

УДК 544.772:544.47:621.791

Т. Л. Ракитская¹, А. С. Труба¹⁻², А. А. Эннан², М. В. Опря²¹Одесский национальный университет имени И. И. Мечникова, кафедра неорганической химии и химической экологии, ул. Дворянская, 2, Одесса, 65082, E-mail: truba@onu.edu.ua²Физико-химический институт защиты окружающей среды и человека, ул. Преображенская, 3, Одесса, 65082

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТВЕРДОЙ СОСТАВЛЯЮЩЕЙ СВАРОЧНОГО АЭРОЗОЛЯ.

1. ФАЗОВЫЙ СОСТАВ

С применением современного дифрактометра Siemens D500 и программного обеспечения к нему изучен фазовый состав твердой составляющей сварочного аэрозоля (ТССА), полученного при сварке металлов отечественными электродами марок АНО-4 и ЦЛ-11, отличающихся химическим составом проволоки и покрытия. В образце ТССА-АНО-4 идентифицированы четыре фазы, а в ТССА-ЦЛ-11 - 13 фаз. По формуле Шерера произведена оценка размеров кристаллитов - при сварке электродом ЦЛ-11 формируются более крупные кристаллиты (65-89 нм), чем при сварке электродом АНО-4 (30-49 нм).

Ключевые слова: твердая составляющая сварочного аэрозоля, фазовый состав, рентгенограммы.

Основным вредным фактором сварочного и родственных производств является сварочный аэрозоль (СА). Твердая составляющая СА (ТССА) - аэродисперсные частицы, образующиеся в результате окисления и конденсации за пределами сварочной дуги паров компонентов покрытия электродов и флюсов, а также металлов; газообразная составляющая СА (ГССА) - токсичная часть дисперсной среды, образующаяся вследствие термохимических превращений фторидов и кремнефторидов, восстановления диоксида углерода либо неполного окисления органических связывающих обмазок и пластификаторов с выделением CO, HF и SiF₄; окисления азота ($N_2 + O_2 + h\nu \leftrightarrow 2NO$); конверсии кислорода в озон ($O_2 + h\nu \leftrightarrow O + O$; $O_2 + O \leftrightarrow O_3$) [1-3].

Таким образом, актуальными задачами экологии в сварочном производстве являются снижение в воздухе концентрации ТССА и газообразных токсичных веществ. Концептуальные подходы решения этих вопросов отражены в публикациях [4-6]. Кроме того, актуальной проблемой сварочного производства является утилизация ТССА. Вопрос применения твердой составляющей сварочного аэрозоля в качестве катализатора низкотемпературного разложения озона впервые освещен в работе [7]. Из анализа литературных данных [8-13] следует, что химический и фазовый состав ТССА зависит от режима сварки, природы свариваемого металла и электродов. Последние, как правило, отличаются химическим составом проволоки и покрытия.

Цель работы - установить влияние химического состава отечественных электродов на фазовый состав ТССА.

Методика эксперимента

Для исследований были взяты образцы фракций ($0 \pm 1 \mu\text{м}$) ТССА, образующейся при сварке металлов электродами диаметром 3 мм с рутиловым (АНО-4 (ISO 2560 E432R 21)) и карбонатно-флюоритовым (ЦЛ-11 (ISO E19.9NbV20)) покрытием (параметры режима сварки: постоянный ток, обратная полярность, $U = 33\text{В}$, $I = 140 \pm 150\text{А}$, скорость перемещения электрода $V = 4,5\text{мм/с}$). Электрод АНО-4 (марка стали электродной проволоки Св-08) предназначен для ручной дуговой сварки низкоуглеродистых сталей, а электрод ЦЛ-11 (марка стали электродной проволоки Св-08Х19Н10Г2Б) - высоколегированных сталей и сплавов, коррозион- ностойких хромоникелевых сталей [2,3]. Химический состав электродов АНО-4 и ЦЛ-11 представлен в табл. 1.

Рентгенофазовый анализ образцов выполнен на порошковом дифрактометре Siemens D500 в медном излучении CuK_α ($\lambda = 1,54178 \text{ \AA}$), с графитовым монохроматором на вторичном пучке. Образцы после растирания в ступке помещали в стеклянную кювету с рабочим объемом $2 \times 1 \times 0,1 \text{ см}^3$ для регистрации дифрактограмм. Дифрактограммы измерены в интервале углов $3^\circ < 2\theta < 110^\circ$ с шагом $0,03^\circ$ и временем накопления 60 секунд в каждой точке.

Таблица 1

Химический состав электродов

Марка электрода	Марка проволоки	Состав проволоки, %						Состав покрытия, %										
		Fe	C	Mn	Si	Cr	Ni	Рутиловый концентрат	Мусковит	Магнетит	Целлюлоза	Ферромарганец	Мрамор	Плавленый шпат	Кварц	Ферросилиций	Ферротитан	Жидкое стекло
АНО-4	Св-08	98,8	0,10	0,35-0,60	0,03	0,15	0,30	44,0	24,0	15,0	2,0	15,0	-	-	-	-	-	23-25
ЦЛ-11	Св-08Х19Н10Б	67,0	0,05-0,10	1,2-1,7	0,7	18,5-20,0	9,0-10,5	-	-	-	-	5,0	54,0	15,0	9,0	5,0	12,0	30,0

Результаты и их обсуждение

Следует отметить, что в работах [14, 15] для ТССА-АНО-4 указывается на наличие только трех фаз - Fe_3O_4 , шпинели MnFe_2O_4 и карбонатов K_2CO_3 , Na_2CO_3 . С применением современного дифрактометра и программного обеспечения к нему уточнен фазовый состав двух образцов ТССА. Дифрактограммы образцов ТССА- АНО-4 (рис. 1) и ТССА-ЦЛ-11 (рис. 2) указывают на кристалличность фазовых составляющих, а также демонстрируют существенные различия в положении и интенсивности наблюдаемых рефлексов.

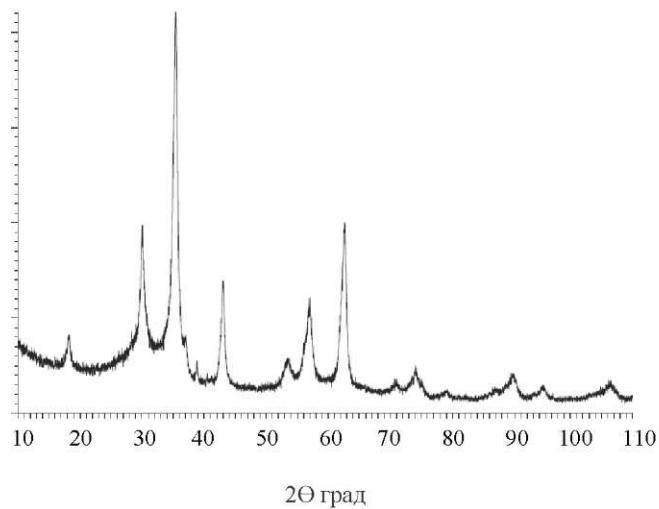


Рис. 1. Дифрактограмма образца ТССА-АНО-4

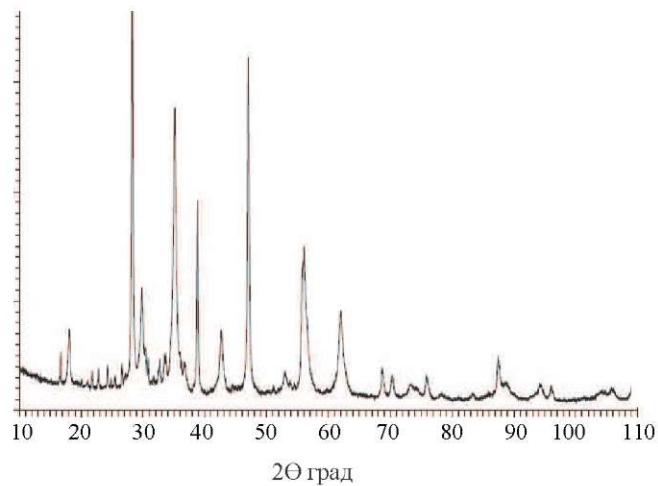


Рис. 2. Дифрактограмма образца ТССА-ЦЛ-11

В табл. 2 и 3 представлены сведения о фазовом составе ТССА и межплоскостных расстояниях (d , Å). При идентификации фаз, во внимание принимали в основном те отражения, для которых $I_N > 20$ (I_N - нормированная интенсивность). В ряде случаев, когда наблюдалось хорошее совпадение экспериментальных и справочных данных, анализировались параметры пиков с $I_N < 20$. Исходя из химического состава проволоки электродов и их покрытия (табл. 1) поиск возможных фаз, входящих в состав образцов ТССА-АНО-4 и ТССА-ЦЛ-11, выполнен по картотеке PDF-1 (ICPDS PDF-1 File. International Committee for Diffraction Data, release 1994. PA, USA), входящих в программное обеспечение дифрактометра. Справочные значения d приведены в круглых скобках.

Таблица 2

Рентгеноспектральные параметры и фазовый состав ТССА-АНО-4

Фаза	Межплоскостное расстояние, d , Å	Справочная литература
$(\text{Mn,Fe})(\text{Cr,V})_2\text{O}_4$	4,867 (4,89); 2,972 (2,99); 2,534 (2,55); 2,449 (2,44); 2,101 (2,12); 1,723 (1,73); 1,630 (1,63); 1,501 (1,50);	ICPDS 31-0630
Fe_3O_4	4,867 (4,85); 2,972 (2,97); 2,534 (2,53); 2,429 (2,42); 2,101 (2,10); 1,713 (1,71); 1,614 (1,61); 1,483 (1,483); 1,327 (1,326); 1,281 (1,279); 1,211 (1,210); 1,120 (1,121); 1,094 (1,094); 1,049 (1,049); 0,968 (0,970)	ICPDS 19-0629 [16]
Mn_3O_4	3,065 (3,08); 2,899 (2,87); 1,707; (1,71); 1,621 (1,62); 1,586 (1,57); 1,494 (1,48); 1,468 (1,466); 1,293 (1,300); 1,275 (1,277); 1,124 (1,123)	ICPDS 13-0162 [16]
Mn_2O_3	2,318 (2,32); 1,525 (1,52); 1,417 (1,41); 1,299 (1,300); 1,049 (1,049)	[16]
K_2CrO_4	3,065 (3,07); 2,972 (2,96); 1,723 (1,72); 1,614 (1,61); 1,281 (1,28)	[8, 16]

Как видно из данных табл. 2, в образце ТССА-АНО-4 доминирующей является фаза магнетита - Fe_3O_4 ; экспериментальные значения параметров d и I_N идеально совпадают с приведенными в картотеке ICPDS и справочнике [16].

Три отражения, отнесенные к магнетиту (d , Å = 4,867; 2,972; 2,534), одно из которых ($d = 2,534$ Å) - самое интенсивное, совпадают с отражениями от фазы ман- ганохромита - $(\text{Mn,Fe})(\text{Cr,V})_2\text{O}_4$. При больших углах отражения эта фаза хорошо идентифицируется по следующим межплоскостным расстояниям (d , Å = 1,723; 1,630; 1,501). При этом рядом располагаются отражения от фаз Fe_3O_4 и Mn_3O_4 . Из данных табл. 2 видно, что хорошо идентифицируемые, но менее интенсивные отражения принадлежат фазе Mn_3O_4 . Совсем небольшое число линий можно отнести к фазе Mn_2O_3 [16]. Заметно пониженная интенсивность отражений от фазы Mn_3O_4 обусловлена более низким содержанием Mn в электроде, по сравнению с Fe (табл. 1). В составе ТССА-АНО-4 хорошо идентифицируется фаза K_2CrO_4 , что свидетельствует о глубоком окислении металлического хрома в условиях сварки.

В материал покрытия электрода АНО-4 входит рутиловый концентрат, однако ни TiO_2 , ни другие предполагаемые соединения титана методом РФА в аэрозоле не обнаружены, что может указывать на аморфное состояние оксида титана (IV). Аналогичный результат получен авторами [9].

Таблица 3
Рентгеноспектральные параметры и фазовый состав ТССА-ЦЛ-11

Фаза	Межплоскостное расстояние, d, Å	Справочная литература
(Mn,Fe)(Cr,V) ₂ O ₄	4,905 (4,89); 2,997 (2,99); 2,555 (2,55); 2,448 (2,44); 2,119 (2,12); 1,729 (1,73); 1,639 (1,63); 1,496 (1,50);	ICPDS 31-0630
Fe ₂ O ₄	3,673 (3,68); 2,678 (2,65); 2,499 (2,51); 1,683 (1,69); 1,496 (1,485); 1,482(1,485)	[16]
β-Fe ₂ O ₃ xH ₂ O	3,350 (3,33); 2,660 (2,64); 2,555 (2,55); 2,355 (2,37); 2,291 (2,29); 2,119, 2,097 (2,10); 1,956 (1,96); 1,882 (1,87); 1,643 (1,648); 1,510 (1,512); 1,466 (1,45); 1,372 (1,38)	[16]
Mn ₃ O ₄	2,996 (2,98); 2,555 (2,54); 2,097 (2,10); 1,702 (1,71); 1,628 (1,62); 1,482 (1,48); 1,282 (1,28); 1,214 (1,21); 1,121 (1,12); 1,092(1,09);	ICPDS 13-0162
Cr ₂ O ₃	2,678 (2,67); 2,478 (2,47); 2,169 (2,17); 2,036 (2,03); 1,683 (1,67); 1,601 (1,58); 1,467(1,463); 1,292(1,294); 1,126 (1,123); 1,089 (1,087); 0,946 (0,946)	[16]
NiO	2,433 (2,40); 2,087 (2,08); 1,475 (1,474); 1,045 (1,042)	[16]
TiO ₂	3,254 (3,24); 2,355 (2,37); 1,683 (1,69)	[16]
α-SiO ₂	4,223 (4,25); 3,350 (3,35); 1,547 (1,54); 1,187 (1,18)	[16]
MgSiO ₃	4,627 (4,62); 4,076 (4,09); 3,254 (3,24); 3,156 (3,170); 2,900 (2,908); 2,554 (2,551); 1,968 (1,968); 1,902 (1,908); 1,664 (1,661); 1,642 (1,642); 1,628 (1,621); 1,488 (1,499); 1,358 (1,359);	ICPDS 11-0273
Ca ₃ Mg(SiO ₄) ₂	2,754 (2,756); 2,678 (2,67); 2,660 (2,65); 2,169 (2,168)	ICPDS 35-0591
CaF ₂	3,156 (3,154); 1,931 (1,93); 1,643 (1,647); 1,366 (1,365); 1,253 (1,256); 1,115 (1,115); 1,052 (1,051); 0,965 (0,965)	ICPDS 35-0816
NiF ₂	3,290 (3,30); 2,996 (2,97); 2,555 (2,53); 1,702 (1,719); 1,518 (1,516); 1,254(1,257); 1,121 (1,120);	[16]
K ₂ CrO ₄	3,050 (3,07); 2,946 (2,96); 2,355 (2,35); 2,319 (2,32); 2,153 (2,14); 2,037 (2,036); 1,609 (1,61); 1,475 (1,475)	[8,16]

Намного сложнее выглядит дифрактограмма для образца ТССА-ЦЛ-11 (рис. 2). Проволока электрода ЦЛ-11, по сравнению с АНО-4, содержит меньше железа и во много раз больше хрома, никеля и марганца. В состав покрытия входят мрамор (преимущественно - 54 %), плавиковый шпат, кварц, жидкое стекло, ферросилиций, ферротитан и ферромарганец. Идентификацию фаз осуществляли исходя из данных о составе электрода ЦЛ-11, а также возможности образования различных интерметаллидов, оксидов металлов, фторидов, силикатных форм и т.д. Нами идентифицированы 13 фаз (табл. 3): манганохромит (Mn,Fe)(Cr,V)₂O₄; силикат магния MgSiO₃; α-кварц α-SiO₂; гетит (красный железняк) Fe₂O₃; агакансит P-Fe₂O₃xH₂O; фторид никеля NiF₂; плавиковый шпат CaF₂; оксид марганца Mn₃O₄; силикат кальция и магния (мервинит) Ca₃Mg(SiO₄)₂; оксид хрома Cr₂O₃; оксид никеля NiO; рутил TiO₂; хромат калия K₂CrO₄.

Как видно из данных табл. 3, во многих случаях происходит наложение рефлексов, поэтому при идентификации фаз учитывали не только последовательность отражений, но и наличие в рентгеновском спектре индивидуальных отражений от каждой из фаз. Например, самое интенсивное отражение при $2\theta = 28,251^\circ$ ($d = 3,156 \text{ \AA}$) - результат наложения двух пиков с относительной интенсивностью, по справочным данным, равной 92 % для CaF_2 и 100 % для MgSiO_3 . Второй интенсивный (100 %) пик для CaF_2 обнаруживается индивидуально при $2\theta = 46,999^\circ$ ($d = 1,931 \text{ \AA}$). Для фазы MgSiO_3 , второе по интенсивности отражение определяется при $2\theta = 30,804^\circ$ ($d = 2,900 \text{ \AA}$). По параметрам для индивидуальной фазы очень четко идентифицируется манганохромит, в составе которого ванадий определен как примесь [ICPDS 31-0630]. Несмотря на то, что в покрытие электрода ЦЛ-11 входит ферротитан, о наличии TiO_2 в составе ТССА нельзя судить однозначно, поскольку индивидуально эта фаза в рентгеновском спектре не проявляется, а наблюдаемые очень низкой интенсивности рефлекссы являются суммарными. Например, малоинтенсивное ($I_N = 15$) отражение при $2\theta = 54,467^\circ$ ($d = 1,683 \text{ \AA}$) можно приписать фазам Cr_2O_3 (1,67 \AA), Fe_2O_3 (1,69 \AA) и TiO_2 (1,69 \AA). Причем по данным [16] интенсивность этого отражения для TiO_2 составляет 100 %. Авторы [15] также не обнаружили TiO_2 в ТССА. В связи с высоким содержанием в составе электрода ЦЛ-11 хрома и никеля в ТССА однозначно определяются фазы Cr_2O_3 и NiO . Кроме того, четко идентифицируется фаза K_2CrO_4 - самая интенсивная линия ($I_N = 455$) проявляется индивидуально при $2\theta = 38,802^\circ$ ($d = 2,319 \text{ \AA}$). На наличие фазы хромата натрия (калия) в составе аэрозоля электрода E316L-16 указывается в работе [12]. Оксиды железа присутствуют в виде гетита Fe_2O_3 и агакансита $\text{P-Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, а фаза магнетита Fe_3O_4 , в отличие от образца ТССА-АНО-4, не обнаруживается.

Таким образом, совершенно очевидно существенное отличие фазового состава ТССА, полученных при сварке металлов электродами АНО-4 и ЦЛ-11.

По формуле Шерера произведена оценка размеров кристаллитов некоторых отдельных фаз (табл. 4):

Размеры кристаллитов некоторых фаз ТССА

Таблица 4

Фаза	2 θ , град	d, \AA	B	D, нм
ТССА-АНО-4				
Fe_3O_4	62,587	1,483	0,2600	30-35
MnO_4	62,071	1,494	0,2513	36
$(\text{Mn,Fe})(\text{Cr,V})_2\text{O}_4$	61,727	1,501	0,2425	38
K_2CrO_4	38,826	2,317	0,1700	49
ТССА-ЦЛ-11				
$(\text{Mn,Fe})(\text{Cr,V})_2\text{O}_4$	56,060	1,639	0,1000	89
MgSiO_3	62,361	1,488	0,1400	65
CaF_2	68,647	1,366	0,1300	67-71
K_2CrO_4	38,802	2,319	0,1000	83

$$D = \frac{k \cdot \lambda}{B \cdot \cos \theta},$$

где D - размер частицы, нм; k - константа (0,9); X - длина волны излучения, нм; B - ширина рефлекса на половине высоты пика линии рентгеновской дифракции.

Из представленных данных следует, что при сварке металлов электродом ЦЛ-11 формируются более крупные кристаллиты.

Литература

1. Ракитская Т.Л., Эннан А.А., Волкова В.Я. Низкотемпературная каталитическая очистка воздуха от моно-оксида углерода. - Одесса: Экология, 2005. - 191 с.
2. Опря М., Kiro S., Worobiec A., Horemans B., Darchuk L., Novakovic V, Ennan A., Grieken R. Size distribution and chemical properties of welding fumes of inhalable particles // J. Aerosol Sci. - 2012. - Vol. 45. - P. 50-57.
3. Ennan A.A., Kiro S.A., Opra M.V., Vishnyakov V.I. Particle size distribution of welding fume and its dependency on conditions of shielded metal arc welding // J. Aerosol Sci. - 2013. - Vol. 64. - P. 103-110.
4. Ракитская Т.Л., Эннан А.А., Бандурко А.Ю. Углеродные волокнистые материалы для респиратора «Снежок ГП-Озон» / Автомат, сварка. - 1995. - № 7, - С. 62-64.
5. Эннан А.А., Ракитская Т.Л., Паина В.Я. Катализаторы низкотемпературного окисления монооксида углерода для очистки сварочных аэрозолей // Автомат, сварка. - 1997. - № 2, - С. 42-44.
6. Эннан А.А., Ракитская Т.Л. Улавливание и нейтрализация токсичных газообразных веществ в сварочном производстве // Автомат, сварка. - 2000. - № 1. — С. 48-52.
7. Rakytskaya T.L., Truba A.S., Ennan A.A., Kiro S.A., Volkova V.Ya. Nanostructured Materials Based on the Solid Component of Welding Aerosol as Catalysts for Low-Temperature Ozone Decomposition // Internal Conf. Oxide Materials for Electronic Engineering, 26-30 May 2012 : тези доп. - Lviv, 2014. - P. 230-231.
8. Tandon R.K., Payling R., Chenhall B.E., Crisp R.T., Ellis J., Baker R.S. Application of X-ray photoelectron spectroscopy to the analysis of stainless-steel welding aerosols // Apl. Surface Sci. - 1985. - Vol. 20, N 4. — P. 527-537.
9. Annoni R., Souza P.S., Petranikova M., Miskufova A., Havlik T. Submerged-arc welding slags: Characterization and leaching strategies for the removal of aluminum and titanium // J. Hazard. Mater. - 2013. - Vol. 244-245. - P. 335-341.
10. Bhamjia I., Preussa M., Threadgill P.L., Moata R.J., Addison A.C., Peeld M.J. Linear friction welding of AISI316L stainless steel // Mater. Sci. Eng. A. - 2010. - Vol. 528, N 2. - P. 680-690.
11. Tanninen V.-P., Hyvarinen H.-K., Grekula A., Kalliomaki P.-L. Experimental improvements in analysis of aerosol samples by X-ray powder diffraction // J. Aerosol Sci. - 1985. - Vol. 16, N5. - P. 373-378.
12. Kumfer B.M., Shinoda K., Jeyadevan B., Kennedy I.M. Gas-phase flame synthesis and properties of magnetic iron oxide nanoparticles with reduced oxidation state // J. Aerosol Sci. - 2010. - Vol. 41, N3. - P. 257-265.
13. Kalliomaki R.-L., Aitio A., Lakomaa E.-L., Kalliomaki K. Kinetics of the metal components of intratracheally instilled mild and stainless steel welding fumes in parts // J. Aerosol Sci. - 1987. - Vol. 18, N6. - P. 737-740.
14. Явдоцин И.Р., Походня И.К. Образование сварочного аэрозоля при дуговой сварке плавлением и его гигиеническая оценка // Защита окружающей среды, здоровье, безопасность в сварочном производстве: Тр. 1-й международной науч.-практ. конф. - Одесса: Астропринт, 2002. - С. 38-56.
15. Войткевич В.Г., Безрук Л.И., Есауленко Г.Б. Электронномикроскопическое исследование твердой составляющей сварочных аэрозолей // Автомат, сварка. - 1984. - № 6, - С. 33-35.
16. Миркин Л.И. Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов / Под ред. Я.С. Уманско-го. - М.: Гос. изд-во физ.-мат. литературы, 1961. - 863 с.

Т. Л. Ракитська¹, А. С. Труба¹⁻², А. А. Еннан², М. В. Опря²

¹Одеський національний університет імені І.І. Мечникова,
кафедра неорганічної хімії та хімічної екології, вул. Дворянська, 2, Одеса, 65082

²Фізико-хімічний інститут захисту навколишнього середовища і людини, вул.
Преображенська, 3, Одеса, 65082

ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ТВЕРДОЇ СКЛАДОВОЇ ЗВАРЮВАЛЬНОГО АЕРОЗОЛЮ. 1. ФАЗОВИЙ СКЛАД

З використанням сучасного дифрактометра Siemens D500 та програмного забезпечення до нього вивчено фазовий склад твердої складової зварювального аерозолю (ТСЗА), отриманого при зварюванні металів вітчизняними електродами марок АНО-4 і ЦЛ-11, які відрізняються хімічним складом дроту та покриття. В зразку ТСЗА-АНО-4 ідентифіковано чотири фази, а в ТСЗА-ЦЛ-11-13 фаз. За формулою Шерера проведена оцінка розмірів кристалітів - при зварюванні електродом ЦЛ-11 формуються крупніші кристаліти (65-89 нм), ніж при зварюванні електродом АНО-4 (30-49 нм).

Ключові слова: тверда складова зварювального аерозолю, фазовий склад, рентгенограми.

T. L. Rakitskaya¹, A. S. Truba¹⁻², A. A. Ennan², M. V. Oprya²

¹Odessa I.I. Mechnikov National University,
Department of Inorganic Chemistry and Chemical Ecology of Chemistry,

² Dvoryanskaya St., 65082, Odessa, Ukraine ²Physicochemical Institute
of Environment and Human Protection,

³ Preobrazhenskaya St., 65026, Odessa, Ukraine

PHYSICOCHEMICAL PROPERTIES OF THE SOLID COMPONENT OF WELDING AEROSOL. I. PHASE COMPOSITION

The phase composition of the solid component of welding aerosol (SCWA) obtained as a result of metal welding with electrodes of ANO-4 and TsL-11 types manufactured according to ISO 2560 E432R 21 and ISO E19.9NbB20 standards, respectively, and differing in composition of their wires and coatings was determined with the help of a Siemens D500 diffractometer supplied with the manufacturer's software. Four and thirteen phases were identified in SCWA-ANO-4 and SCWA-TsL-11, respectively. Evaluation of crystallite sizes by the use of the Scherer equation showed that the crystallites formed in the course of welding with a TsL-11 type electrode are larger than those in the case of an ANO-4 type one: 65-89 nm and 30-49 nm, respectively.

Keywords: solid component of welding aerosol, phase composition, X-ray diffractograms.