

Vergleichende Untersuchungen bezüglich der Charakterisierung der ultrafeinen Partikel in Schweißrauchen beim Schweißen und bei verwandten Verfahren

Kurzfassung des Abschlussberichtes

Spiegel-Ciobanu, V.E., Berufsgenossenschaft Metall Nord Süd, Hannover

Vorwort

Das Forschungsvorhaben "Vergleichende Untersuchungen bezüglich der Charakterisierung der ultrafeinen Partikel in Schweißrauchen beim Schweißen und bei verwandten Verfahren" wurde vom berufsgenossenschaftlichen Fachausschuss „Metall und Oberflächenbehandlung“ der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung (DGUV), Sachgebiet „Schadstoffe in der Schweißtechnik“ initiiert sowie von der Vereinigung der Metall- Berufsgenossenschaften (VMBG) finanziell unterstützt.

In der VMBG sind die folgenden Berufsgenossenschaften vertreten:

Berufsgenossenschaft Metall Nord Süd
Hütten- und Walzwerks-Berufsgenossenschaft
Maschinenbau- und Metall-Berufsgenossenschaft

Ein Lenkungsgremium, bestehend aus den Präventionsleitern der Metall-Berufsgenossenschaften, aus Vertretern der Sozialpartner, des berufsgenossenschaftlichen Fachausschusses „Metall und Oberflächenbehandlung“, der DGUV und aus weiteren Experten, hat das Vorhaben begleitet.

Das Forschungsprojekt wurde als Verbundprojekt zwischen den Instituten für Schweißtechnik und Fügetechnik der RWTH Aachen und dem Fraunhofer Institut für Toxikologie und Experimentelle Medizin (ITEM) Hannover durchgeführt.

Problemstellung

Angeregt durch die Diskussionen in den letzten Jahren bezüglich der Festlegung eines spezifischen Luftgrenzwertes für Schweißrauche und um in diesem Zusammenhang Erkenntnisse über Art, Menge und pathogene Wirkung von ultrafeinen Partikeln (UFP) in Schweißrauchen zu gewinnen, wurde im Fachausschuss „Metall und Oberflächenbehandlung“, Sachgebiet „Schadstoffe in der Schweißtechnik“ die Notwendigkeit gesehen, eine Charakterisierung dieser Schweißrauchfraktionen durchzuführen.

Es stellt sich insbesondere die Frage nach der Dosimetrie. Ist die Masse die richtige Messgröße oder sind Anzahl bzw. Oberfläche besser geeignet? Wie ist die Oberfläche zu charakterisieren? Welche Bedeutung muss der Löslichkeit der Partikel beigemessen werden? Diese Kenntnislücken machen eine quantitative, arbeitsmedizinisch relevante Beurteilung der UFP zum jetzigen Zeitpunkt sehr schwierig.

Es wurde angestrebt, eine Darstellung der möglichen Gefahrenpotenziale durch Schweiß-, Löt- und Schneidprozesse vorzunehmen und zu dokumentieren.

Forschungsziel war dementsprechend, die vergleichende Untersuchung von Schweißrauchen bei unterschiedlichen praxisrelevanten Verfahren mit unterschiedlichen Werkstoffen durchzuführen.

Das Gefährdungspotenzial des Schweißrauches ist generell bedingt durch die Schadstoffe in der Gas- und Partikelphase. Der Schweißrauch stellt dabei ein einzigartiges Gemisch dar.

Die Charakterisierung der ultrafeinen Partikel im Hinblick auf deren spezifische Kenngrößen, d.h. der potentiell toxikologisch relevanten physikalischen Eigenschaften der Schweißrauche, unter anderem der Diffusionsäquivalentdurchmesser der Agglomerate, Anzahl und geometrischer Durchmesser der Primärpartikel und deren „biologisch aktive“ Oberfläche, erfolgte neben der Bestimmung der Emissionsraten, der chemischen Zusammensetzungen, sowie der Erfassung der alveolengängigen und einatembaren Fraktionen (A- und E-Fraktion).

Relevant für die physikalische Charakterisierung der Schweißrauche sind die Parameter Masse, Oberfläche, Anzahl und Morphologie, die in dieser Untersuchung erforscht werden, um festzustellen, inwieweit grundsätzliche Unterschiede in der Partikelgrößenverteilung und Partikelmorphologie zwischen den verschiedenen schweißtechnischen Verfahren bestehen.

Aufgrund der in der Literatur beschriebenen synergistischen Effekte zwischen Gas- und Partikelphase reicht nach neueren Erkenntnissen zur Risikoabschätzung die rein massenbezogene chemische Charakterisierung der Expositionsatmosphäre nicht aus.

Durchführung

Folgende Verfahren wurden untersucht:
Lichtbogenhandschweißen mit umhüllten Stabelektroden,
Metall-Schutzgas-Schweißen (MSG):
 Metall-Aktivgas-Schweißen (MAG)
 Metall-Inertgas-Schweißen (MIG)
Wolfram-Inertgas-Schweißen (WIG)
Widerstandspunktschweißen (stichprobenartig)
Widerstandspunktschweißkleben (stichprobenartig)
Elektronenstrahlschweißen an Atmosphäre (NVEBW)
Laserstrahlschweißen
Laser-Hybrid-Schweißen
MIG-Löten
Weich- und Hartlöten
Thermische Schneidverfahren
 Brennschneiden
 Plasmaschneiden
 Laserstrahlschneiden

Als Werkstoffe dienten: unlegierte und niedriglegierte Zusatzwerkstoffe, hochlegierte Zusatzwerkstoffe, Kupferbasislegierungen, Aluminium und Aluminiumlegierungen. Als Schutzgase wurden vorwiegend Mischgase mit Kohlendioxid, Argon, Helium und Sauerstoff verwendet.

Zur Probennahme und zur Bestimmung der Emissionsraten und der chemischen Analyse wurden verschiedene Schweißrauchsammeleinrichtungen verwendet. Die nach DIN EN ISO 15011-1 vorgegebenen Fumeboxen wurden den zu untersuchenden Prozessen verfahrensgerecht angepasst.

Die Bestimmung der Massengrößenverteilung erfolgte mit einem Niederdruck-Berner-Impaktor. Diese Sammeleinrichtung erlaubt, die Partikel in 10 aerodynamisch unterschiedlichen Größenklassen auf Aluminiumfolien zu sammeln und anschließend gravimetrisch zu bestimmen. Der Größenbereich erstreckt sich von 0,03 bis 16 µm.

Sowohl für die Bestimmung der Anzahlgrößenverteilung als auch für die Messung der Gesamtanzahlkonzentration wird zunächst der Schweißrauch verdünnt, da die

Anzahlkonzentration des untersuchten Schweißrauchs sehr hoch ist. Dazu dient ein so genannter Rotationsverdünner, der gleichzeitig vor den Scanning Mobility Particle Sizer (SMPS) und vor den Kondensationskernzähler (CPC) vorgeschaltet wird.

Im SMPS werden definiert elektrisch aufgeladene Partikel im elektrischen Feld klassiert. Abhängig von der Stärke des elektrischen Feldes wird eine enge Größenfraktion des angesaugten Schweißrauchs ausgeblendet und den CPC zur Messung der Partikelanzahlkonzentrationen der ausgeblendeten Größenfraktion zugeführt. Der Messbereich des Verfahrens erstreckt sich je nach Einstellung von 0,01 bis 0,5 μm . Die Klassierung im elektrischen Feld erfolgt nach dem sog. Mobilitätsdurchmesser.

Die Agglomeratemissionsraten werden aus den ermittelten Anzahlkonzentrationen und den eingestellten Absaugvolumenstrom berechnet.

Die Sammlung der Agglomerate muss schonend erfolgen, damit die zum Teil sehr filigrane Struktur für die weiteren Untersuchungen im Transmissionselektronenmikroskop (TEM) erhalten bleibt. Aus diesem Grund wurde bereits vor einiger Zeit am ITEM ein Thermophoreseabscheider entwickelt, welcher dem zugrunde liegenden Depositionsmechanismus entsprechend strukturerhaltend und repräsentativ abscheidet. Die zu sammelnden Partikel werden im Präzipitator einem Temperaturgradienten derart ausgesetzt, dass die Oberfläche eines TEM-Netzes sich auf einem niedrigeren Temperaturniveau befindet als der über das Netz strömende Schweißrauch.

Zur Bestimmung der mittleren Primärpartikelanzahl werden mit dem Thermophoreseabscheider die Agglomerate abgeschieden und mit einem TEM elektronische Aufnahmen angefertigt. Die Bestimmung der Primärpartikelemissionsrate wird aus der ermittelten mittleren Primärpartikelanzahl pro Agglomerat und der Agglomeratemissionsrate bestimmt.

Die beschriebene Methodik wurde für alle genannten Verfahren angewendet.

Ergebnisse

Lichtbogenhandschweißen

Beim Lichtbogenhandschweißen mit umhüllten Stabelektroden wurden vier un- und niedriglegierte Elektroden sowie eine hochlegierte Stabelektrode eingesetzt. Die Schweißrauchemissionsraten lagen zwischen 3,9 mg/s, für eine rutilbasierte Umhüllung und 7,6 mg/s für eine basische Umhüllung.

Die chemische Zusammensetzung dieser Rauche entspricht der Zusammensetzung der Umhüllung und des Stabes: der Gehalt an Kalium ist bei den meisten un- und niedriglegierten Stabelektroden neben Eisen höher als der Natriumgehalt. Demgegenüber enthält der Schweißrauch der hochlegierten Stabelektroden höhere Anteile von Natrium, Calcium und Chrom-(VI)- Verbindungen.

Der mittlere aerodynamische Massenmediandurchmesser liegt bei diesen Versuchen ähnlich hoch und zwar bei 0,34 bis 0,45 μm . Der Anzahlmedian der Mobilitätsverteilung liegt zwischen 117 und 142 nm. Die Agglomeratemissionsrate der Schweißrauchpartikel liegt zwischen $3,57 \cdot 10^{11}$ für die basisch umhüllte hochlegierte Stabelektrode und $7,76 \cdot 10^{11}$ für die zelluloseumhüllte un- und niedriglegierte Elektrode.

Die höchste mittlere Primärpartikelanzahl pro Agglomerat (91) bei gleichzeitig einem sehr kleinen Medianwert der Primärpartikelgrößenverteilung (7 nm) resultiert im Rauch der rutilumhüllten un- und niedriglegierten Stabelektrode.

Der niedrigste Wert für die mittlere Primärpartikelanzahl pro Agglomerat (24) bei gleichzeitig dem höchsten Medianwert der Primärpartikelgrößenverteilung (15 nm) liegt für den entstehenden Rauch der basisch umhüllten un- und niedriglegierten Stabelektrode vor.

Die berechneten Primärpartikelemissionsraten(1/sec) liegen zwischen $1,2 \cdot 10^{13}$, für die basisch umhüllte und $5,9 \cdot 10^{13}$ für die zelluloseumhüllte Elektrode.

Metallaktivgasschweißen/ Auftragschweißen

Mit diesem Verfahren wurden un- und niedriglegierte Drähte und Fülldrähte, hochlegierte Drähte, sowie beschichtetes Probenmaterial untersucht. Es wurden verschiedene Schutzgase bei gleichen Verfahrens-/Werkstoffkombinationen eingesetzt, z.B. 100% CO₂, Ar/ CO₂-Gemische, um deren Einfluss auf die Emissionsrate und auf andere Charakteristiken der ultrafeinen Partikeln festzustellen.

So wurde u.a. bestätigt, dass die Anwendung eines Ar/CO₂-Gemisch anstelle von CO₂ als Schutzgas zu erheblich niedrigeren Schweißrauchemissionsraten führt.

Erwartungsgemäß treten die höchsten Emissionsraten von 30,4 mg/s beim Fülldrahtschweißen ohne Schutzgas mit einem selbstschützenden Metallpulverfülldraht auf. Auch das Fülldrahtschweißen mit 82% Ar und 18% CO₂ als Schutzgas erreicht Emissionsraten in Höhe von 24,8 mg/s. Die niedrigsten Emissionsraten von 2,5 mg/s wurden beim Schweißen mit Massivdraht unter Argon/CO₂-Gemisch, unabhängig von der Legierungsart niedrig- oder hochlegiert ermittelt.

Betrachtet man hier die Partikelgrößenverteilung, dann ist festzustellen, dass der aerodynamische Massenmediandurchmesser zwischen 0,13 und 0,45 µm liegt. Der Anzahlmedian der Mobilitätsverteilung liegt zwischen 120 und 156 nm.

Die Agglomeratemonitoringrate der Schweißrauchpartikel liegt zwischen $3,25 \cdot 10^{11}$ für das beschichtete Probenmaterial und $1,69 \cdot 10^{12}$ für das Fülldrahtschweißen mit selbstschützenden Metallpulverfülldraht.

Die mittlere Primärpartikelanzahl pro Agglomerat variiert je nach verwendetem Zusatzwerkstoff und Schutzgas zwischen 69 und 353. Die berechneten Primärpartikelemissionsraten (1/sec) liegen zwischen $3,8 \cdot 10^{13}$ für hochlegierten Fülldraht und $3,9 \cdot 10^{14}$ für unlegierten Metallpulverdraht.

Metallinertgasschweißen

Mit diesem Verfahren wurden verschiedene Aluminium und Aluminiumlegierungen sowie eine Nickelbasislegierung geschweißt. Als Schutzgase dienten Ar und Ar/He-Gemisch. Die Emissionsraten liegen für die Aluminiumwerkstoffe zwischen 3,03 und 31,96 mg/s.

Die niedrigsten Emissionsraten wurden bei Aluminium-Siliziumlegierungen sowie bei Reinaluminiumwerkstoffen gemessen. Die höchsten Werte wurden erwartungsgemäß bei Aluminium-Magnesiumlegierungen ermittelt.

Das Schweißen mit Ar/He- Gemisch als Schutzgas anstelle von Reinarargon führt bei Aluminium-Siliziumwerkstoffen zu niedrigeren Emissionsraten.

Der mittlere aerodynamische Massenmediandurchmesser MMAD liegt bei allen Versuchen etwa in gleicher Höhe zwischen 0,32 und 0,42µm, ähnlich wie beim Lichtbogenhandschweißen. Der Anzahlmedian der Mobilitätsverteilung liegt zwischen 60 für den Nickelbasiswerkstoff und 208 für den Aluminium-Magnesiumwerkstoff.

Die Agglomeratemonitoringrate (1/sec) ist bei allen Werkstoffen in der gleichen Größenordnung und variiert zwischen $2,24 \cdot 10^{11}$ für Aluminium-Silizium- und $5,24 \cdot 10^{11}$ für Aluminium-Magnesium-Werkstoffe.

Bezüglich der mittleren Primärpartikelanzahl pro Agglomerat sind große Unterschiede zwischen den verschiedenen Zusatzwerkstoffen bei den Versuchen festzustellen. Die Werte variieren zwischen 86 beim Schweißen mit Aluminium-Siliziumzusatzwerkstoff

unter Ar/He-Gemisch und 1535 für den gleichen Zusatzwerkstoff unter Argon als Schutzgas. Somit wird der Einfluss des Schutzgases auf die Primärpartikelanzahl pro Agglomerat, d.h. auf die Agglomeratbildung in diesem Fall eindeutig.

Für den verwendeten Nickelbasiszusatzwerkstoff wurde eine niedrige Primärpartikelanzahl pro Agglomerat (116) gemessen.

Dementsprechend sind auch die berechneten Primärpartikelemissionsraten (1/sec): die Werte liegen zwischen $2,4 \cdot 10^{13}$ für Aluminium-Siliziumwerkstoff unter Ar/He und $7,3 \cdot 10^{14}$ für Aluminium-Magnesiumwerkstoff unter Argon als Schutzgas. Für den Nickelbasiswerkstoff liegt die berechnete Primärpartikelemissionsrate in der gleichen Größenordnung wie bei Aluminium-Silizium und zwar bei $4,5 \cdot 10^{13}$.

Wolfram-Inertgasschweißen

Bei diesem Verfahren sind die Emissionsraten unabhängig von den gewählten Zusatzwerkstoffen so gering, dass sie 0,038 mg/s nicht überschreiten. Auch der Anzahlmedian der Mobilitätsverteilung liegt sehr niedrig mit Werten zwischen 23 und 63 nm. Die Agglomeratemissionsrate (1/sec) ist bei allen Werkstoffen in der gleichen Größenordnung und variiert zwischen $3,69 \cdot 10^{11}$ für hochlegierten Chrom-Nickel-Zusatzwerkstoff und $6,14 \cdot 10^{11}$ für Kupferzusatzwerkstoff. Die berechneten Primärpartikelemissionsraten (1/sec) liegen zwischen $6,2 \cdot 10^{12}$ und $5,0 \cdot 10^{13}$.

Laserstrahlschweißen

Die Massenemissionsraten liegen in der gleichen Größenordnung wie beim MIG-Schweißen, zwischen 2,6 mg/s für AlSi1MgMn und 8 mg/s für feuerverzinkten Stahl, obwohl hier kein Zusatzwerkstoff verwendet wurde. Die Zinkschicht, die als Shopprimer verwendet wurde, führt zu einer deutlichen Anreicherung der Emissionen.

Der mittlere aerodynamische Mediandurchmesser variiert zwischen 0,1 und 0,25 μm .

Der Anzahlmedian der Mobilitätsverteilung liegt in etwa gleicher Höhe bei 152 bis 181 nm für alle Versuche. Die Agglomeratemissionsrate (1/sec) variiert zwischen $5,9 \cdot 10^{11}$ für verzinkten Stahl und $2,1 \cdot 10^{12}$ für AlSi1MgMn. Die berechneten Primärpartikelemissionsraten (1/sec) liegen teilweise in der Größenordnung wie beim MIG-Schweißen, bei $3,5 \cdot 10^{14}$, und erreichen teilweise eine 10-er Potenz höher, d.h. $1,5 \cdot 10^{15}$.

Laser-MIG-Hybridschweißen

Hier sind die Massenemissionsraten erwartungsgemäß höher als beim Laserstrahlschweißen, da einerseits mit Zusatzwerkstoff gearbeitet wird, andererseits ist mit einer kombinierten Belastung durch die zwei Verfahren zu rechnen. Aus diesem Grund treten beim verzinkten Stahl Werte bis zu 18,5 mg/s auf. Demgegenüber wurden bei AlMg- bzw. bei AlSi1-Legierungen viel niedrigere Emissionswerte von bis zu 4,3 mg/s gemessen.

Der mittlere aerodynamische Mediandurchmesser ist bei allen Versuchen gleich hoch und liegt bei etwa 0,4 μm .

Der Anzahlmedian der Mobilitätsverteilung liegt bei 97 nm als niedrigster Wert für AlSi – Werkstoffe und erreicht 184 nm für den verzinkten Stahl. Die Agglomeratemissionsrate (1/sec) ist etwa gleich hoch mit $6,8 \cdot 10^{11}$ bis $1 \cdot 10^{12}$. Die berechneten Primärpartikelemissionsraten (1/sec) liegen in der Größenordnung wie beim MIG-Schweißen und Laserstrahlschweißen, zwischen $1,6 \cdot 10^{14}$ für verzinkten Stahl und $2,8 \cdot 10^{15}$ für niedriglegierten Stahl.

Widerstandspunktschweißen/Schweißkleben

Die Massenemissionsraten sind bei allen 6 Versuchen sehr gering und liegen weit unter 1 mg/s, max. bei 0,05 mg/s. Auch hier sind die Emissionswerte erwartungsgemäß höher bei organisch beschichteten Blechen als bei den verzinkten und diese höher als bei den unverzinkten Blechen. Generell sind die Emissionsraten beim Schweißen höher als beim Kleben.

Auch die Agglomeratemissionsraten (1/sec) sind bei diesem Verfahren entsprechend niedrig mit Werten zwischen $4,5 \cdot 10^9$ für unlegiertes Blech und $2,1 \cdot 10^{11}$ für das organisch beschichtete Blech. Die berechneten Primärpartikelemissionsraten (1/sec) liegen ähnlich hoch wie beim WIG-Schweißen, zwischen $1,7 \cdot 10^{11}$ und $3,9 \cdot 10^{13}$ für organisch beschichtete Werkstoffen.

Thermisches Schneiden auf Wasserbad oder Unterflurabsaugung

Sowohl beim Plasmaschneiden von Edelstahl als auch beim Brennschneiden von Baustahl sind – bedingt durch die Anwendung eines Wasserbades unter dem Werkstück und einer Absaugung über dem Werkstück - die gemessenen Massenemissionswerte sehr niedrig und liegen bei max. 0,66 mg/s. Der mittlere aerodynamische Mediandurchmesser ist beim Plasmaschneiden von Edelstahl und beim Laserstrahlschneiden von Baustahl niedriger ($0,12 \mu\text{m}$), als beim Brennschneiden von Baustahl und beim Laserstrahlschneiden von Edelstahl ($0,35 \mu\text{m}$). Auch die Agglomeratemissionsraten (1/sec) fallen entsprechend den angewendeten Schutzmaßnahmen niedriger als bei den gleichen Verfahren ohne Schutzmaßnahmen aus; mit $9 \cdot 10^{10}$ für Laserstrahlschneiden von Edelstahl und liegen bei max. $1 \cdot 10^{12}$ für Plasmaschneiden von Edelstahl. Die berechneten Primärpartikelemissionsraten (1/sec) sind ähnlich hoch wie beim MIG-Löten und variieren zwischen $1,8 \cdot 10^{13}$ und $1,8 \cdot 10^{14}$.

Löten

Die Massenemissionsraten liegen beim Hartlöten niedriger als beim Weichlöten und erreichen max. 1mg/s. Die verwendeten Lote auf Zinn und Silberbasis enthalten bei der Verwendung Hartlöten zusätzlich jeweils über 20% Kupfer und Zink. Bei den geringen Rauchmengen von 0,5 mg/s sind die vorher genannten Stoffe kaum nachweisbar. Der mittlere aerodynamische Mediandurchmesser liegt etwas niedriger beim Hartlöten ($0,34\mu\text{m}$) und bei $0,56\mu\text{m}$ beim Weichlöten. Die Mobilitätsverteilung ergibt Medianwerte zwischen 39 und 65 nm.

Die Agglomeratemissionsrate (1/sec) zeigt Unterschiede zwischen Hartlöten mit Werten von $8,5 \cdot 10^{11}$ bis $9,1 \cdot 10^{11}$ und Weichlöten mit höheren Werten im Bereich von $3,2 \cdot 10^{12}$ bis $4,3 \cdot 10^{12}$. Die berechneten Primärpartikelemissionsraten (1/sec) liegen in etwa bei $1 \cdot 10^{13}$.

Metall-Inertgaslöten

Es wurden 3 unterschiedliche Zusatzwerkstoffe auf Kupferbasis gewählt und diese jeweils mit zwei verschiedenen Schutzgasen geschweißt: Ar/CO₂ und Ar/O₂-Gemisch.

Der verwendete Grundwerkstoff war in allen 6 Versuchen verzinkt.

Die dabei entstandenen Emissionsraten sind höher als beim Weich- und Hartlöten. Sie liegen zwischen 1,9 mg/s beim Löten mit CuSi3 und 4,9 mg/s beim Löten mit CuAl8, beide Versuche unter Ar/O₂-Gemisch. Die chemische Zusammensetzung der Schweißrauche für alle 6 Versuche stellt zwei Komponenten in den Vordergrund: Kupfer aus dem Zusatzwerkstoff und Zink aus der Grundwerkstoffbeschichtung.

Der mittlere aerodynamische Mediandurchmesser variiert zwischen 0,17 und 0,33 μm . Die Mobilitätsverteilung ergibt ähnlich hohe Medianwerte: 129 bis 164 nm.

Die Agglomeratemissionsrate (1/sec) zeigt geringe Schwankungen von $2,91 \cdot 10^{11}$ für CuSi3 unter Ar/CO₂-Gemisch, bis $4,31 \cdot 10^{11}$ für AlBz5Ni2 unter Ar/O₂-Gemisch.

Die niedrigste mittlere Primärpartikelanzahl pro Agglomerat von 149 wird beim Löten mit dem Zusatzwerkstoff CuAl8 unter Ar/O₂, die höchste Anzahl von 735 wird unter Verwendung von Ar/CO₂ mit gleichem Zusatz erreicht. Es scheint, dass die Schutzgasart Einfluss auf das Agglomerationsverhalten der Partikel hat. Eine Empfehlung für eine gezielte Strategie kann zurzeit nicht ausgesprochen werden, da weitere Untersuchungen diesbezüglich notwendig sind.

Bezüglich der berechneten Primärpartikel Emissionsrate ist die Schwankung zwischen den 6 Versuchen deutlich und variiert zwischen $5,2 \cdot 10^{13}$ für CuSi3 Werkstoffe und $2,4 \cdot 10^{14}$ für CuAl8 Werkstoffe.

Elektronenstrahlschweißen unter Atmosphäre

Die Massenemissionsraten liegen hier meistens sehr hoch bei etwa 22 bis 32 mg/s. Der mittlere aerodynamische Mediandurchmesser variiert zwischen 0,17 und 0,28 µm. Die Mobilitätsverteilung ergibt ähnlich hohe Medianwerte: 124 bis 237 nm. Die Agglomeratemissionsrate (1/sec) zeigt fast keine Schwankungen mit $2,65 \cdot 10^{12}$ bis $3,65 \cdot 10^{12}$. Die niedrigste mittlere Primärpartikelanzahl pro Agglomerat von 43 wird beim verzinkten Grundwerkstoff ermittelt. Der Magnesiumgrundwerkstoff weist neben der höchsten Massenemissionsrate auch die höchste mittlere Primärpartikelanzahl pro Agglomerat von 704 auf. Die berechnete Primärpartikelemissionsrate (1/sec) variiert zwischen $1,6 \cdot 10^{14}$ für den verzinkten Grundwerkstoff und $1,9 \cdot 10^{15}$ für den Magnesiumgrundwerkstoff.

Zusammenfassung

Massenemission und chemische Zusammensetzung

Bei den Schweißverfahren, bei denen kein Schweißzusatzwerkstoff verwendet worden ist, stellt der Grundwerkstoff bei den Emissionen den Haupteinflussfaktor dar.

Bei den Verfahren mit Schweißzusatzwerkstoff bilden sich die Schweißzusatzwerkstoffe in der chemischen Zusammensetzung der Schweißrauche ab. Die Grundwerkstoffe zeigen hingegen einen geringen Einfluss auf die Emissionsrate und die chemische Zusammensetzung.

Ebenfalls ist eine Abhängigkeit von den gewählten Schweißparametern zu erkennen: Abhängig von einer steigenden Abschmelzleistung steigt auch die Emissionsrate, ebenso zeigte sich in diesen Versuchen, dass bei höherer Schweißgeschwindigkeit auch die Emissionen ansteigen. Daraus kann auf eine Abhängigkeit der Emissionen von dem erzeugten Schmelzbadvolumen geschlossen werden.

Darüber hinaus ist ein deutlicher Schutzgaseinfluss zu erkennen.

Größenverteilung, Primärpartikelemissionsrate und spezifische Oberfläche

Die Koagulation ist einer der wichtigsten Mechanismen, der die Größenverteilung von Aerosolen beeinflusst. Sie führt in der Regel zur Bildung größerer Einheiten und damit zu einer Verschiebung der Größenverteilung.

Die Verschiebung des mittleren Partikeldurchmessers und die Änderung der Anzahlkonzentration selbst bei relativ kurzen Alterungszeiten können sehr ausgeprägt sein. Die in den Versuchen gefundenen Größenverteilungen werden bezüglich Masse und Agglomeratanzahl im Wesentlichen durch die Alterungsdauer der gemessenen Stäube bestimmt und hängen nur in zweiter Ordnung von den Ausgangsparametern ab.

Mit steigender Massenemission (mg/s) steigt auch die Primärpartikelemissionsrate. Diese Korrelation ist mit einem Korrelationskoeffizienten (r) von +0,41 belegt und ist hier ein

Hinweis darauf, dass mit steigender Massenkonzentration, z.B. am Arbeitsplatz, auch generell mit einer steigenden Belastung bezüglich der Primärpartikelkonzentration zu rechnen ist.

Zur Beantwortung der Frage nach dem Zusammenhang zwischen Gesamtpartikeloberfläche und Masse ist daher der Umweg über die Primärpartikelemissionsrate und den Primärpartikeldurchmesser notwendig. Aufgrund der starken Streuung der Werte sind tragfähige Aussagen nur mittels statistischer Methoden zu erhalten.

Statistische Auswertungen zeigen, dass ein Großteil der untersuchten Verfahren, die eher zu den konventionellen Verfahren zu zählen sind, relativ dicht um eine Gerade mit der Steigung $2,3 \cdot 10^{13}$ P_p /mg gruppiert sind. Nur die drei folgenden Verfahren unterscheiden sich deutlich von den übrigen. Das Elektronenstrahlschweißen liegt mit $4 \cdot 10^{13}$ P_p /mg noch relativ nah an der oben erwähnten Geraden. Das Widerstandspunktschweißen/-schweißkleben liegt mit $4 \cdot 10^{11}$ P_p /mg ca. 2 Größenordnungen darunter. Dies liegt wahrscheinlich im Wesentlichen daran, dass bei diesem Schweißverfahren neben den typischen Agglomeraten aus den verdampften Metallen und Metalloxiden auch andere Materialien freigesetzt werden, die eher kompakte Partikel bilden und damit deutlich weniger zu den kleinen Primärpartikeln beitragen. Die Laser-Schweißverfahren wiederum liegen mit $1 \cdot 10^{14}$ P_p /mg um eine knappe Größenordnung über der Geraden.

Die Informationen aus den Primärpartikelemissionsraten und den Massenemissionsraten können zur Abschätzung einer spezifischen Oberfläche der Schweißstäube genutzt werden. Der Mittelwert der spezifischen Oberfläche für alle Verfahren beträgt $307 \text{ m}^2/\text{g}$. Dies entspricht der spezifischen Oberfläche eines Rostpartikels (Dichte 5 g/cm^3) mit einem geometrischen Durchmesser von 7 nm oder einer Kugel der Dichte 2 g/cm^3 mit einem Durchmesser von 18 nm und liegt damit in einem Bereich, der auch bei den Primärpartikeln des Schweißrauches zu erwarten ist.

Primärpartikel- und Oberflächenemissionsrate sind prinzipiell zur Massenemissionsrate korreliert (mittlere Primärpartikelemissionsrate ca. $5 \cdot 10^{13}$ /mg). Diese Korrelation ist für einige Schweißverfahren jedoch nur mit großer Abweichung gegeben. Erwartungsgemäß fallen Schweißverfahren, bei denen neben Metall und Metalloxydverbindungen andere leichtflüchtige Substanzen freigesetzt werden können, deutlich aus diesem Zusammenhang heraus (z.B. Widerstandschweißen).

Aus den vorliegenden Daten lässt sich ebenfalls eine Oberflächenemissionsrate abschätzen. Aus dem Verhältnis dieser Oberflächenemissionsrate und der Massenemissionsrate lässt sich wiederum die spezifische Oberfläche der Schweißrauche ableiten. Als mittlere spezifische Oberfläche für alle untersuchten Verfahren wurde $307 \text{ m}^2/\text{g}$ bestimmt. Dieser Wert entspricht in seiner Größenordnung der aus den gemessenen Primärpartikeldurchmessern zu erwartenden spezifischen Oberfläche.

Zwischen den verschiedenen Schweißverfahren wurden jedoch auch durchaus deutliche Unterschiede in der spezifischen Oberfläche der freigesetzten Schweißrauche festgestellt. Für konventionelle Schweißverfahren ergibt sich aus der Steigung der Geraden ein mittlerer Wert von $58 \text{ m}^2/\text{g}$. Die Laserschweißverfahren weichen davon mit 250 und $460 \text{ m}^2/\text{g}$ (Laserhybridschweißen) nach oben ab. Zwischen diesen Verfahren findet sich das Elektronenstrahlschweißen mit $270 \text{ m}^2/\text{g}$. Aus den bereits erwähnten Gründen weicht das Widerstandspunktschweißen mit $0,4 \text{ m}^2/\text{g}$ deutlich nach unten ab.

Die Ergebnisse zeigen, dass die benutzten Verfahren geeignet sind, die spezifische Oberfläche von Schweißrauchen in-situ zu bestimmen. Aufgrund der Vielzahl der untersuchten Schweißverfahren und der großen Anzahl der pro Probe benötigten TEM-Aufnahmen waren im Rahmen dieses Projekt Mehrfachbestimmungen zur weiteren Absicherung der Daten jedoch nicht möglich. Daher werden zusätzliche Versuche, welche sich auf die stichpunktartige Bestimmung der Primärpartikel- und Massenemissionsrate

beschränken und Mehrfachuntersuchungen vorsehen, als sinnvoll erachtet. Parallel zu diesen Versuchen sollten Messungen mit inzwischen kommerziell erhältlichen Geräten zur Aerosoloberflächenmessung eingesetzt werden. Bei Übereinstimmung der Ergebnisse können die bereits vorliegenden und zukünftigen Messungen dazu genutzt werden die Datenbasis bezüglich der spezifischen Oberfläche von Schweißrauch einfach zu erweitern.

Schlussfolgerung

Die Charakterisierung der ultrafeinen Partikel und die Ermittlung der wichtigsten massenbezogenen Eigenschaften wie Massenemissionsraten, Partikelgrößenverteilung anhand der geometrischen Durchmesser wurden bei 11 Gruppen von Verfahren durchgeführt. Bei jeder diesen Verfahrensgruppen wurden je Verfahren verschiedene Zusatzwerkstoffe/Grundwerkstoffe verwendet.

Insgesamt wurden etwa 95 Proben als Mittelwerte aus insgesamt etwa 350 Proben ausgewertet.

Massenemissionsraten

Beim Vergleich aller Verfahrens-/Werkstoffkombinationen untereinander ist folgendes feststellbar:

- die höchsten Massenemissionsraten entstehen beim **MIG-Schweißen von AlMg-Legierungen** (31,96mg/s), beim **Elektronenstrahlschweißen unter Atmosphäre** (31,7 mg/s) sowie beim **MAG-Schweißen mit Fülldraht ohne Schutzgas, mit selbstschützendem Fülldraht** (30,4mg/s).
- **Diese 3 Verfahrens-/Werkstoffkombinationen mit Emissionsraten über 25 mg/s führen zu einer sehr hohen Gefährdung, da eine Vielfache Überschreitung der festgelegten Luftgrenzwerte zu erwarten ist.**
- Auch die Verfahrens-/Werkstoffkombinationen **MAG-Schweißen mit Fülldraht** unter 82% Ar und 18% CO₂ mit einer Emissionsrate von 24,8 mg/s, **MIG-Schweißen von AlMg3-Legierungen** unter Ar mit Emissionsraten von etwa 24 mg/s gehören zur Gruppe der schadstoffreichen Verfahren. **Die Anwendung dieser Verfahrens-/Werkstoffkombinationen ist mit einer hohen Gefährdung verbunden, da auch hier deutliche Überschreitungen der Grenzwerte auftreten können so lange keine entsprechenden Lüftungstechnischen Maßnahmen am Arbeitsplatz umgesetzt werden.**
- **MIG-Schweißen von Nickel** mit Emissionsraten von 1,45 mg/s und **Laser-Hybridschweißen mit AISi-Legierungen** mit Emissionsraten von 1,2 mg/s **sind mit einer mittleren Gefährdung verbunden**, d.h. die zu erwartenden Konzentrationen am Arbeitsplatz im Atembereich des Schweißers liegen im Bereich der Grenzwerte oder knapp unterhalb.
- Aus der gesamten Palette der untersuchten Verfahren sind als **schadstoffarme Verfahren im Hinblick auf die Massenemissionsraten**, folgende Verfahren bestätigt: **WIG-Schweißen** für alle eingesetzten Werkstoffen mit Emissionsraten von max.0,038 mg/s, **Löten** (Weich und Hartlöten) mit Emissionsraten von max. 1mg/s, **Widerstandspunktschweißen/Schweißkleben** mit Emissionsraten von max. 0,050mg/s sowie **thermisches Schneiden auf Wasserbad** oder mit sehr wirksamen Absaugung, mit Emissionsraten von max. 0,66 mg/s.

Mittlere Primärpartikelanzahl pro Agglomerat

Die mittlere Primärpartikelanzahl pro Agglomerat dient zusammen mit der Agglomerationsrate der Bestimmung der Primärpartikelemissionsrate.

Auch hier gilt, dass die Zusammensetzung von der Alterung der gesammelten Agglomerate

abhängig ist.

Je Schweißverfahren wurden im Mittel 60 TEM-Aufnahmen ausgewertet und je nach Agglomeratgröße (i.d.R über 300 Partikel/Agglomerat) waren mehrere Aufnahmen pro Agglomerat notwendig.

Eine sehr hohe mittlere Primärpartikelanzahl pro Agglomerat (etwa 2600) wurde sowohl beim Laserschweißen ohne Zusatzwerkstoff als auch beim Laser –Hybridschweißen gemessen. Diese hohe Agglomerationsrate ist nicht bei allen durchgeführten Versuchen bei den v.g. Verfahren zu finden. Das Gegenteil ist der Fall und zwar mittlere Primärpartikelanzahl pro Agglomerat zwischen 200 und 510 konnten beim Laser-Hybridschweißen mit AISi12 sowie beim verzinkten Grundwerkstoff ermittelt werden.

Einige Untersuchungen mit MIG-Schweißen weisen im Schweißrauch Werte über 1000 bezüglich der mittleren Primärpartikelanzahl pro Agglomerat. Generell liegen die meisten Werte zwischen 500 und 750.

Agglomeratemissionsraten und Primärpartikelemissionsraten

Stellt man im Vergleich alle untersuchten Verfahren bezüglich der **Agglomeratemissionsraten** so ist festzustellen, dass bei den meisten Versuchen die ermittelten Werte ähnliche Tendenzen zeigen und die Größenordnung 10^{12} meistens nicht überschreiten. Auf Gruppenbasis ist die Agglomeratemissionsrate höher bei Elektronenstrahlschweißen unter Atmosphäre und beim MAG-Schweißen und viel niedriger beim MIG- und WIG-Schweißen. Die **Primärpartikelemissionsraten** variieren sehr stark sowohl innerhalb als auch zwischen den Verfahrensgruppen. Niedrigere Werte wurden für Löten und WIG-Schweißen berechnet, relativ hohe Werte wurden für MAG-, MIG-, Laser – MIG-Hybridschweißen und Elektronenstrahlschweißen berechnet.

Fazit

Die Primärpartikelemissionsraten unterliegen im Gegensatz zu den anderen Charakteristiken (Massengrößenverteilung, Agglomeratanzahlemissionsraten, mittlere Primärpartikelanzahl pro Agglomerat) keiner Änderung durch Alterung und sind damit z.B. am Arbeitsplatz übertragbar.

Die Primärpartikelgrößenverteilung aus der die Primärpartikelmediandurchmesser bestimmt werden, wird durch die Koagulation beeinflusst. Bei gegebener Volumenkonzentration nimmt die Anzahlkonzentration mit der Zeit ab, entsprechend nimmt der mittlere Partikeldurchmesser zu.

Für die Probenahme von Schweißrauchen bedeutet dieses, dass für vergleichende Messungen identische Probenahmezeitpunkte und –orte einzuhalten sind.

Auch der Anzahlmedian der Mobilitätsverteilung (nm) hängt sehr stark von der Zeit ab und steigt mit zunehmender Zeit.

Dieses zeigt, dass die Verschiebung des mittleren Partikeldurchmessers und die Änderung der Anzahlkonzentration selbst bei relativ kurzen Alterungszeiten sehr ausgeprägt sein können.

Die in den Versuchen gefundenen Größenverteilungen werden bezüglich Masse und Agglomeratanzahl im Wesentlichen durch die Alterungsdauer der gemessenen Rauche bestimmt und hängen nur in zweiter Ordnung von den Ausgangsparametern ab.

Für die meisten untersuchten Verfahren liegen die entstehenden Massenemissionsraten über 2mg/s und erreichen sogar 32mg/s. Somit sind diese Verfahren schadstoffreich und deren Anwendung am Arbeitsplatz soll nur unter

Verwendung von geeigneten Lüftungstechnischen Maßnahmen erfolgen, sodass eine Überschreitung der gegenwärtigen Grenzwerten im Atembereich des Schweißpersonals nicht auftreten und eine Gefährdung durch Schweißrauchexposition ausgeschlossen werden kann.

Literaturquelle:

**Pohlmann, G. (ITEM) ; Koch, W. (ITEM) ; Holzinger, K. (ISF) ; Dilthey, U. (ISF) :
Vergleichende Untersuchungen bezüglich der Charakterisierung der ultrafeinen
Partikel in Schweißrauch beim Schweißen und bei verwandten Verfahren,
Abschlussbericht 2008, Hrsg. Vereinigung der Metall Berufsgenossenschaften**