

УДК 544.772:544.47:543.24

Т. Л. Ракитская¹, А. С. Труба^{1,2}, 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. 2. ИК-СПЕКТРАЛЬНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ

С помощью ИК-спектральных исследований подтверждена полифазность образцов ТССА-АНО-4 и ТССА-ЦЛ-11 – обнаружены полосы поглощения оксидов железа, хрома, а также кальцита. Полосы поглощения с максимумами при 1748 и 1381 см⁻¹ характеризуют валентные колебания карбонато-карбоксилатных групп, появление которых обусловлено реакцией окисления СО, образующегося при сжигании электродов, кислородом воздуха на поверхности оксидов.

Ключевые слова: твердая составляющая сварочного аэрозоля, ИК-спектры, оксиды металлов.

Анализ литературных данных по физико-химическим свойствам твердой составляющей сварочного аэрозоля (ТССА) [1-9] показал, что основное внимание исследователей сосредоточено на установлении его химического и фазового состава, зависящего, как правило, от условий сварки и материалов.

Полифазовый состав ТССА можно подтвердить не только методом рентгенофазового анализа, но и методом ИК-спектроскопии, который, к сожалению, для характеристики сварочного аэрозоля применяется эпизодически и без детального анализа спектров [8-9].

Цель работы – сопоставить ИК-спектры твердой составляющей сварочного аэрозоля, получаемого при сварке отечественными электродами АНО-4 и ЦЛ-11, отличающихся химическим составом.

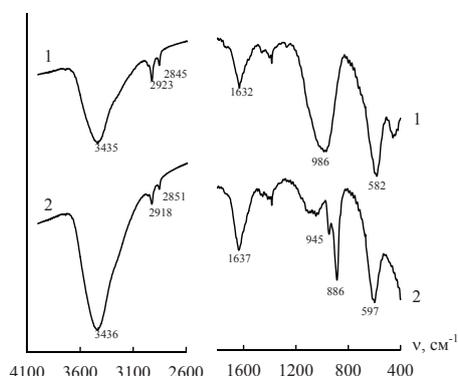
Методика эксперимента

Химический состав электродов АНО-4 и ЦЛ-11, а также методика получения ТССА-АНО-4 и ТССА-ЦЛ-11 подробно описаны в работе [7].

ИК спектры образцов регистрировали с помощью спектрофотометра Perkin Elmer Spectrum BX FT-IR System (300-4000 см⁻¹) с использованием сильной аподизации Нбира-Нортон и спектральной разделительной возможностью 4 см⁻¹. Спектры полученных образцов снимали в прессованных таблетках с КВг.

Результаты и их обсуждение

Полифазовый состав аэрозолей ТССА-АНО-4 и ТССА-ЦЛ-11 подтверждается данными ИК-спектроскопии. На рисунке представлены участки ИК-спектров



образцов ТССА-АНО-4 (1) и ТССА-ЦЛ-11 (2), для которых отмечены наибольшие отличия. С учетом фазового состава ТССА-АНО-4 и ТССА-ЦЛ-11 [7], при идентификации их спектров во внимание принимаются данные о частотах валентных колебаний связей М-ОН и М-О (М – металл) в индивидуальных оксидах и других соединениях (табл. 1) [10-14].

Рис. ИК-спектры ТССА-АНО-4 (1) и ТССА-ЦЛ-11 (2)

Таблица 1

Волновые числа максимумов поглощения некоторых оксидов, их смесей и шпинелей

Образец	ν, см ⁻¹	
	связей М-О	связей М-ОН
Fe ₃ O ₄ (магнетит)	440; 480пл.; 580 [10]	
γ-Fe ₂ O ₃	418; 560-585; 631; 691 [10]	
α-Fe ₂ O ₃ , 800 °С (гематит)	<400; 475; 525; 610пл. [10]	1390 [10]
β-Fe ₂ O ₃ , 500 °С	445; 540; 600пл. [10]	
β-FeO(ОН), 100°С (гетит)	420, 560, 658пл [10]	
α-Fe ₂ O ₃ , 300 °С (гематит)	300; 380; 435; 525; 635 пл. [14]	
α- Fe ₂ O ₃ , 400 °С (гематит)	298; 330пл.; 390; 437; 460пл.; 524; 540пл.; 646 [14]	
α- Fe ₂ O ₃ , 700°С	230; 300; 393; 440; 478пл.; 524; 580; 630пл. [14]	
Fe ₂ O ₃ (протогематит) (суспензия в вазелиновом масле)	235; 300; 330пл.; 380; 440 и 470ду- плет; 530 и 580; 620пл [14]	
α-Fe ₂ O ₃ (+ ZnO + Mn ₂ O ₃)	409; 432; 446; 461; 470; 526; 600 пл [14]	1098 [10] – Fe-ОН
α-Fe ₂ O ₃ (+ Cr ₂ O ₃)	-	1093 [13] – Fe-ОН
α-Fe ₂ O ₃	-	1045 [10] – Fe-ОН
Шпинель Zn _{0,5} Mn _{0,5} Fe ₂ O ₄	430; 461; 559 [10]	1040; 1080; 1122; 1161; 1201 [10] – Fe-ОН
α-Fe ₂ O ₃	434; 608; 670 [11]	
MnO, Mn ₂ O ₃	<400; 550-565; 648-651 [10]	946 [10] – Mn-ОН
MnO ₂	940; 980; 995; 1040; 1065; 1070; 1090; 1120 [12]	
Cr ₂ O ₃	785; 820; 855; 890; 935; 980; 945; 995; 970; 1015 [12]	
Cr ₂ O ₃	459; 677; 658 [11]	

Таблица 2

Волновые числа максимумов поглощения в ИК-спектрах ТССА

v, см ⁻¹		Отнесение полос
АНО-4	ЦЛ-11	
3435(v _{сим})	3436(v _{сим})	Валентные симметричные колебания ОН-группы в ассоциированных молекулах воды
1658 пл; 1632(δ _{H₂O}); 1616 пл; 1600 пл	1658 пл; 1637сп (δ _{H₂O}); 1597 пл; 1593 пл; 1577 пл	Деформационные колебания воды
2923(v _{ас})	2918(v _{ас})	Ассиметричные колебания СН ₂ -группы во фрагментах R-CH ₂ -R
2845(v _{сим})	2851(v _{сим})	Симметрические колебания СН ₂ -группы во фрагментах R-CH ₂ -R
1748(v _{ас}); 1381(v _{сим});	1742(v _{ас}); 1381(v _{сим})	Валентные колебания карбонато-карбоксилатных групп (COO ⁻)
1460	1471; 1451;	Колебания С=C-группы в ароматическом кольце
1269; 1043; 1023;	1046; 1026	Валентные колебания Fe-OH в шпинелях
1401; 718	1412; 718	Валентные колебания карбонатной группы в кальците (CaCO ₃)
1004; 986; 965; 948; 458	945; 886 (к.ч. = 5)	Валентные колебания Cr-O в координационно-ненасыщенном (высокочастотные) и координационно-насыщенном хроме (низкочастотные) (к.ч.= 5)
819; 800; 780; 699	794; 774	Деформационные колебания Fe-OH
758; 738; 618 пл; 598 пл	758; 735; 615 пл; 597; 559 пл; 539	Область колебаний связи Fe-O в оксидах
582; 517; 497; 458; 436	470; 450; 430	Fe ₃ O ₄
419	411	γ-Fe ₂ O ₃

В табл. 2 обобщены результаты идентификации ИК-спектров образцов ТССА-АНО-4 и ТССА-ЦЛ-11, на основании анализа которых можно сделать такие выводы.

1) Методом ИК-спектроскопии подтверждается полифазовый состав сварочного аэрозоля – наличие оксидов железа, хрома, а также кальцита – CaCO₃ (v, см⁻¹: 879; 1429-1492; 706 [11]).

2) В спектрах обоих образцов ТССА обнаруживаются полосы поглощения, отнесенные к ассиметричным и симметричным колебаниям СН₂-групп (2923; 2845 см⁻¹ и 2918; 2851 см⁻¹), а также колебаниям С=C (1460 см⁻¹ и 1471; 1451 см⁻¹), что обусловлено наличием в составе покрытия электродов целлюлозы.

3) Наличие полос поглощения при 1748 и 1381 см^{-1} (АНО-4) и 1742 и 1381 см^{-1} (ЦЛ-11) отнесены к валентным колебаниям карбонато-карбоксилатных групп. Появление этих групп указывает на протекание реакций окисления СО, образующегося при сжигании электродов, кислородом воздуха на поверхности оксидов. Аналогичные полосы наблюдаются при высокотемпературном окислении СО на оксидных катализаторах [12].

4) Максимумы поглощения при 3435 см^{-1} (ТССА-АНО-4) и 3436 (ТССА-ЦЛ-11) отнесены к валентным колебаниям ОН-группы в ассоциированных молекулах воды. Полоса деформационных колебаний ОН-группы в молекуле воды (1632; 1637 см^{-1}) для обоих образцов ТССА имеет сложный характер – наличие четко выраженных плеч, что указывает на энергетическую неоднородность этих групп, обусловленную природой металла и его координационным числом. Образование ОН-групп на поверхности ТССА возможно в результате реакции железа с парами воды и кислородом воздуха. Аналогичные полосы наблюдаются в ИК-спектре наночастиц железа, полученных методом разложения олеата железа(II) в органических растворителях в инертной атмосфере при температуре 100 °С [15]

5) Полосы поглощения, характеризующие колебания решетки оксидов, наиболее четко обнаруживаются для оксида хрома (Cr_2O_3) и разных оксидов железа. Следует отметить, что в случае ТССА-ЦЛ-11 полосы поглощения при 945 и 886 см^{-1} относятся к валентным колебаниям Cr-O в координационно-насыщенном хrome (к.ч. = 5). Спектр образца ТССА-АНО-4 в областях валентных колебаний связи Cr-O характеризуется сложной полосой, представляющей суперпозицию полос поглощения при 1004; 986; 948 см^{-1} , отнесенных к валентным колебаниям Cr-O в координационно-ненасыщенном хrome (к.ч. = 4) [12]. Обращает внимание, что полоса при 458 см^{-1} , по данным [11], может быть отнесена к колебаниям связи Cr-O в координационно-насыщенном хrome, проявляется только в спектре образца ТССА-АНО-4, в котором хром является координационно-ненасыщенным.

Полоса при 458 и 450 см^{-1} характеризует колебания связи Fe-O в оксидах и шпинели. Кроме того, высокочастотные компоненты (1023; 1043) сложной полосы с учетом данных [10] можно приписать валентным колебаниям связи Fe-OH в шпинели.

В области ниже 760 см^{-1} проявляются колебания связи Fe-O в различных оксидах. Наблюдаются незначительные смещения максимумов поглощения, что обусловлено, очевидно, влиянием состава исходных электродов на формирование ТССА.

Результаты ИК-спектральных исследований подтвердили полифазность образцов ТССА-АНО-4 и ТССА-ЦЛ-11 – обнаружены полосы поглощения оксидов железа, хрома, а также кальцита.

Литература

1. 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.
2. Деменкова Л.Г. Сварочный аэрозоль и пути минимизации его влияния на окружающую среду // «Инновационные технологии и экономика в машиностроении»: Сб. трудов III Междунар. науч.-практ. конференции. Т. 2. – Юрга, ТПУ, 24-25 мая 2012. – Томск: Изд. ТПУ, 2012. – С. 194-199.
3. Oprya M., 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.

4. Ennan A.A., Kiro S.A., Oprya 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.
5. 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 // *Internat. Conf. Oxide Materials for Electronic Engineering*, 26–30 May 2012 : тези доп. – Lviv, 2014. – P. 230-231.
6. Rakytskaya T.L., Truba A.S., Ennan A.A., Kiro S.A., Volkova V.Ya. Physico-chemical and catalytic properties of the solid component of welding aerosol // *Chemistry, physics and technology of surface*. – 2014. – Vol. 3, N 4. – P. 455-462.
7. Ракитська Т.Л., Труба А.С., Эннан А.А., Опря М.В. Фізико-хімічні властивості твердої складової зварювального аерозолю. 1. Фазовий склад // *Вісн. Одеськ. нац. ун-ту. Хімія*. – 2014. – Т. 19, вип. 1(49). – С. 6-13.
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 // *Appl. Surface Sci.* – 1985. – Vol. 20, N 4. – P. 527-537.
9. Шихалеева Г.Н., Чурсина О.Д., Кутюкова Л.М., Шенкевич Н.Г. Пути переработки твердої складової зварювального аерозолю в сорбенти екологічного призначення // «Защита окружающей среды, здоровье, безопасность в сварочном производстве»: Тр. 1-й междунар. науч.-практ. конф. – Одесса: Астропринт, 2002. – С. 352-363.
10. Ивановская М.И., Толстик А.И., Котиков Д.А., Паньков В.В. Структурные особенности Zn-Mn-феррита, синтезированного методом распылительного пиролиза // *Журн. физ. химии*. – 2009. – Т. 83, № 12. – С. 2283-2288.
11. Накамото К. ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. – М.: Мир, 1991. – 536 с.
12. Давыдов А.А. ИК-спектроскопия в химии поверхности окислов. – Новосибирск: Наука, 1984. – 245 с.
13. Ульбаев Т.С., Юнусов Х.Б. Экспериментальное исследование комплексных катализаторов типа $(M_1)_x(O)_y$ // *Вестник МГОУ*. – 2013. – № 3. – С. 1-7.
14. Бургина Е.Б., Кустова Г.Н., Цыбуля С.В., Крюкова Г.Н., Литвак Г.С., Исупова Л.А., Садыков В.А. Особенности строения метастабильной модификации оксида железа(III) // *Журн. структурной химии*. – 2000. – Т. 41, № 3. – С. 489-497.
15. Бычко И.Б., Калишин Е.Ю., Стрижак П.Е. Влияние условий синтеза на раз мер наночастиц железа // *Поверхня : міжвід. зб. наук. пр.* – 2009. – Вип. 1. – С. 200-207.

Стаття надійшла до редакції 04.03.14

УДК 544.772:544.47:543.24

Т. Л. Ракитська¹, А. С. Труба^{1,2}, А. А. Эннан², 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. 2. ІЧ-СПЕКТРАЛЬНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ

За допомогою ІЧ-спектральних досліджень підтверджена поліфазність зразків ТСЗА-АНО-4 і ТСЗА-ЦІ-11 – виявлені смуги поглинання оксидів заліза, хрому, а також кальциту. Смуги поглинання з максимумами при 1748 та 1381 cm^{-1} характеризують валентні коливання карбонато-карбоксилатних груп, поява яких обумовлена реакцією окислення СО, що утворюється при спалюванні електродів, киснем повітря на поверхні оксидів.

Ключові слова: тверда складова зварювального аерозолю, ІЧ-спектри, оксиди металів.

T. L. Rakitskaya¹, A. S. Truba^{1,2}, A. A. Ennan², M. V. Oprya²

¹Odessa I.I. Mechnikov National University, Department of Inorganic Chemistry and Chemical Ecology of Chemistry, Dvoryanskaya St., 2, 65082, Odessa, Ukraine

²Physicochemical Institute of Environment and Human Protection, Preobrazhenskaya St., 3, 65026, Odessa, Ukraine

PHYSICOCHEMICAL PROPERTIES OF THE SOLID COMPONENT OF WELDING AEROSOL. 2. IR SPECTRAL CHARACTERISTICS

Polyphase composition of SCWA-ANO-4 and SCWA-TsL-11 samples has been confirmed with the help of the IR spectral investigation: absorption bands of iron and chromium oxides and calcite have been detected. The absorption bands whose maxima are at 1748 and 1381 cm^{-1} characterize stretching vibrations of carbonate-carboxylate groups which appearance is due to the oxidation with air oxygen of CO formed on the oxide surface as a result of the electrode burning.

Keywords: solid component of welding aerosol, IR spectra, metal oxides