

УДК 621.791:614.8

## К ВОПРОСУ ДИСПЕРСНОСТИ И МОРФОЛОГИИ ЧАСТИЦ В СВАРОЧНЫХ АЭРОЗОЛЯХ

И. П. ГУБЕНЯ<sup>1</sup>, И. Р. ЯВДОЩИН<sup>1</sup>, С. Н. СТЕПАНИУК<sup>1</sup>, А. В. ДЕМЕЦКАЯ<sup>2</sup>

<sup>1</sup> ИЭС им. Е. О. Патона НАНУ, 03680, г. Киев-150, ул. Боженко, 11. E-mail: office@paton.kiev.ua

<sup>2</sup> ГУ «Институт медицины труда АМН Украины». 03680, г. Киев, ул. Саксаганского, 75. E-mail: torovchik@mail.ru

Твердая составляющая сварочного аэрозоля является одной из главных опасностей, с которыми сталкиваются рабочие сварки и родственных технологий. Уже на протяжении более полувека проводятся исследования на эту тему. Основной интерес среди свойств и особенностей строения твердой составляющей сварочного аэрозоля представляет размер и дисперсность частиц, поскольку они определяют пути попадания в живой организм. В работе проведено исследование дисперсности частиц твердой составляющей сварочного аэрозоля с помощью нескольких видов оборудования, в котором реализованы разные принципы анализа. Показано, что методика подготовки образца для анализа и особенности оборудования существенно влияют на результаты. Проведено также исследование морфологии частиц. Библиогр. 20, рис. 5.

*Ключевые слова:* сварочный аэрозоль, твердая составляющая, дисперсность, морфология, наночастица, агломерат, лазерная гранулометрия, диффузионный спектрометр

На протяжении уже более полувека сварочный аэрозоль является одним из главных объектов исследования негативных факторов, влияющих на организм человека в процессе сварки. Особенно важны эти исследования на современном этапе в свете новых данных в медицине и токсикологии.

Сварочный аэрозоль является побочным продуктом процесса сварки и состоит из твердой и газообразной составляющих, что обусловлено процессами его образования. При высокотемпературном нагреве во время сварки происходит термодеструкция компонентов покрытия и испарение некоторой части основного и электродного материалов. В результате выдувания образовавшейся газопаровой смеси в окружающую среду, имеющую сравнительно невысокую температуру, происходит конденсация паровой фазы и образование мелких твердых частиц [1]. Главным объектом исследований является твердая составляющая сварочного аэрозоля (ТССА), поскольку она содержит основные опасные компоненты.

Влияние на живой организм (токсичность) ТССА является комплексной характеристикой и зависит от многих факторов: размера и морфологии отдельных частиц или их агломератов, общего количественного распределения по размерам (дисперсности), химического состава, содержания высокотоксичных соединений, растворимости. Каждый из этих факторов следует анализировать отдельно и совместно с другими.

Важным фактором, который в значительной мере определяет токсичность ТССА, является размер частиц: сплошные частицы диаметром менее 20 мкм могут оставаться взвешенными в воздуш-

ном потоке [2]. Размеры отдельных частиц и их агломератов колеблются от нескольких десятков нанометров до десятков микрометров [3–5]. Около 70...80 % частиц диаметром до 0,1...2 мкм, которые попадают в организм через органы дыхания, могут удаляться при выдыхании. Частицы большего диаметра могут выводиться из организма путем отхаркивания [6, 7]. Наиболее опасны наноразмерные и субмикронные частицы, которые в силу малых размеров могут проникать через кожный покров [8], а также непосредственно в мозг по нервным окончаниям [9–12].

Частицы ТССА имеют правильную и неправильную сферическую форму. Большинство частиц неоднородна по своей структуре (частицы состоят из ядра и оболочки) [1, 13, 14], что обусловлено избирательностью процесса испарения и конденсации: различные составляющие высокотемпературного пара конденсируются при разной температуре. Сначала происходит конденсация элементов с более низким давлением пара и более высокой температурой плавления (марганец, железо), а потом с более высоким давлением пара и более низкой температурой плавления (натрий, калий, кремний и др.). Толщина оболочки зависит от температуры и окислительного потенциала атмосферы дуги [1]. Вид частиц и агломератов ТССА представлен на рис. 1.

Для анализа дисперсности используется несколько видов оборудования, работающего на разных принципах. Наиболее широко применяют метод аэродинамической сепарации (импакторы Бернера и Андерсена) [2–5, 15, 16], меньше — метод определения подвижности заряженных частиц

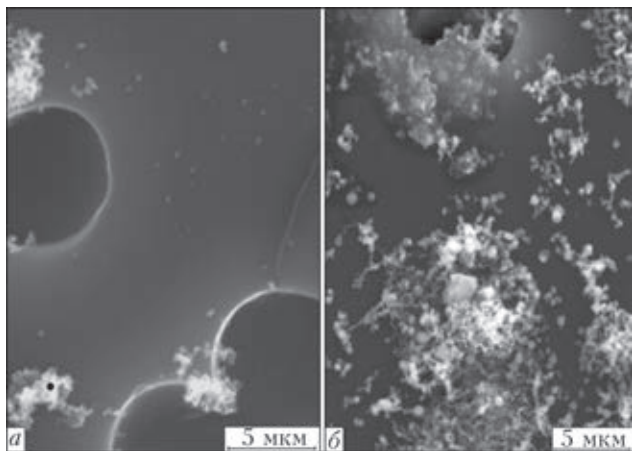


Рис. 1. Характерные размеры и морфология частиц ТССА [15]: *а* — крупная частица, на которой осаждены наноразмерные частицы; *б* — агломераты наноразмерных частиц

в электрическом поле (сканирующие анализаторы SMPS) [2, 16, 17]. Сравнительно новым и малоиспользуемым методом является лазерная гранулометрия (лазерные анализаторы с проточной и стационарной ячейками) [18].

Благодаря большому диапазону размеров частиц сложно определять характеристики отдельно взятых частиц, наряду с их общим количественным распределением по размерам. При использовании метода аэродинамической сепарации существенным недостатком является разрушение кластеров в результате столкновений при прохождении их через отдельные уровни импактора. Недостатком анализа ТССА, проведенного методом лазерной гранулометрии, является специфичность методики подготовки и проведения анализа: механическое влияние на массу осажденного аэрозоля при отделении его от фильтра, использование дисперсионной среды (как правило, дистиллированной воды с или без добавления ПАВ), ультразвуковых колебаний. Наиболее перспективным является проведение исследования ТССА с помощью оборудования, анализирующего частицы непосредственно в воздушном потоке — это диффузионные, лазерные и электрические анализаторы.

Для исследования морфологии отдельных частиц используется электронная микроскопия (SEM, TEM, электронный зонд ЕРМА) [3,5,7,16,19,20]. При этом ТССА осаждают на металлические подложки.

Для исследования дисперсности использовали «Zetasizer 1000HS» (диапазон измерения 0,002...3 мкм, непроточная ячейка), «Malvern Instruments Ltd.», Великобритания; «Horiba LA-300» (диапазон измерения 0,1...600 мкм, проточная ячейка), «HORIBA Scientific», Япония; диффузионный аэрозольный спектрометр «ДАС 2702» (диапазон измерений 3...200 нм, анализ в воздушном потоке), «АэроНаноТех», Россия.

Заметим, что оборудование для анализа дисперсности имеет ограниченный диапазон измерения, что усложняет получение целостной и объективной картины характеристик ТССА.

Два первых анализатора работают по принципу метода лазерной гранулометрии; третий — методом пропускания воздушного потока с частицами через диффузионные батареи и определения коэффициента осаждения (или проскока) аэрозольных частиц при прохождении. Во всех случаях объектом исследования была ТССА, полученная при сварке электродами с покрытием рутилового вида.

Методика стандартного отбора ТССА (механическое отделение осажденного на фильтр аэрозоля) приводит к образованию «брикетированного» накопления, а механическое размельчение не позволяет получить качественный объект для анализа. Поэтому для разрушения брикетов применяли ультразвуковую обработку.

Для проведения исследования с помощью «Zetasizer 1000HS» снятую с фильтра ТССА механически размельчали и помещали в емкость, заполненную дистиллированной водой с ПАВ (1%-й раствор гексаметафосфата натрия). Суспензию размешивали в течение 10 мин в ультразвуковом диспергаторе УЗДН-А, затем помещали в кюветку, заполненную на 2/3 дисперсионной средой, после чего проводили анализ (рис. 2).

Полученные данные свидетельствуют о том, что ТССА имеет бимодальное распределение частиц по размерам. Средний диаметр частицы для каждого из пиков составляет 156 и 370 нм.

Для анализа на «Horiba LA-300» пробу ТССА, полученную путем снятия осажденного аэрозоля с фильтра, помещали в кюветку анализатора, заполненную дистиллированной водой. Анализ каждой пробы проводили в три этапа: сразу после засыпания при минимальной скорости прокачивающего насоса без ультразвуковой обработки; повторно при средней скорости прокачивающего насоса без ультразвуковой обработки и при средней скорости прокачивающего насоса после 30-секундной ультразвуковой обработки.

Проба ТССА после помещения в дистиллированную воду представляла собой достаточно большие агломераты со средним размером 50...80 мкм (рис. 3, пик *в*), но уже после повышения скорости прокачивающего насоса они размельчались до средних размеров 10 мкм (рис. 3, пик *б*) и появлялось значительное количество составляющих размером меньше микрометра. Использование ультразвуковой обработки приводит к их дальнейшему разрушению, в результате чего средний размер мелкодисперсной фракции составляет около 0,5...0,6 мкм (рис. 3, пик *а*). Во всех трех случаях ТССА имеет бимодальное распределение.

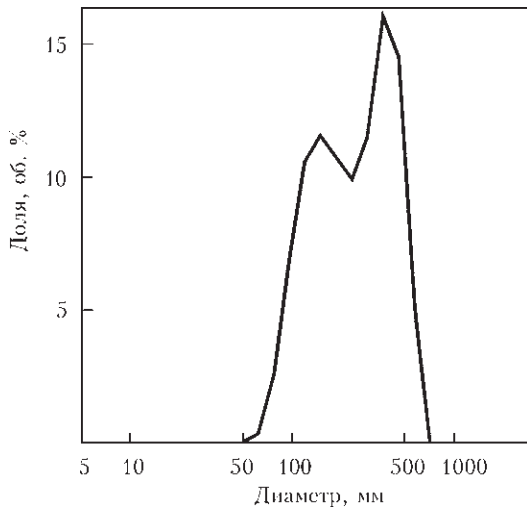


Рис. 2. Дисперсность частиц ТССА, полученная с помощью «Zetasizer 1000HS»

Таким образом, образцы, полученные путем механического снятия ТССА с фильтра, малопр-

годны для анализа без дополнительной обработки ультразвуком, от продолжительности которой существенно изменяются результаты анализа. При дальнейшей обработке вполне вероятно разрушение агломератов, которые образовались в воздушном потоке и представляют собой естественную форму ТССА, что не позволяет судить о реальных размерах частиц и агломератов.

При исследовании ТССА с помощью «ДАС 2702» забор воздуха осуществляли на расстояние 70...80 см от зоны горения дуги. Процесс анализа начинался с момента зажигания дуги и продолжался после завершения горения до начала существенного общего снижения количества частиц. Перед началом анализа проводили определение фонового количества частиц.

Полученные результаты (рис. 4) свидетельствуют о том, что непосредственно после начала сварки в ТССА присутствует большое количество первичных частиц размером порядка 20 нм.

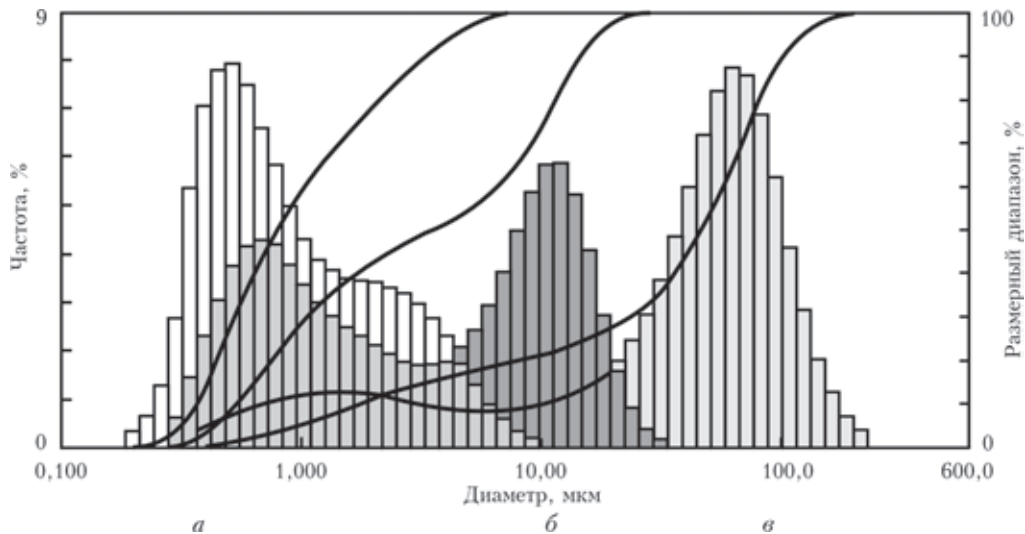


Рис. 3. Спектр распределения ТССА по размерам: *а* — после 30-секундной ультразвуковой обработки; *б* — средняя скорость прокачивающего насоса соответственно без ультразвуковой обработки; *в* — минимальная скорость прокачивающего насоса без ультразвуковой обработки

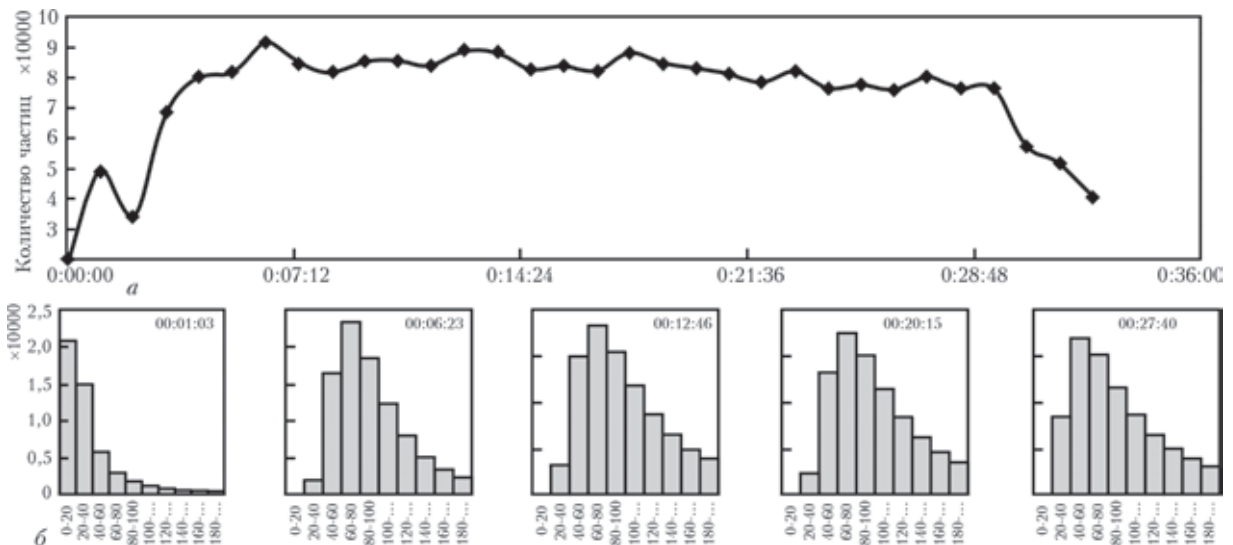


Рис. 4. Изменение количества частиц (*а*) и их размерное распределение по времени анализа (*б*)



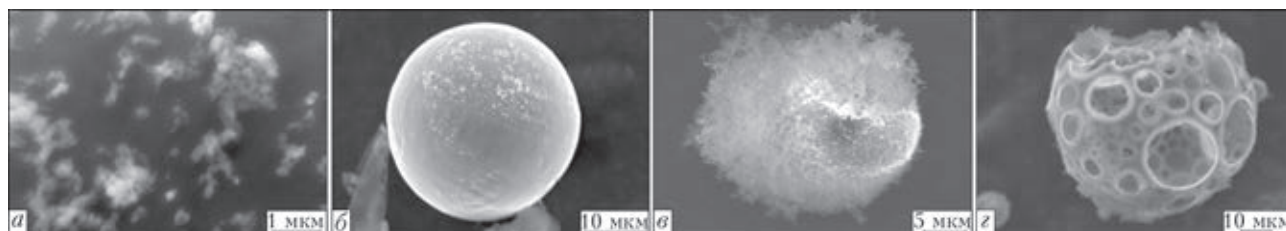


Рис. 5. Результаты исследования морфологии агломератов (а) и частиц (б-г) ТССА

Вследствие быстрого агломерирования их количество стремительно уменьшается и уже через несколько минут после окончания сварки они отсутствуют в воздушном потоке. Однако при этом количество наноразмерных частиц остается высоким и пик приходится на размерный диапазон 60...80 нм.

Отбор проб для исследования морфологии частиц ТССА проводили путем осаждения последней на клеящую углеродную пленку, которую размещали на стенке камеры для отбора валовых проб ТССА на высоте 70 см от зоны сварочной дуги. Такой подход позволяет не только получить образец с монослоем частиц, но и изучать их морфологию (рис. 5). Исследование проводили на растровых электронных микроскопах «JEOL JSM-35CF» и «JEOL JSM 6490-LA».

Морфология частиц, образующихся при сварке, неоднородная. Наноразмерные частицы формируют агломераты (рис. 5, а), которые могут состоять как из нескольких частиц, так и из нескольких тысяч. Присутствуют также крупные округлые частицы размером от нескольких микрометров до нескольких десятков микрометров (рис. 5, б). Иногда они имеют внутри полость (рис. 5, г), что объясняет их способность достигать значительной высоты (70 см) в потоке сварочного аэрозоля. Чаще всего эти частицы образуются за счет разбрызгивания металла. При этом очень часто они покрыты слоем наноразмерных частиц (рис. 5, в).

Таким образом, результаты, полученные в ходе анализа ТССА с помощью разного оборудования с использованием различных методик подготовки образцов и непосредственно их анализа, могут существенно отличаться. Наиболее достоверными можно считать результаты, полученные с помощью «бесконтактного» анализа, проводимого на «ДАС 2702».

1. *Металлургия дуговой сварки. Процессы в дуге и плавление электродов* / Под ред. акад. НАНУ И. К. Походни / И. К. Походня, В. Н. Горпенюк, С. С. Миличенко и др. – Киев: Наук. думка, 1990. – 222 с.
2. *Aerosol measurement: principles, techniques, and applications* / Ed. P. A. Baron, K. Willeke. – 2nd ed. – Weld Interscience, 2001. – 977 p.

3. *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. – P. 76–83.
4. *Characterization of welding fume from SMAW electrodes. Pt I* / J. W. Sowards, J. C. Lippold, D. W. Dickinson, A. J. Ramirez // *Ibid.* – 2008. – № 87. – P. 106–112.
5. *Characterization of welding fume from SMAW electrodes. Pt II* / J. W. Sowards, J. C. Lippold, D. W. Dickinson, A. J. Ramirez // *Ibid.* – 2010. – № 89. – P. 82–89.
6. *Hewett P.* The particle size distribution, density, and specific surface area of welding fumes from SMAW and GMAW mild and stainless steel consumables // *Amer. Ind. Hygiene Assoc. J.* – 1995. – 56. – P. 128–135.
7. *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. – S. l., S. a. – 12 p. – (Intern. Inst. of Welding; Doc. VIII–2092–08).
8. *Hoet P. H. M., Brüske-Hohlfeld I., Salata O. V.* Nanoparticles-known and unknown health risks // *J. Nanobiotechnol.* – 2004. – № 2(12)
9. *Raloff J.* Destination brain // *Sci. News.* – 2010. – 177, № 11. – P. 16–20.
10. *Глушкова А. В., Радиков А. С., Рембовский В. П.* Нанотехнологии и нанотоксикология – взгляд на проблему // *Токсиколог. вест.* – 2007. – № 6. – С. 4–8.
11. *Elder A., Gelein R., Silva V.* Translocation of inhaled ultrafine manganese oxide particles to the central nervous system // *Environ. Health Perspect.* – 2006. – 114, – № 8. – P. 1172–1178.
12. *Can nanoparticles end up in the brain* / M. Simkó, U. Fiedeler, A. Gzásó, M. Nentwich // *NanoTrust-Dossier.* – 2010. – № 14.
13. *Voitkevich V.* *Welding fumes: formation, properties and biological effects.* – Cambridge: Abington publ., 1995. – 110 p.
14. *An investigation of particulate weld fume generated from GMAW of plain carbon steel* / Z. Terjovski, J. Drossier, E. de Thoisy et al. // *Australasian Welding J.* – 2006. – 51, First quarter. – P. 21–40.
15. *Comprehensive microanalytical study of welding aerosols with X-ray and Raman based methods* / A. Worobiec, E. A. Stefaniak, S. Kiro et al. // *X-Ray Spectrometry.* – 2007. – 36. – P. 328–335.
16. *Physicochemical characterization of different welding aerosols* / B. Berlinger, N. Benker, S. et al. // *Anal Bioanal Chem.* – 2011. – № 10. – P. 1773–1780.
17. *Zimmer A. E., Biswas P.* Characterization of the aerosols resulting from arc welding processes // *Aerosol Sci.* – 2001. – 32. – P. 993–1008.
18. *Kippax P.* Measuring particle size using modern laser diffraction techniques // *Paint & Coatings Industry.* – 2005. – 21, – Issue 8. – P. 42.
19. *Carpenter K. R., Monaghan B. J., Norrish J.* Analysis of fume formation rate and fume particle composition for gas metal arc welding (GMAW) of plain carbon steel using different shielding gas compositions // *ISIJ Intern.* – 2009. – 49, № 3. – P. 416–420.
20. *Jenkins N. T., Eager T. W.* Chemical analysis of welding fume particle // *Welding J.* – 2005. – № 6. – P. 87–93.

Поступила в редакцию 24.04.2014