{83,2}$	$\frac{370,1}{318,2}$	$\frac{243,1}{212,1}$
Пиковые анализы по количеству			
I	$\frac{100,0}{99,4}$	$\frac{129,8}{25,6}$	$\frac{85,0}{6,0}$

Примечание. В числителе приведены данные для электродов МР-3, в знаменателе — для УОНИ-13/55.

четко. Первичные частички СА электродов УОНИ-13/55 имеют узкое распределение; их средний размер около 25 ± 6 нм.

Наблюдалась склонность к формированию агломератов размером 320 ± 100 нм.

Выводы

1. В аэрозолях, образующихся при сварке электродами с покрытием основного вида, обнаружены соединения Mn^{+4} .
2. ТССА, образующиеся при сварке электродов с покрытием основного и рутилового видов, имеют бимодальное распределение по размерам.
3. Частицы СА обоих типов при охлаждении формируют агломераты.

1. *Voitkevich V.* Welding fumes: formation, properties and biological effects. — Cambridge: Abington publ., 1995. — 110 p.
2. *ISO 15011-4.* Health and safety in welding and allied processes — laboratory method for sampling fume and gases generated by arc welding. — Pt 4: Fume data sheets, 2006.
3. *ГН 2.2.5.1313-03.* Предельно допустимые концентрации (ПДК) вредных веществ в воздухе рабочей зоны. — Введ. 15.06.03.
4. *TLVs and BEIs.* Threshold limit values for chemical substances and biological exposure indices. — ACGIH, 2005. — 81 p.
5. *Recommendation of occupational exposure limits (2009-2010).* The Japan Society for Occupational Health // J. of Occupational Health. — 2009. — **51**. — P. 454-470.
6. *Jenkins N. T., Eager T. W.* Chemical analysis of welding fume particle // *Welding J.* — 2005. — № 6. — P. 87-93.
7. *Characterization procedure for the analysis of arc welding fume / J. W. Sowards, J. C. Lippold, D. W. Dickinson, A. J. Ramires // Welding J.* — 2008. — **87**, № 4. — P. 76-83.
8. *Characterization of welding fume generated by high-Mn consumables / M. J. Gonser, J. C. Lippold, D. W. Dickinson et al. // Ibid.* — 2010. — **89**, № 2. — P. 25-33.
9. *Characterization of welding fume from SMAW electrodes. — Pt II / J. W. Sowards, J. C. Lippold, D. W. Dickinson, A. J. Ramirez // Ibid.* — 2010. — **89**, № 4. — P. 82-89.
10. *Sterjovski Z., Norrish J., Monaghan B. J.* The effect of voltage and metal-transfer mode on particulate-fume size during the GMAW of plain-carbon steel. — [2008]. — 12 p. — (Intern. Inst. of Welding; Doc. VIII-2092-08).



11. Hoet P. H. M., Bruske-Hohlfeld I., Salata O. V. Nanoparticles — known and unknown health risks // J. of Nanobiotechnology. — 2004. — 12, № 2.
12. Raloff J. Destination brain // Sci. News. — 2010. — 177, № 11.
13. Глушкова А. В., Радилов А. С., Рембовский В. Р. Нанотехнологии и нанотоксикология — взгляд на проблему // Токсиколог. вест. — 2007. — № 6. — С. 4–8.
14. Jenkins N. T., Pierce W. M. G., Eagar T. W. Particle size distribution of gas metal and flux cored arc welding fumes // Welding J. — 2005. — № 84. — P. 156–163.
15. Characterization of welding fume from SMAW electrodes. — Pt 1 / J. W. Sowards, J. C. Lippold, D. W. Dickinson, A. J. Ramirez // Ibid. — 2008. — 87, № 4. — P. 106–112.
16. Physicochemical characterization of different welding aerosols / B. Berlinger, N. Benker, S. Weinbruch et al. // Anal Bioanal Chemistry. — 2010. — № 10. — P. 1773–1789.

Method of X-Ray photoelectronic spectroscopy was used to establish the valent state of manganese compounds in the welding aerosol. Valent state of manganese compounds of Mn^{4+} was found in welding with coated basic electrodes. Analysis of dispersity of welding aerosol solid compound was performed using the method of laser granulometry.

Поступила в редакцию 31.05.2011

11-я МЕЖДУНАРОДНАЯ СПЕЦИАЛИЗИРОВАННАЯ ВЫСТАВКА-КОНФЕРЕНЦИЯ

СВАРКА

29 ноября–1 декабря 2011

Екатеринбург

Выставочное общество «Уральские Выставки» приглашает принять участие в специализированной выставке конференции «Контроль и диагностика».

Одновременно пройдет 11-я Специализированная выставка «Сварка».

Цель выставки: способствовать развитию и внедрению в производстве новейших технологий и оборудования неразрушающего контроля и технической диагностики, продвижение наиболее высококачественной и конкурентоспособной продукции, расширение научно-технического сотрудничества и долгосрочных коммерческих связей.

Основные направления выставки:

- Оборудование и технологии для электродуговой сварки металлов
- Оборудование и технологии для наплавки и напыления
- Оборудование и технологии для плазменной, газоплазменной сварки и резки
- Оборудование и технологии для производства сварочных электродов и проволок
- Вспомогательное сварочное оборудование
- Сварка в стройиндустрии
- Спецодежда, средства индивидуальной защиты
- Материалы для сварки, наплавки, напыления, резки
- Средства и методы защиты от вредных производственных факторов в сварочном производстве
- Инструменты для сварки и механической обработки
- Промышленная вентиляция
- Методы обучения и повышения квалификации персонала.

Параллельно с выставкой «СВАРКА» будет работать 6-я Международная специализированная выставка-конференция «КОНТРОЛЬ И ДИАГНОСТИКА».

Контакты: Россия, 620027, Екатеринбург, ул. Свердлова, 11А, оф. 507.
Тел./факс: +7(343) 310-03-30