

УДК 544.772:544.47:543.24

**Т. Л. Ракитская<sup>1</sup>, А. С. Труба<sup>1,2</sup>, А. А. Эннан<sup>2</sup>, М. В. Опря<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>Одесский национальный университет имени И. И. Мечникова,  
кафедра неорганической химии и химической экологии,  
ул. Дворянская, 2, Одесса, 65082, E-mail: [truba@onu.edu.ua](mailto:truba@onu.edu.ua)

<sup>2</sup>Физико-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<sup>-1</sup> 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<sup>-1</sup>) с использованием сильной апо-дизации Нбира-Нортон и спектральной разделительной возможностью 4 см<sup>-1</sup>. 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

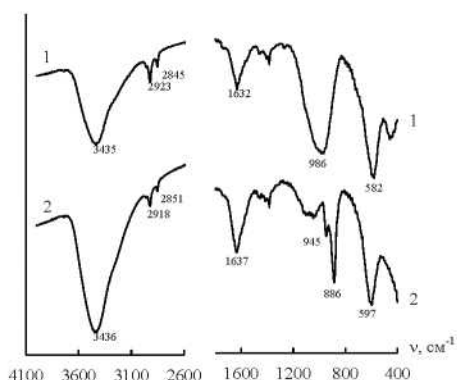


Рис. ИК-спектры ТССА-АНО-4 (1) и ТССА-ЦЛ-11 (2)

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].

Таблица 1

Волновые числа максимумов поглощения некоторых оксидов, их смесей и шпинелей

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

Таблица 2

## Волновые числа максимумов поглощения в ИК-спектрах ТССА

ν, см <sup>-1</sup>		Отнесение полос
АНО-4	ЦЛ-11	
3435(ν <sub>сим</sub> )	3436(ν <sub>сим</sub> )	Валентные симметричные колебания ОН-группы в ассоциированных молекулах воды
1658 пл; 1632(δ <sub>H<sub>2</sub>O</sub> ); 1616 пл; 1600 пл	1658 пл; 1637сп(δ <sub>H<sub>2</sub>O</sub> ); 1597 пл; 1593 пл; 1577 пл	Деформационные колебания воды
2923(ν <sub>ас</sub> )	2918(ν <sub>ас</sub> )	Ассиметричные колебания СН <sub>2</sub> -группы во фрагментах R-CH <sub>2</sub> -R
2845(ν <sub>сим</sub> )	2851(ν <sub>сим</sub> )	Симметрические колебания СН <sub>2</sub> -группы во фрагментах R-CH <sub>2</sub> -R
1748(ν <sub>ас</sub> ); 1381(ν <sub>сим</sub> );	1742(ν <sub>ас</sub> ); 1381(ν <sub>сим</sub> )	Валентные колебания карбонато-карбоксилатных групп (COO <sup>-</sup> )
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 <sub>3</sub> )
1004; 986; 965; 948; 458	945; 886 (к.ч. = 5)	Валентные колебания Cr-O в координационно-ненасыщенном (высокочастотные) и координационно-насыщенном хrome (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 <sub>3</sub> O <sub>4</sub>
419	411	γ-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>

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 - CaCO<sub>3</sub> (ν, см<sup>-1</sup>: 879; 1429-1492; 706 [11]).

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

3) Наличие полос поглощения при 1748 и 1381  $\text{см}^{-1}$  (АНО-4) и 1742 и 1381  $\text{см}^{-1}$  (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  $\text{см}^{-1}$  (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  $\text{см}^{-1}$ ) 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 ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) и разных оксидов железа. Следует отметить, что в случае ТССА-ЦЛ-11 полосы поглощения при 945 и 886  $\text{см}^{-1}$  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  $\text{см}^{-1}$ , отнесенных к валентным колебаниям Cr-O в координационно-ненасыщенном хrome (к.ч. = 4) [12]. Обращает внимание, что полоса при 458  $\text{см}^{-1}$ , 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  $\text{см}^{-1}$  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  $\text{см}^{-1}$  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. *ОргуаМ., KiroS., Worobiec A., Horemans B., DarchukL., Novakovic Y., EnnanA., R.* Size distribution and chemical properties of welding fumes of inhalable particles III. *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 III. *Aerosol Sci.* - 2013. - Vol. 64. - P. 103-110.
5. Rakyskaya 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 II *Intemat. Conf. Oxide Materials for Electronic Engineering*, 26-30 May 2012 : тези доп. - Lviv, 2014. - P. 230-231.
6. Rakyskaya 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 II *Chemistry, physics and technology of surface*. - 2014. - Vol. 3, N 4. - P. 455-462.
7. Ракитская Т.Л., Труба А.С., Эннан А.А., Опря М.В. Физико-химические свойства твердой составляющей сварочного аэрозоля. 1. Фазовый состав II *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 II *Appl. Surface Sci.* - 1985. - Vol. 20, N4. - P. 527-537.
9. Шихалеева Г.Н., Чурсина О.Д., Кутовая Л.М., Шенкевич Н.Г. Пути переработки твердой составляющей сварочного аэрозоля в сорбенты экологического назначения II «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., Ианьков В.В. Структурные особенности Zn-Mn-феррита, синтезированного методом распылительного пиролиза II *Жури. 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 (M1 O I M2O)/Вестник МЕОУ. - 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) II *Жури, структурной химии*. - 2000. - Т. 41, № 3. - С. 489-497.
15. Бьчко И.Б., Калишин Е.Ю., Стрижак П.Е. Влияние условий синтеза на раз мер наночастиц железа II *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. Ракитська<sup>1</sup>, А. С. Труба<sup>1,2</sup>, А. А. Эннан<sup>2</sup>, М. В. Опря<sup>2</sup>

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

<sup>2</sup>Фізико-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-ЦЛ-11 - виявлені смуги поглинання оксидів заліза, хрому, а також кальциту. Смуги поглинання з максимумами при 1748 та 1381 см<sup>-1</sup> 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. Rakitskaya<sup>1</sup>, A. S. Truba<sup>1,2</sup>, A. A. Ennan<sup>2</sup>, M. V. Oprya<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>Odessa I.I. Mechnikov National University, Department of Inorganic Chemistry and Chemical Ecology of Chemistry, Dvoryanskaya St., 2, 65082, Odessa, Ukraine  
<sup>2</sup>Physicochemical 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<sup>-1</sup> 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