

降低碱性焊条烟尘及毒性研究

严永祥 游爱清*

(哈尔滨焊接研究所)

摘要

本文从化学、物理化学、结晶学的原理出发，分析研究了碱性低氢型焊条焊接冶金物理化学特性。其中包括： CaF_2 的去氢、 CaF_2 在渣中的平衡量、药皮中 CaF_2 含量对发尘致毒的影响， $\text{NaF}-\text{MgF}_2$ 形成难挥发不溶性化学化合物抑制 NaF 的挥发，降低毒性等。还研究了焊条制造过程中，药皮物质相互作用产生的少量可溶性氟。通过分析确定了烟尘中锰的存在形式。研制成功了卫生指标先进、机械性能良好的碱性低尘低毒焊条。

前言

随着工业的不断发展，从生产中排出的三废（废物、废气、废渣），其种类和数量逐渐增多，污染了周围环境。为了消除它们的危害，必须广泛开展环境保护工作。焊接过程中，焊条药皮在电弧高温作用下，发生一系列的物理化学变化，产生大量的烟尘和毒物。为了搞好劳动保护，确保焊接工作者的健康，应对焊条发尘致毒的原因进行研究，并在此基础上研制相应的低尘低毒焊条，以满足特殊条件下焊接的需要。

焊接烟尘主要是焊条端部熔化物在电弧高温作用下产生的过热蒸汽，散发到空气中迅速被氧化、冷却而成为的^[1]。焊接烟尘致毒的主要原因是，药皮中的萤石与水玻璃在电弧高温作用下产生的 KF 、 NaF 而引起的^[2]。

近几年来，国内外对低尘低毒焊条从不同角度进行了大量研究，取得了一定的成效。西欧对焊条发尘量进行了分类^[3]。日本神户制钢所用高速摄影和示踪原子法研究了焊接烟尘产生的机理和研制了低烟尘焊条^[4]。国内甘肃工业大学与兰州长虹电焊条厂等单位研究了影响焊条发尘致毒的电弧物理因素和化学因素^[5]。

本文从化学、物理化学、结晶学的原理出发，对碱性低氢型（50kg级）焊条发尘致毒的某些影响因素进行了试验研究，找到了降尘降毒的办法，研制出了卫生指标先进、性能良好的碱性低氢焊条。另外，对烟尘中锰的存在形式进行了分析，肯定了锰在烟尘

* 参加此项工作的还有李春范、吴振祥。

中存在的形式。

一、测 尘

为了能快速准确测定焊条发尘量，采用了半密封抽气集尘装置，结构见图1。

测尘试验中，集尘抽气速率、集尘时间、焊接电流、电压、焊条不同极性、焊条倾角、焊接速度、焊条烘干温度等条件要按照试验规定严格控制，否则平行试验结果不稳定，尘量测定值不准确。

二、有关物理化学特性的研究

1. 碱性低氢型焊条焊接冶金过程

(1) CaF_2 在焊接过程中的去氢

用药皮中含 CaF_2 量为23%、外6.4mm的湿焊条焊接时，在焊烟密集的地方采集烟气样。烟气经过滤后，用 NaOH 溶液吸收，以氟离子选择电极法定量，测出了焊烟中氟离子的量为 $0.89\text{mg}/\text{m}^3$ ，若将全部氟离子折算成HF，再换算成体积约为 $1.0\text{ ml}/\text{m}^3$ 烟气。从这数值来看，在一定的试验条件下焊接时，药皮中的 CaF_2 去氢作用是很微弱的。采集烟气样品流程见图2。

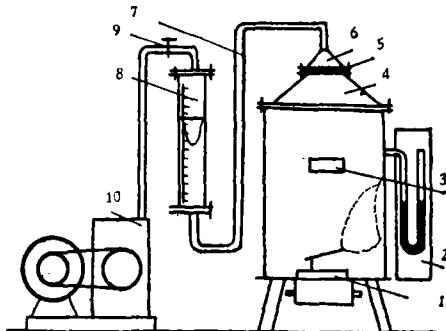


图1 焊条测尘装置示意图

- 1. 试板 2.U型压力计 3. 观察孔
- 4. 集尘器筒体 5. 合成纤维滤膜 6. 铜丝网
- 7. 真空胶管 8. LZB-25转子流量计
- 9. 真二通活塞 10. 2X-5型旋片式真空泵

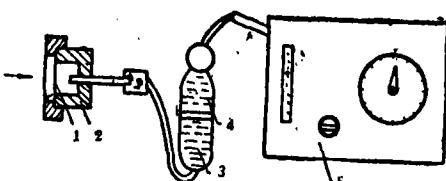


图2 烟气采样示意图

- 1. 滤膜
- 2. 过滤器
- 3. 气样吸收器
- 4. 氢氧化钠吸收液
- 5. 大气采样器

(2) 药皮中 CaF_2 量与焊条发尘致毒的关系

① CaF_2 在渣中的平衡量 药皮中的 CaF_2 在焊接过程中主要是起熔剂的作用，因而肯定有一个最低需要量。但降低原碱性低氢型焊条药皮中 CaF_2 含量，则明显地改变了渣的表面张力与流动性。为了弥补这一损失，可用其它氟化物填补减少的 CaF_2 量，使其药皮中的氟化物总量恒定不变。考虑到 NaF 是尘中一种有害物，试验中选用了 NaF 作为填补物，药皮中其它成分保持不变。按照这一原则，自制了几种焊条，在相同的条件下进行试验。通过实际模拟试验，得出了焊接过程熔池达到平衡时，碱性低氢型焊条，药皮中 CaF_2 的最低需要量，为研制低尘低毒焊条提供了依据。可近似地算出自制碱性焊条焊接过程中， NaF 最大挥发量， CaF_2 最小挥发量以及在集尘器筒体中混合气体里的分压。试验结果见表1。

根据表1数据，用气体方程式可计算出焊接实验条件下，筒体中的混合气体里 CaF_2 和 NaF 的分压：

$$P = \frac{nRT}{V} = \frac{1}{V} \times \frac{m}{M} RT$$

式中：V—总体积 M—蒸气分子量 T—绝对温度 R—气体常数 m—收集物的重量

实验时抽气速率 $5\text{m}^3/\text{h}$ ，每公斤焊条约18根，每烧焊一根焊条约1分15秒，筒体的体积为121升。在这种情况下，烧焊1公斤焊条产生的烟气量为： $V = [(5\text{m}^3/\text{h} \times 1\text{分}15\text{秒}) + 121] \times 18 = 4050$ （升）。

焊接过程筒体中混合气体的温度，平均测定值为 45°C ， $T = (273 + 45)^\circ\text{K}$ 。

烧焊1公斤药皮中含 CaF_2 量7%、 NaF 量18%的焊条（表1），收集到的烟尘中 NaF 与 CaF_2 的绝对量分别为：

$$m_{\text{NaF}} = 3.15 \times \frac{42}{19} = 6.96 \text{ (克)}$$

$$m_{\text{CaF}_2} = 0.008 \times \frac{78}{38} = 0.0164 \text{ (克)}$$

NaF 的最大分压：

$$P = \frac{1}{V} \times \frac{m}{M} RT = \frac{6.96 \times 0.08205 \times (273 + 45)}{4050 \times 42} = 0.81 \text{ (mmHg)}$$

CaF_2 的最小分压：

$$P = \frac{1}{V} \times \frac{m}{M} RT = \frac{0.0164 \times 0.08205 \times (273 + 45)}{4050 \times 78} = 0.00107 \text{ (mmHg)}$$

由以上计算和表1看出，药皮中 CaF_2 量小于9%时，烟尘中的 CaF_2 量极少，充分说明药皮中的 CaF_2 量恰好满足了熔池平衡时，熔渣所需要的 CaF_2 量，利于降尘。当药皮中的 CaF_2 低于这一平衡量时，熔体中游离的 CaF_2 量减少到最低的程度，使产生 F^- 的 CaF_2 有效浓度降低，可溶性的 NaF 毒物不易生成，因而控制了烟尘的毒性。

表 1

药皮中比例%		发尘量 g/kg	尘中可溶性氟含量	每公斤焊条产生可溶性氟绝对量 g/kg	尘中不溶性氟含量 %	每公斤焊条产生不溶性氟绝对量 g/kg	备注
NaF	CaF_2						
0	23	11.71	11.03	1.29	—	—	试验条件：
2	21	13.16	12.97	1.71	4.97	0.654	烘干温度
3.5	19.5	14.36	13.89	1.99	—	—	350°C
6	17	15.54	15.41	2.39	3.59	0.558	焊接电流
9	14	17.45	17.69	3.09	1.50	0.262	170A
11	12	17.81	18.31	3.26	—	—	电弧电压
12.5	10.5	17.36	17.69	3.19	1.37	0.247	21—22V
14	9	16.84	16.89	2.84	0.65	0.109	抽气速率
16	7	16.64	18.95	3.15	0.05	0.008	$5\text{m}^3/\text{h}$
19.5	3.5	15.97	18.95	3.03	0.11	0.018	直流反接

②药皮中 CaF_2 量与焊条发尘致毒的关系 碱性低氢型焊条药皮中的 CaF_2 对保证焊条的工艺性能方面有良好的作用，但它又是引起发尘致毒的因素。因此研制碱性低尘低

毒焊条时, 药皮中 CaF_2 的含量, 应在保证必要的工艺性能的情况下尽量降低, 以保证焊接时有良好的卫生环境。表2、图3为药皮中 CaF_2 量与发尘量以及可溶性氟含量的关系。

表 2

药皮中 CaF_2 量%	发尘量g/kg	尘中可溶性氟量%	氟绝对量g/kg	备注
23	11.65	10.33	1.20	试验条件:
17	11.26	9.62	1.08	烘干温度350℃
12	11.63	8.66	1.01	焊接电流170A
9	13.94	6.94	0.97	电弧电压
8	12.15	6.36	0.773	21—22V
6	12.48	6.18	0.765	抽气速率5m ³ /h
4	11.54	6.63	0.771	直流反接

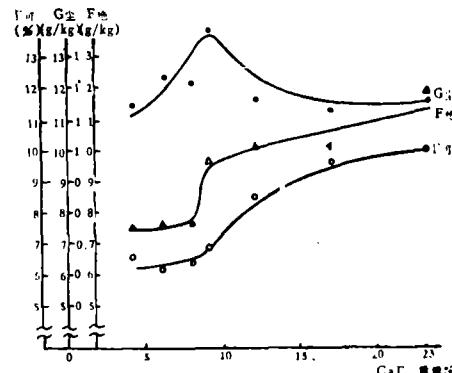
图 3 药皮中 CaF_2 量与发尘量、尘中可溶性氟量、可溶性氟绝对量的关系

表2、图3说明: (a) 碱性低氢型焊条发尘量与药皮中 CaF_2 量的变化呈抛物线的关系。药皮中 CaF_2 量为9%时, 发尘量最大。原因是药皮中的 CaF_2 量由23%依次减少到9%左右时, 熔渣的润湿性逐渐变坏, 熔滴表面的熔渣保护作用越来越差, 熔滴中沸点较低的过热金属蒸汽, 易穿过熔渣保护层变成烟尘, 使发尘量增加。所以, 药皮中 CaF_2 量由23%降至9%左右时, 发尘量逐渐增加。当药皮中 CaF_2 量由9%继续降至4%时, 熔渣保护作用更差, 发尘量应逐渐增加, 但实际上发尘量却逐渐减少。这是由于随 CaF_2 量的减少, 焊接过程中线能量降低所造成的。因此, 焊条物质的蒸发量也应相应随着降低。 CaF_2 量减少到4%以下时, 焊接工艺性能变得极差, 故未进行详细研究。以上分析讨论的依据见表3。(b) 药皮中 CaF_2 量大于9%时, 焊条的焊接工艺性能好, 发尘量比药皮中 CaF_2 量小于9%的略低一些, 但尘中可溶性氟绝对量远高于卫生指标规定值。当选用药皮中 CaF_2 量在9%以上研制低尘低毒焊条时, 必须抑制住 NaF 的挥发, 否则焊烟毒性大。(c) 药皮中氟化钙量略低于9%时, 发尘量较小, 尘中可溶性氟绝对量低于卫生指标规定值, 工艺上存在的问题, 可通过其它办法予以解决。药皮中氟化钙量为4~8%时, 尘中可溶性氟的绝对量可控制在0.7g/kg左右。研制低尘低毒焊条时, 药皮中 CaF_2 量最好选择8%, 这样既能达到先进的低尘低毒卫生指标, 又容易满足工艺上的要求。过于追求药皮中 CaF_2 含量低是不合理的, 会给工艺上带来很多问题。

③焊接冶金过程中生成的化学化合物 根据康德瓦诺夫定律, 熔体在一定组成时的蒸汽压, 等于各组元蒸汽压之和。但这只适用于各组元在固态时不形成化学化合物才是正确的。若熔体中易挥发组元与某种新组元在固态时形成化学化合物, 则熔体中挥发组元

表 3

药皮中氟化钙的含量%	烟尘中 Fe_2O_3 绝对量g/kg
4	3.0
8	3.18
9	3.68
12	2.88
17	2.77

的蒸汽压会因新组元的加入而大大降低。药皮中 CaF_2 用能形成化学化合物的物质 NaF 与 MgF_2 代替, 但氟化物总量还是保持与原 CaF_2 在药皮中的量恒定不变, 药皮中其余组分含量不变。按照这一原则, 自制了几种焊条, 在相同的试验条件下测定发尘量, 分析尘中的可溶性氟量, 借以寻找降毒的办法。

药皮中 NaF 9%、 MgF_2 14% 左右时, 按化学计算, 它们的克分子比是 1:1, 应易生成难挥发不溶性的 NaMgF_3 化学化合物残留在熔渣中。后将此熔渣进行 X-射线衍射分析, 证明确有 NaMgF_3 化学化合物存在。衍射分析结果见表 4、图 4。

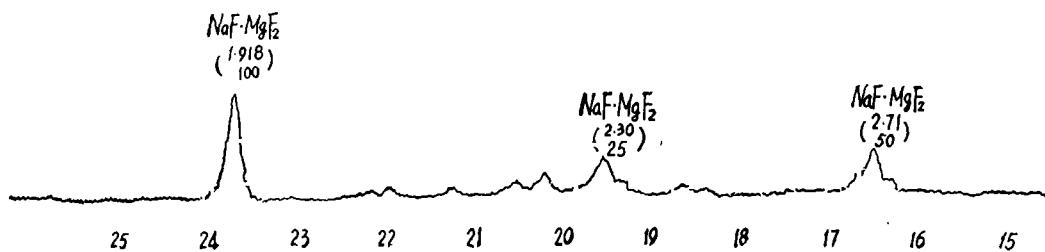


图 4 NaMgF_3 X-射线衍射分析图

如果焊条药皮物质仅由纯 NaF 和 MgF_2 组成, 而 NaF 与 MgF_2 之间数量的克分子比为 1:1 时, 焊接后不仅能在自然冷却的熔渣中生成 NaMgF_3 化学化合物, 而且当用干冰或水快速冷却熔滴时, 熔渣中的 NaF 与 MgF_2 也生成 NaMgF_3 化学化合物。将渣研细

后, 细粒度渣的颜色彼此也不一样。自然冷却的细粒度渣为浅灰色, 干冰快速冷却的细粒度渣为深灰色, 水中快速冷却的细粒度渣为浅绿色。以上事实说明两点: ① NaF 与 MgF_2 形成化学化合物, 不是靠低温状态近程有序排列而形成的, 它们在较高的温度下, 就已靠近程有序排列, 生成了 NaMgF_3 化学化合物; ② NaMgF_3 化学化合物随着生成条件不同。空间排列不一样, 化合物呈现出不同颜色。

根据康德瓦诺夫定律, 当 NaF 形成难挥发不溶性的化学化合物时, 它的蒸气压应降低, 尘中可溶性氟绝对量也应跟随减少。 NaF 与 MgF_2 之间数量的克分子比为 1:1 的药皮配方焊条, 发尘量低, 烟尘毒性小, 见图 5, 表 5。研

表 4 NaMgF_3 化学化合物 X-衍射分析

ASTM卡片		$\text{NaF} 9\% + \text{MgF}_2 14\%$ 熔渣样	
d (Å)	I	d (Å)	I
2.71	50	2.6984	中
2.30	25	2.292	弱
1.918	100	1.899	强

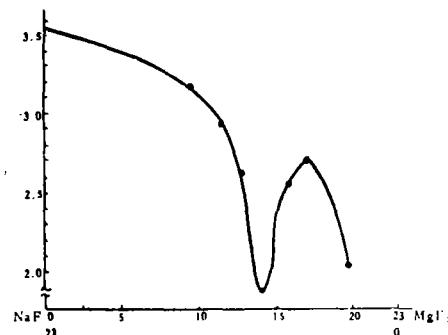


图 5 药皮中 NaF 、 MgF_2 量与尘中可溶性氟绝对量的关系

制低尘低毒焊条时,药皮配方中加镁粉或MgF₂能起到降尘、特别是能起到降毒的作用。

表 5

药皮中比例%		发尘量 g/kg	尘中可溶 性氟量 %	可溶性氟 绝对量 g/kg	备注
NaF	MgF ₂				
0	23	10.62	—	—	试验条件:
3.5	19.5	9.60	21.27	2.06	烘干温度
6	17	13.16	20.55	2.71	350℃
7.5	15.5	12.66	20.07	2.54	焊接电流
9	14	12.56	15.0	1.88	170A
10.5	12.5	12.76	20.55	2.61	电弧电压
11.5	11.5	14.95	19.62	2.93	21—22V
13.5	9.5	16.09	19.62	3.17	抽气速率
16	7	18.44	—	—	5m ³ /h
23	0	19.34	18.31	3.54	直流反接

2. 制造焊条时药皮物质之间的相互作用

碱性低氢型焊条药皮中含有大量的水玻璃、氟化钙及其它物质,当它们混合在一起,有水分存在,一定温度条件下,将会发生复杂的变化,产生一定量的可溶性氟化物。试验结果见表6。



$$\text{CaF}_2 \text{离子积: } SP = [\text{Ca}^{2+}][\text{F}^-]^2 = 4 \times 10^{-11}$$

表 6

取 样 条 件	可溶性氟 量 %	可溶性氟 绝对量 g/kg	备注
压制后的焊条室温放置一天后,取潮湿的药皮样碾碎后进行分析	0.021		
压制后的焊条室温放置七天后,取湿的药皮样碾碎后进行分析	0.016		
压制后的焊条,马上在低温150℃条件下迅速烘干后,取药皮样碾碎后进行分析	0.064		试验用的焊条为同一成分的碱性低氢型焊条
压制后的焊条室温放置一天后,350℃烘干,取药皮样碾碎后进行分析	0.085		
正常压制烘干的焊条、焊接时所收集到的烟尘样	11.69	1.28	
正常压制烘干的焊条焊接后,将渣碾碎进行分析	0.94	2.14	

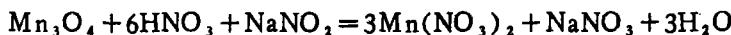
表6说明:①药皮中的物质相互之间发生作用,产生的可溶性氟量远远超过了CaF₂离子积所能生成的可溶性氟量。发生复杂变化时,温度起很大的作用;②焊条制造过程中产生的可溶性氟量,与焊条烧焊过程中产生的尘和渣中可溶性总氟量相比可忽略不计,因而不影响到焊条的卫生指标。

三、碱性焊条烟尘中锰存在的形式及烟尘形态

1. 锰在烟尘中存在的形式

锰在烟尘中存在的形式,国内外说法不一。究竟是以MnO、MnO₂、Mn₃O₄单一形

式存在，还是以混合物的形式存在，对此问题进行了研究，研究的方法是采用化学物相分析法。若锰在烟尘中以 Mn_3O_4 形式存在，当用硝酸处理烟尘时，因 Mn_3O_4 不溶于硝酸，溶液中不应该有锰离子存在。 Mn_3O_4 能溶解于有亚硝酸钠存在的硝酸中^[5]：



测定上述两种溶液中的锰含量时，分析结果恰好一致，说明了烟尘中的锰不是以 Mn_3O_4 的形式存在。后将烟尘进一步用化学物相法进行研究，结果是烟尘中的锰以 MnO 与 MnO_2 混合物的形式存在。两者之间存在量的比例关系，是随着药皮配方不同而变化的。分析结果见表 7。

锰在烟尘中存在的形式必须弄清，尘中锰量的计算必须正确、统一。原因是尘中锰量的多少是评定焊条卫生指标之一。根据上述烟尘中的锰，是以 MnO 和 MnO_2 的混合物形式存在，因而计算烟尘中的锰量时，以 $MnO\%$ 表示为好。若单独以 MnO 或 MnO_2 的形式表示锰量结果，是不符合烟尘中锰存在的真实情况的。

2. 碱性焊条烟尘形态

用电子显微镜观察的结果，胶体烟尘呈稳定的球状。烟尘形态见图 6。

四、碱性低尘低毒焊条的研制

上述碱性低氢型焊条以焊接冶金物理化学特性为依据，通过试验和分析拟定了以 CaO — SiO_2 — TiO_2 — CaF_2 为渣系的碱性低尘低毒焊条。

药皮中各主要成分的作用是： $CaCO_3$ 作为造气剂，加入量为 45% 左右。量太多渣稠，量少气保护性能差。 CaF_2 作为渣的稀释剂，考虑到渣的流动性、表面张力和焊条的发尘量及毒性，加入量为 8%。 SiO_2 加入量为 7%， TiO_2 加入量为 5%。

药皮中 CaF_2 量减少后，焊缝易产生气孔。消除的办法是在药皮中添加钛铁、硅钙合金、镁粉、铁粉等。经多次丁字接头抗气孔试验无气孔。

药皮中添加镁粉，焊接冶金过程中生成的 MgF_2 与易挥发的可溶 NaF (有毒) 形成 $NaMgF_3$ 化学化合物残留在渣中，起降毒的作用。渣的 X—射线衍射分析结果见图 7。

表 7

样 品	烟尘中总 锰量 测 定 值 %	以 MnO 形式存 在 的 锰量 %	以 MnO_2 形式存 在 的 锰量 %
1	6.70	2.87	3.85
2	7.10	2.84	4.26
3	14.34	7.34	7.00

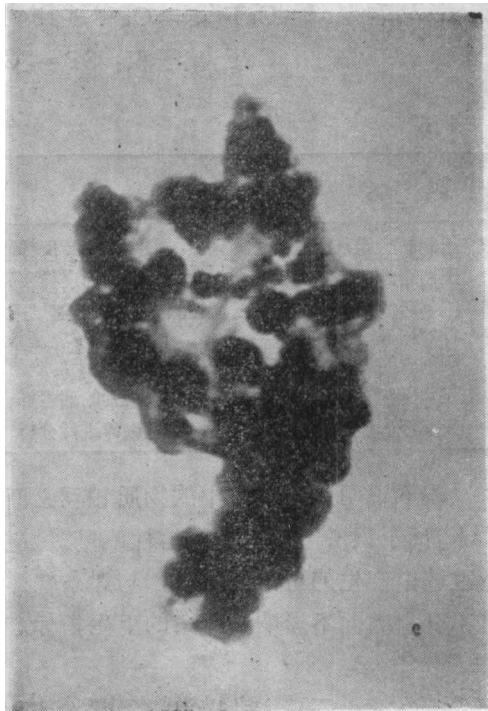
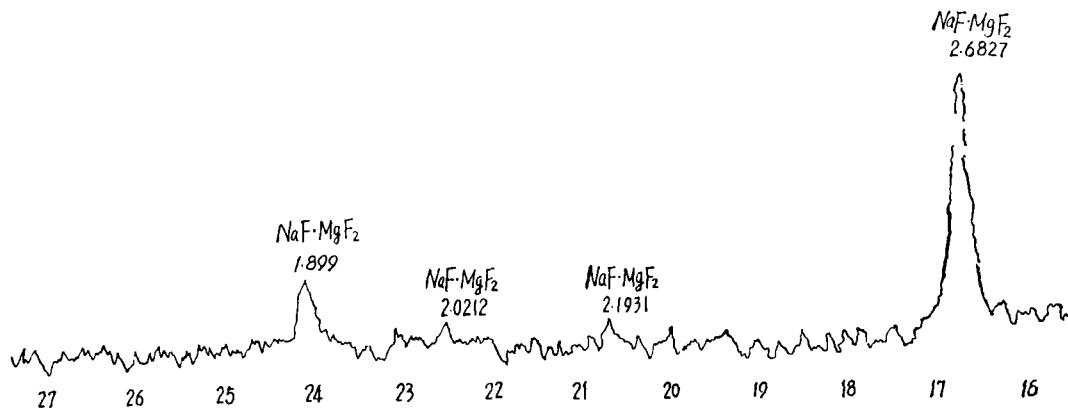


图 6 烟尘形态 $\times 17000$

图7 结507D熔渣中 NaMgF_3 X-射线衍射图

研制出的碱性低尘低毒焊条卫生指标、机械性能、化学成分、扩散氢含量分别见表8~11。

表8 卫生指标

焊条	每公斤焊条发尘量 g/kg	尘中可溶性氟量 %	可溶性氟绝对量 g/kg	测定时焊接极性
研制焊条	8.5	8.87	0.72	反接
甘工大、长虹焊条厂 J507D	10.7	7.2	0.77	反接
结507平均水平	13.5	10	1.35	反接

表9 焊缝金属机械性能

焊条	抗拉强度 kgf/mm ²	屈服强度 kgf/mm ²	延伸率 %	冲击值 (常温) kgf·m/cm ²	冲击值 (-40℃) kgf·m/cm ²	冷弯角 180°	备注
研制焊条	58	48.9	28.2	24.6	19.3	无裂	反接

表10 焊缝金属化学成分%

C	Si	Mn	P	S	备注
0.06	0.40	1.13	0.022	0.012	反接

表11 焊缝金属扩散氢含量

焊条	扩散氢 ml/100g	备注
研制焊条	2.25	反接

结 论

1. 碱性低氢型焊条发尘量随着药皮中 CaF_2 量的变化呈抛物线的关系, 药皮中 CaF_2 量为 9 % 时发尘量最大。

2. 碱性焊条药皮里的 CaF_2 量略低于 9 % 时, 满足了焊接过程熔池平衡时, 熔渣

所需要的CaF₂量。药皮中CaF₂量为4—8%，尘中可溶性氟的绝对量为0.7g/kg左右。

3. 研制碱性低尘低毒焊条，当药皮中CaF₂量为8%时，焊条的卫生指标都能达到先进水平，又容易满足工艺要求。

4. 焊接冶金过程中，MgF₂与NaF生成难挥发不溶性NaMgF₃化学化合物，抑制NaF挥发，有利于降毒。

5. 碱性焊条烟尘中的锰以MnO、MnO₂混合物的形式存在，相互间占尘中总锰量的百分比，随药皮配方不同而变化着。

6. 根据碱性焊条焊接冶金物理化学特性的研究，考虑到药皮中各种物质对焊条发尘致毒的影响，研制成功以CaO—SiO₂—TiO₂—CaF₂为渣系的卫生指标先进、机械性能符合国标、工艺性能良好的低尘低毒碱性焊条。

(1979年8月28日收到)

参 考 文 献

- (1) M.Kobaysh, S.Makl, Y.Hashimoto, T.Suga, IIW DOC—I—715—77.
- (2) 甘肃工业大学，长虹电焊条厂，碱性焊条发尘致毒影响因素的研究及低尘低毒碱性焊条的研制，1976年3月。
- (3) Fume Classification of Coated electrodes for manual welding, IIW DOC—I—E—242—77.
- (4) Norio Morita, Takashi Tanigaki, IIW DOC—I—818—77.
- (5) E.C.Pigott, Ferrous Analysis, 1954, p.256.

INVESTIGATION OF DECREASING THE FUME AND TOXICITY OF BASIC ELECTRODE

Yan Yunxiang, Yu Ertsing

(Harbin Research Institute of Welding)

Abstract

Based on the general principles of chemistry, physical-chemistry and crystallography, the welding metallurgical physical-chemical properties of low hydrogen basic electrodes are investigated in this paper, including such topics as the dehydrogenation by calcium fluoride, the balance amount of calcium fluoride in the slag, the influence of calcium fluoride content in electrode coating on fumes and toxicity, the suppression of the volatilization of NaF and hence the decrease in toxicity by the formation of the almost non-volatile and insoluble chemical compound NaF-MgF₂, etc. The soluble fluorides formed in small amounts by the interaction of coating materials in electrode making are also studied. The form of manganese existing in the fume is determined by analysis.

A new low fume and low toxicity CaO-SiO₂-TiO₂-CaF₂ type coated basic electrode with better welding characteristics is developed, complying with the hygiene and the mechanical property specifications of our national standards.