

ВЛИЯНИЕ СОСТАВА ОСНОВНОГО МЕТАЛЛА И ЭЛЕКТРОДНОГО ПОКРЫТИЯ НА ГИГИЕНИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ СВАРОЧНЫХ АЭРОЗОЛЕЙ

Академик НАН Украины **К. А. ЮЩЕНКО**, **А. В. БУЛАТ**, канд. техн. наук, **О. Г. ЛЕВЧЕНКО**, д-р техн. наук, **О. Н. БЕЗУШКО**, **В. И. САМОЙЛЕНКО**, **Д. И. ДОВГАЛЬ**, **Н. Ю. КАХОВСКИЙ**, инженеры
(Ин-т электросварки им. Е. О. Патона НАН Украины)

Рассмотрено влияние содержания хрома и марганца в высоколегированном наплавленном металле, а также вида электродного покрытия на гигиенические характеристики сварочных аэрозолей (СА). Показано, что изменение содержания хрома в основном металле в пределах 0,30...25 мас. % не оказывает существенного влияния на химический состав СА. Изменение в основном металле массовой доли марганца от 0,6 до 35 % повышает его содержание в СА на 10...15 % и увеличивает общий уровень выделения СА в 1,5 раза. Минимальный уровень выделения в СА шестивалентного хрома достигается при сварке электродами с покрытием рутил-силикатного вида.

Ключевые слова: дуговая сварка, высоколегированные стали, покрытые электроды, сварочный аэрозоль, гигиенические характеристики, токсичность

При сварке высоколегированных хромоникелевых и марганцовистых сталей, а также их соединений с низкоуглеродистыми и низколегированными сталями применяют сварочные электроды типов Э-10Х25Н13Г2 и Э-10Х20Н9Г6С с покрытием основного вида. Такие гигиенические характеристики, как интенсивность и удельные выделения, химический состав и токсичность сварочных аэрозолей (СА) в основном оценивают при сварке наиболее распространенной марки стали 12Х18Н10Т. Влияние на указанные характеристики возможного изменения химического состава основного металла пока не изучено. При выполнении монтажных и ремонтно-сварочных работ (особенно внутри закрытых емкостей и аппаратов из высоколегированных сталей, когда применение местной и общеобменной вентиляции затруднено или невозможно) необходимо использовать электроды, имеющие высокие гигиенические характеристики. Этого можно достичь путем изменения состава покрытия.

Настоящая работа посвящена изучению влияния типа свариваемого металла и состава электродного покрытия на показатели выделения и химический состав СА. Поскольку наибольшую опасность при сварке высоколегированных сталей представляют содержащиеся в СА соединения шестивалентного хрома Cr⁶⁺ [1], основное внимание в настоящей работе уделено проблеме минимизации его выделений.

Влияние состава основного металла на показатели уровня выделения и химический состав СА. Для исследований выбраны образцы из

листовой стали марок Ст3сп, 08Х13, 08Х17 и 10Х25Н13 размером 250×120×12 мм, на которые поочередно осуществляли наплавку электродами марки АНВ-70Б (тип Э-10Х25Н13Г2) диаметром 3 мм, а также образцы из сталей Ст3сп, 110Г13-Л и 03Х10Г35 аналогичных размеров, на которые наплавку выполняли электродами марки АНВ-66 (тип Э-10Х20Н9Г6С) того же диаметра. Опыты (по три для каждого варианта стали) осуществляли на образцах, полученных сваркой в нижнем положении на постоянном токе обратной полярности от выпрямителя ВД-500. Согласно методическим указаниям [2, 3] СА осаждали на фильтры из ткани ФПП-15-1,5 для оценки уровня их выделений и на фильтры АФА-ХА-18 (с целью химического анализа соответствующих проб). Результаты экспериментов представлены в табл. 1 и 2.

По результатам серии экспериментов с электродами марки АНВ-70Б (тип Э-10Х25Н13Г2) установлено, что при увеличении в основном металле содержания хрома от 0,3 (Ст3сп) до 24,5 мас. % (сталь 10Х25Н13) массовые доли хрома, марганца и никеля в СА практически не изменяются (табл. 2). При этом (табл. 1) на фоне снижения напряжения (мощности) на сварочной дуге на 20 % уменьшается как уровень выделения СА, так и парциальные выделения его составляющие. Это можно объяснить относительно высокой температурой кипения хрома в сварочной ванне (табл. 3), а также снижением напряжения (мощности) на дуге.

Иную картину наблюдали в серии экспериментов с электродами марки АНВ-66 (тип Э-10Х20Н9Г6С). При увеличении в основном металле содержания марганца от 0,6 (сталь Ст3сп) до 34 мас. % (сталь 03Х10Г35) в составе СА (см.



Таблица 1. Показатели уровня выделений СА

Марка (тип электрода)	Марка электродной проволоки диаметром 3 мм	Основной металл	Напряжение на дуге U_d , В	Интенсивность выделений СА V_a , г/мин	Удельное выделение СА G_a , г/мин
АНВ-70Б (Э-10Х25Н13Г2)	Св-07Х25Н13	Ст3сп	25...26	0,29	11,7
		08Х13	24...25	0,26	10,1
		08Х17Т	23...24	0,23	9,3
		10Х25Н13	23...24	0,24	9,7
АНВ-66 (Э-10Х20Н9Г6С)	Св-08Х18Н10Т	Ст3сп	24...25	0,25	10,0
		110Г13-Л	23...24	0,27	11,2
		03Х10Г35	22...23	0,38	15,4

Примечание. Наплавку выполняли на сварочном токе $I_{св} = 85...95$ А.

Таблица 2. Химический состав (мас. %) СА и их гигиенические показатели

Марка (тип электрода)	Основной металл	Cr^{6+} (по CrO_3)	Cr^{3+} (по Cr_2O_3)	Mn	Ni	$F_{раств}$	$F_{нераств}$	TLV _f , мг/м ³	NHL, м ³ /мин
АНВ-70Б (Э-10Х25Н13Г2)	Ст3сп	4,0	3,1	4,2	0,5	5,5	4,3	0,207	1401
	08Х13	4,6	2,8	4,1	0,5	6,3	4,4	0,183	1421
	08Х17Т	4,4	3,0	4,1	0,5	6,4	3,8	0,190	1211
	10Х25Н1	4,3	3,0	4,6	0,5	6,9	4,3	0,192	1250
АНВ-66 (Э-10Х20Н9Г6С)	Ст3сп	3,3	1,6	6,9	0,2	4,5	2,9	0,243	1029
	110Г13-Л	3,4	1,5	7,7	0,3	4,5	2,5	0,234	1154
	03Х10Г3	3,4	1,5	8,0	0,2	4,5	1,8	0,235	1617

Примечание. $F_{раств}$, $F_{нераств}$ — соответственно растворимые (NaF, KF) [1] и нерастворимые (CaF₂, MgF₂) соединения фтора [1].

Таблица 3. Температуры изменения агрегатного состояния веществ [4, 5]

Элемент или соединение	Температура, К/°С	
	плавления	кипения
Cr	2123/1850	2773/2500
Cr_2O_3	2673/2400	—
	2553/2280	3273/3000
Ni	1726/1453	3183/2910
NiO	2233/1960	—
	2223/1950	—
Mn Mn_3O_4 MnO	1517/1244	2368/2095
	1863/1590	2900/2627
	2058/1785	—
	2053/1780	3400/3127
CaF ₂	1691/1418	2723/2500
NaF	1270/997	1977/1704
KF	1130/867	1775/1502

табл. 2) массовая доля соединений марганца возрастает (примерно на 10...15 %), а доля соединений хрома и никеля остается на одном уровне. При этом на фоне снижения напряжения (мощности) на дуге возрастают приблизительно в 1,5 раза как уровень выделений СА, так и парциаль-

ных выделений соединений перечисленных выше элементов (см. табл. 1). Указанное повышение содержания марганца в СА может быть обусловлено более высокой, чем у хрома, упругостью паров марганца и его избирательным испарением из сварочной ванны. Такая возможность описана в работе [6] применительно к сварке низкоуглеродистых и низколегированных сталей. Повышение уровня выделений СА в рассматриваемом случае, по-видимому, можно объяснить возрастающим воздействием восходящих потоков паров марганца на капли электродного металла, что приводит к рассеиванию продуктов плавления и испарению электродного материала в окружающую среду.

При сравнении содержания хрома и марганца в СА электродов марки АНВ-70Б при сварке стали Ст3сп и других высокохромистых сталей становится очевидным, что уровень выделений указанных элементов в основном определяется составом электродного материала. То же имеет место при сварке электродами марки АНВ-66 с той разницей, что в выделения марганца, помимо электродного металла на стадии капли, определенным вклад (примерно 10...15 %) вносит сварочная ванна. Влияние состава электродного металла на выделение хрома и марганца очевидно и при сравнении составов СА электродов марок АНВ-

70Б и АНВ-66, образующихся при сварке стали СтЗсп: большому содержанию хрома и марганца в электродном материале соответствуют большее содержание этих элементов в СА.

Аналогичная картина наблюдается с выделениями соединений никеля. Согласно данным, приведенным в работах [7, 8], упругость паров марганца возрастает от нуля до 100 кПа при температуре 1400...2000 °С. Для хрома это происходит при 1800...2600 °С, а для никеля — при 2200...3100 °С. Если учесть температурный режим, характерный для сварочной ванны (1550...1650 °С) и электродного металла на стадии капли (1900...2100 °С), то становится очевидным, что наиболее вероятным источником поступления хрома, марганца и никеля в СА является электродный металл на стадии капли. При этом о взаимосвязи содержания этих элементов в СА и электродном металле можно судить по данным, приведенным в табл. 4. Здесь необходимо отметить, что переход хрома, марганца и никеля в СА наиболее вероятен из металлического расплава, поскольку температура испарения соответствующих оксидов на 500...600 °С выше (см. табл. 3). Что касается соединений фтора, то согласно [7], при нагреве до 600 °С вследствие взаимодействия CaF_2 с сухим остатком жидкого стекла в электродном покрытии могут образовываться фториды натрия и калия, которые характеризуются более низкой температурой кипения, чем другие вещества (см. табл. 3). При плавлении покрытия они могут избирательно испаряться из образующегося шлака и далее рассеиваться в СА.

Результаты оценки токсичности СА, полученной по методам, описанным в работе [9], путем расчета критериев — предельно допустимого содержания СА TLV_f и показателя номинального гигиенического требования к воздухообмену NHL [10], приведены в табл. 2. Как видно из таблицы, основным компонентом, определяющим токсичность СА, является шестивалентный хром. При сварке стали СтЗсп значение TLV_f максимальное, что свидетельствует о минимальной в данном случае токсичности СА, а при сварке сталей, содержащих хром, — оно немного ниже. Исходя из этого можно заключить, что изменения содержания хрома в основном металле оказывают незначительное влияние на токсичность СА.

В случае повышения в основном металле содержания марганца показатель TLV_f практически не изменяется, тогда как значение NHL возрастает в 1,5 раза, степень воздействия СА на организм сварщика также увеличивается примерно в 1,5 раза.

Таким образом, очевидно, что содержание соединений хрома в составе СА не зависит от такового в основном металле, а содержание мар-

Т а б л и ц а 4. Результаты определения содержания (мас. %) токсичных элементов

Основной металл	Содержание в электродном материале, мас. %			Содержание в СА, мас. %		
	Mn	Cr	Ni	Mn	Cr	Ni
СтЗсп	1,8	25,4	13,5	4,2	4,2	0,5
08X17Г				4,1	4,3	0,5
08X17Г				4,1	4,3	0,5
10X25Н13				4,6	4,3	0,5
СтЗсп	6,5	18,5	9,2	6,9	2,8	0,2
110Г13Л				7,7	2,8	0,3
03X10Г35				8,0	2,8	0,2

ганца, наоборот, зависит и при этом возрастает на 10...15 мас. % при увеличении его массовой доли в наплавленном металле от 0,6 до 34,0 %. Увеличение в основном металле содержания хрома приводит к уменьшению уровня выделений СА примерно на 20 %, при этом токсичность практически не изменяется. Увеличение в основном металле содержания марганца повышает как уровень выделений, так и степень воздействия СА на организм сварщика приблизительно в 1,5 раза.

Содержание марганца, хрома и никеля в составе СА определяется содержанием этих элементов в электродном металле, а также упругостью их паров при температурах, характерных для стадии капли.

Уровень выделений СА зависит не только от напряжения (мощности) сварочной дуги, но и от содержания в основном металле марганца, который отличается наиболее высокой упругостью паров при температуре сварочной ванны. При этом пары марганца могут оказывать рассеивающее воздействие на продукты плавления и испарение электродного материала.

Влияние состава электродного покрытия на показатели уровня выделения и химический состав СА. Для исследований изготовлены три серии экспериментальных электродов типа Э-10X25Н13Г2 с покрытиями трех видов (табл. 5): основного вида (серия В-1...В-3) с изменяющимся соотношением $\text{CaCO}_3/\text{CaF}_2$ в пределах 2,0...0,5 при неизменной системе раскисления-легирования металла шва (Cr–Mn–Si);

рутил-основного вида (газошлакообразующая основа $\text{TiO}_2\text{--CaCO}_3\text{--CaF}_2$, серия R-1...R-4) с постоянным соотношением $\text{CaCO}_3/\text{CaF}_2$ и содержанием TiO_2 , отличающиеся системой раскисления-легирования металла шва (Cr–Mn–Si, Cr–Mn–Al, Cr–Mn–Ti, Cr–Mn);

рутил-силикатного вида (газо-шлакообразующая основа $\text{TiO}_2\text{--SiO}_2\text{--CaF}_2\text{--CaCO}_3$, серия RC-1...RC-3) с переменным соотношением $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ (в пределах 4...2), постоянным соотношением



Таблица 5. Влияние вида и состава покрытия сварочных электродов типа Э-10Х25Н13Г2 на уровень выделения СА

Обозначение электрода	Вид электродного покрытия	Соотношение в электродном покрытии		Система раскисления-легиrowания	V_a , г/мин	G_a , г/кг	U_d , В
		$CaCO_3/CaF_2$	TiO_2/SiO_2				
В-1	Основной	2,0	—	Cr–Mn–Si	0,40	16,8	30...32
В-2		1,0			0,35	13,0	28...30
В-3		0,5			0,31	11,5	26...28
Р-1	Рутил-основной	1,5	2	Cr–Mn–Si	0,22	8,3	26...28
Р-2				Cr–Mn	0,20	7,7	24...26
Р-3				Cr–Mn–Ti	0,22	7,9	26...28
Р-4				Cr–Mn–Al	0,27	9,8	28...30
RC-1	Рутил-силикатный	1,0	4	Cr–Mn–Si	0,20	6,9	24...26
RC-2			3		0,22	8,5	26...28
RC-3			2		0,32	12,9	28...30

$CaCO_3/CaF_2$ и одинаковой системой раскисления-легиrowания металла шва (Cr–Mn–Si).

Покрытия наносили на электродные стержни из стали Св-07Х25Н13, диаметр всех экспериментальных электродов составлял 5,2 мм.

Отличия в составе покрытий экспериментальных электродов показаны в табл. 5. Оценку уровня выделения и химического состава СА выполняли с использованием таких же методов и материалов, как и в предыдущей серии опытов. Наплавку осуществляли электродами в нижнем положении на пластины из стали 12Х18Н10Т постоянным током обратной полярности $I_{св} = 90...100$ А от сварочного выпрямителя ВД-500. Результаты определения уровней выделений СА и химического анализа соответствующих проб приведены в табл. 5 и 6.

В ходе экспериментов с серией электродов с покрытием основного вида установлено, что максимальный уровень выделений СА имеет место в случае максимальной основности покрытия

(электроды В-1, соотношение $CaCO_3/CaF_2$ составляет 2:1), а минимальный — при наименьшей основности (электроды В-3, соотношение $CaCO_3/CaF_2$ равно 1:2). Такое различие, по нашему мнению, обусловлено более высоким напряжением (мощностью) дуги электродов В-1 и, как следствие, более интенсивным плавлением и выделением в дуговой промежуток CO_2 , рассеивающим в окружающее пространство компоненты, находящиеся в парообразном состоянии. Особенностью электродов этой серии является то, что снижение основности покрытия и уменьшение уровня выделений СА сопровождается ростом в них содержания шестивалентного хрома (см. табл. 2). Это можно объяснить возрастанием интенсивности испарения хрома вследствие увеличения времени существования капель электродного металла [7], а также высокой упругостью паров хрома [8] при температуре металла на стадии капли.

Таблица 6. Химический состав (мас. %) и гигиенические показатели СА при сварке электродами типа Э-10Х25Н13Г2 с покрытием различного вида и состава

Обозначение электрода	CrO_3	Cr_2O_3	Mn	Ni	$F_{раств}$	$F_{нераств}$	TLV_f , мг/м ³	NHL, м ³ /мин
В-1	3,86	0,85	4,70	0,64	6,04	6,53	0,209	1914
В-2	4,77	1,02	5,30	0,79	5,90	6,70	0,174	2011
В-3	5,04	1,12	5,05	0,54	5,82	7,01	0,168	1845
Р-1	2,80	1,61	3,80	0,43	5,95	2,81	0,279	789
Р-2	3,30	2,27	4,30	0,54	6,50	2,16	0,241	830
Р-3	4,87	2,87	3,68	0,78	6,79	1,80	0,174	1264
Р-4	4,73	3,15	4,51	0,91	5,93	1,75	0,178	1517
RC-1	1,45	6,15	3,92	1,31	4,57	1,67	0,423	473
RC-2	2,80	5,97	3,97	1,97	5,83	1,25	0,256	859
RC-3	6,22	3,86	3,56	1,50	6,56	0,90	0,139	2302

В электродах с покрытием рутил-основного вида (см. табл. 5) максимальный уровень выделений СА имеет место при использовании систем раскисления-легирования Cr–Mn–Al, Cr–Mn–Ti и Cr–Mn–Si (электроды R-4, R-3 и R-1), а минимальный — при Cr–Mn (электроды R-2). Такое различие может быть вызвано тем, что в первых трех вариантах реализуются более высокие значения напряжения (мощности) сварочной дуги, приводящие к более интенсивному плавлению и испарению электродного материала. При этом минимальное содержание в СА соединений шестивалентного хрома достигается при совместном раскислении электродного металла марганцем и кремнием (электроды R-1).

В серии электродов рутил-силикатного вида снижение в покрытии соотношения TiO_2/SiO_2 приводит к увеличению уровней выделений СА (см. табл. 5), что обусловлено повышением напряжения (мощности) сварочной дуги, интенсивности плавления и испарения электродного материала. Увеличение уровня выделений СА сопровождается повышением в них содержания соединений шестивалентного хрома (рис. 1). Можно предположить, что это связано с ростом окислительной способности покрытия и активности кислорода в шлаке на стадии капли.

На рис. 2 приведены показатели уровня выделений наиболее токсичных соединений шестивалентного хрома в лучших вариантах экспериментальных электродов с покрытиями указанных трех систем. Из рисунка видно, что при прочих равных условиях замена электродов основного вида рутил-основными, а затем рутил-силикатными позволяет снизить уровень выделений шестивалентного хрома соответственно в 2 и 4 раза. Такой эффект обусловлен уменьшением напряжения (мощности) сварочной дуги, меньшим поступлением в дуговой промежуток углекислого газа из-за низкого содержания в электродном покрытии мрамора, а также снижением окислительного потенциала покрытия и активности оксидов хрома в шлаке на стадии капли.

Оценка токсичности СА по показателям TLV_f и NHL (табл. 6) показала, что минимальная токсичность СА обеспечивается при использовании электродов с покрытием рутил-силикатного вида RC-1. Вместе с тем, она может достигать максимального уровня при использовании электродов RC-3 с покрытием аналогичного вида из-за максимального содержания шестивалентного хрома в составе СА. Токсичность СА снижается при увеличении в электродных покрытиях соотношений TO_2/SiO_2 и $CaCO_3/CaF_2$, а также при использовании для раскисления элек-

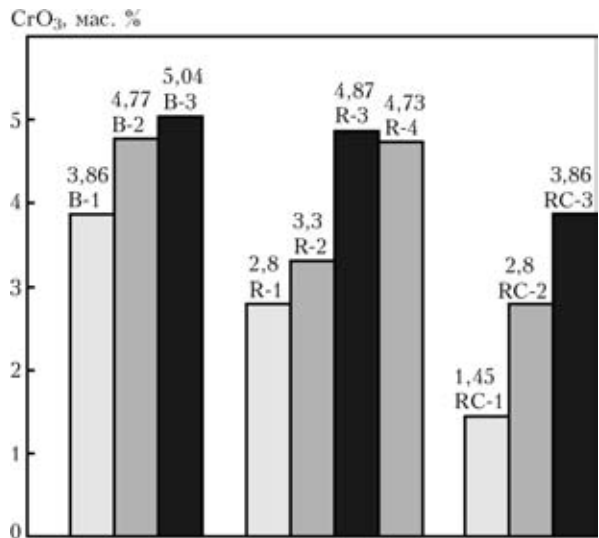


Рис. 1. Влияние состава покрытия электродов типа Э-10Х25Н13Г2 на содержание в СА шестивалентного хрома (по CrO₃)

тродного металла марганца или марганца и кремния совместно.

Таким образом, при сварке высоколегированных сталей для минимизации уровня выделений шестивалентного хрома в составе СА и снижения их токсичности можно рекомендовать следующее:

в покрытиях основного вида обеспечить соотношение $CaCO_3/CaF_2$ более 1;

в электродах с покрытием рутил-основного вида для раскисления электродного металла использовать марганец или совместно марганец и кремний;

в покрытиях рутил-силикатного вида реализовать соотношение TiO_2/SiO_2 более 3.

Минимальные выделения в воздух рабочей зоны соединений шестивалентного хрома и уровень

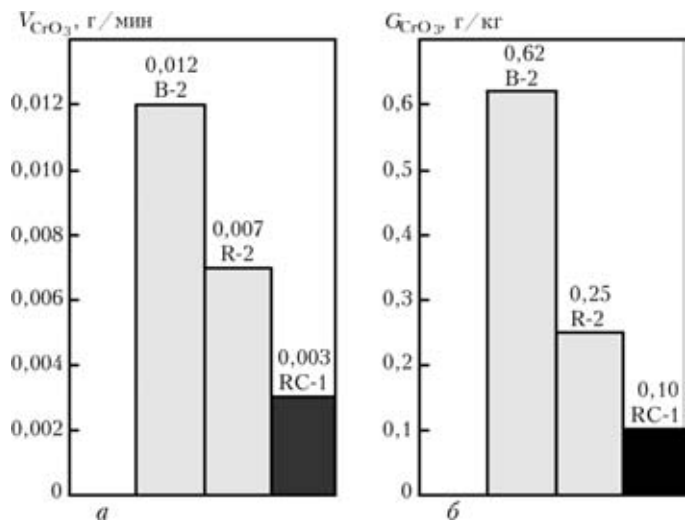


Рис. 2. Влияние вида покрытия экспериментальных электродов на показатели уровня выделений в составе СА шестивалентного хрома (по CrO₃): а — интенсивность образования СА V_{CrO_3} ; б — удельное выделение G_{CrO_3}



токсичности СА могут быть обеспечены при использовании электродов с покрытием рутил-силикатного вида.

1. *ГОСТ 12.1.007-76*. ССБТ. Вредные вещества. Классификация и общие требования безопасности. — Введ. 10.03.76.
2. *МУ 1927-78*. Методические указания. Гигиеническая оценка сварочных материалов и способов сварки, наплавки и резки металлов. — М.: Минздрав СССР, 1980. — 15 с.
3. *МУ 4945-88*. Методические указания по определению вредных веществ в сварочном аэрозоле (твердая фаза и газы). — М.: Минздрав СССР, 1990. — 150 с.
4. *Справочник по расчетам равновесий металлургических реакций* / А. Н. Крестовников, Л. П. Владимиров, Б. С. Гуляницкий, А. Я. Фишер. — М.: Гос. науч.-техн. изд-во лит. по черн. и цв. металлургии, 1963. — 416 с.
5. *Кржижановский Р. Е., Штерн З. Ю.* Теплофизические свойства неметаллических материалов. — Л.: Энергия, 1973. — 383 с.
6. *Изыскание путей улучшения гигиенических характеристик электродов с покрытием рутилового вида* / И. К. Походня, И. Р. Явдошин, А. В. Булат и др. // Гигиена труда. — 1983. — Вып. 19. — С. 3-9.
7. *Металлургия дуговой сварки. Процессы в дуге и плавление электродов* / Под ред. И. К. Походни. — Киев: Наук. думка, 1990. — 224 с.
8. *Походня И. К.* Газы в сварных швах. — М.: Машиностроение, 1972. — 256 с.
9. *Санитарно-гигиенические характеристики покрытых электродов для сварки высоколегированных сталей* / К. А. Ющенко, О. Г. Левченко, А. В. Булат и др. // Автомат. сварка. — 2007. — № 12. — С. 44-47.
10. *Criteria for classification of MMA welding electrodes regarding fume.* — S. 1., [1978]. — 13 p. (Intern. Inst. of Welding; Doc. II-E-256-78).

The influence of chromium and manganese content in high-alloyed deposited metal, as well as electrode coating type on hygienic characteristics of welding aerosols (WA), is considered. It is shown that change of chromium content in the base metal in the range of 0.3...25 wt. % does not have any essential influence on WA composition. Change of manganese content in the base metal from 0.6 to 35 wt.% increases its content in WA by 10...15 %, and raises the total level of WA evolution 1.5 times. Minimum level of hexavalent chromium in WA composition is achieved in welding with electrodes with rutile-silicate type.

Поступила в редакцию 03.03.2009

НОВАЯ КНИГА

Математическое моделирование и информационные технологии в сварке и родственных процессах: Тр. IV междунар. конф., 27-30 мая 2008 г., Кацивели, Крым, Украина / Под ред. про. В. И. Махненко. — Киев: ИЭС им. Е. О. Патона НАН Украины, 2009. — 181 с.

В сборнике представлены доклады IV Международной конференции «Математическое моделирование и информационные технологии в сварке и родственных процессах», в которых отражены достижения за последние годы в области математического моделирования физических явлений, протекающих при сварке, наплавке и других родственных процессах. Авторами докладов являются известные специалисты из различных стран мира.

Для научных и инженерно-технических работников, занятых в области сварки, резки, наплавки, пайки, нанесения защитных покрытий и других родственных процессов.

Заказы на представленную книгу, а также на труды 1-й, 2-й и 3-й конференций, прошедших, соответственно, в 2002, 2004 и 2006 гг. просьба направить в редакцию журнала «Автоматическая сварка»: 03680, Киев-150, ул. Боженко, 11, тел.: 287-63-03, 529-26-23.