

# ДОСЛІДЖЕННЯ МЕТОДОМ РЕНТГЕНОФЛУОРИСЦЕНТНОЇ СПЕКТРОСКОПІЇ ПРИСУТНОСТІ ЧОТИРЬОХВАЛЕНТНОГО МАРГАНЦЮ В ЕЛЕКТРОЗВАРЮВАЛЬНИХ АЕРОЗОЛЯХ

О.М. Кордубан<sup>1</sup>, В.В. Трачевський<sup>2</sup>, Т.В. Крищук<sup>1</sup>, І.Р. Явдошин<sup>3</sup>, В.В. Головка<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В.І. Вернадського НАН України. 03142, м. Київ, просп. Палладіна, 33/34

<sup>2</sup>Технічний центр НАН України. 04070, м. Київ, вул. Покровська, 13

<sup>3</sup>ІЕЗ ім. С.О. Патона НАН України. 03150, м. Київ, вул. Казимира Малевича, 11. E-mail: office@paton.kiev.ua

Токсичність зварювального аерозолу суттєво впливає на вибір типу електродів для дугового зварювання. Сучасні методи дослідження дозволяють встановити вміст в твердій складовій зварювального аерозолу частинок дво- та тривалентного марганцю. Виконані дослідження з метою визначення можливості виявлення присутності іонів найбільш токсичного чотирьохвалентного марганцю в твердій складовій зварювального аерозолу. Показана можливість використання методу РФС аналізу для фіксації іонів марганцю в стані  $Mn^{4+}$  в зварювальних аерозолях. Бібліогр. 9, табл. 3, рис. 2.

*Ключові слова:* зварювання, електроди, аерозоль, токсичність, марганець, рентгенофлуоресцентні спектри

Процеси дугового зварювання плавленням супроводжуються високотемпературним нагрівом и випаровуванням частини основного та електродного матеріалу, а також шлаку, що утворюється при плавленні електродного покриття, осердя порошкового дроту або флюсу. В результаті розсіяння газопарової суміші, що утворилась, відбувається конденсація парової фази із високотемпературної зони дугового розряду в навколишнє середовище з більш низькою температурою з утворенням дрібних твердих часточок, зважених в потоці газів. Ця суміш газів та дрібних твердих часточок утворює зварювальний аерозоль.

Зварювальний аерозоль містить токсичні сполуки, шкідливі для організму людини. Токсичність аерозолу пов'язана з тим, що більшість твердих часточок в його складі мають розмір менше 1 мкм. Внаслідок дії електростатичних та адсорбційних сил тверді часточки аерозолу утворюють агломерати, лінійний розмір яких коливається в межах 1...3 мкм. Розміри окремих часточок коливаються в межах від сотих до десятих часток мікрметра. Більш великі часточки розміром 1...2 мкм агломеруються, а дрібні утворюють ланцюжки. Більшість дрібних часточок мають ядро та оболонку. Ядро збагачене сполуками заліза та марганцю, а оболонка містить сполуки кремнію, калію та натрію. Товщина оболонки залежить від температури та окислювального потенціалу атмосфери дуги і зростає з підвищенням вмісту калію та натрію в покритті електрода. Неоднорідність структури характерна для аерозолей конденсації складного складу, до яких відносяться аерозолі, що утворюються при зварюванні покритими електродами [1].

Особливо небезпечними з точки зору токсичності є сполуки марганцю. Токсичність сполук

марганцю зростає з ростом його валентності. Численні дослідження зварювальних аерозолей свідчать, що  $Mn$  знаходиться у валентному стані  $Mn^{2+}$  та  $Mn^{3+}$  [2]. Дослідження, виконані в ІЕЗ в останні роки, показали, що в твердій складовій зварювального аерозолу (ТСЗА) марганець може знаходитись в найбільш токсичній формі  $Mn^{4+}$ . Визначення наявності такого марганцю у зварювальному аерозолі пов'язане зі значними труднощами через відсутність надійних методів аналізу. Для перевірки присутності в складі зварювального аерозолу  $Mn^{4+}$  (рентгенофлуорисцентної спектроскопії) станів нами досліджена можливість використання методу РФС аналізу.

**Методика експерименту.** Для проведення експерименту були підготовлені зразки аерозолів, що утворюються при зварюванні електродами з різними видами покриття, а саме: кисле (ЦМ-7), рутитове (МР-3), основне (УОНИ-13/55).

Електронну структуру поверхні зразків досліджували методом РФС на електронному спектрометрі з енергоаналізатором РНОІВОС-100 SPECS. Джерелом випромінювання була рентгенівська гармата з магнієвим анодом ( $E_{MgK_a} = 1253,6$  еВ,  $P = 300$  Вт). Калібрування спектрометру проводилось в трьох точках енергетичної шкали по положенню максимумів  $Au4f_{7/2}$ -  $Ag3d_{5/2}$ - та  $Cu2p_{3/2}$ -ліній. Отримано значення  $E_{3B} Au4f_{7/2} = 84,0$  еВ,  $E_{3B} Ag3d_{5/2} = 932,6$  еВ,  $E_{3B} Cu2p_{3/2} = 932,6$  еВ, що відповідає стандартним значенням енергії зв'язку ( $E_{3B}$ ) [3]. Абсолютне розділення, виміряне за  $Au4f_{7/2}$ -лінією золота, складало 0,9 еВ, точність визначення положення максимуму  $Au4f_{7/2}$ -лінії  $\pm 0,05$  еВ.

Зарядка поверхні зразків враховувалась двома способами. При врахуванні зарядки отримані зна-

чення перераховувались на  $E_{зв} C1s = 285,0$  eV і порівнювались з  $E_{зв}$ , отриманими після нейтралізації зарядки поверхні з використанням гармати повільних електронів FG 15/40. Робочий вакуум в аналітичній камері спектрометра дорівнював  $2 \cdot 10^{-7}$  Па. Зразки готувались нанесенням аерогелю в суміші з гексаном на мідні підкладки  $10 \times 10$  мм.

Аналіз літератури свідчить, що визначення зарядового стану атомів марганцю методом РФС навіть в простих системах не є тривіальною задачею.

Згідно літературним даним [4],  $E_{зв}$  максимумів  $Mn2p_{3/2}$ -лінії для  $Mn^{2+}$ ,  $Mn^{3+}$  та  $Mn^{4+}$ -станів в простих оксидах змінюються в межах відповідно 640,4...641,0, 641,7...641,9 та 641,9...642,6 eV. Але розкладання  $Mn2p_{3/2}$ -спектрів складних оксидів на лінії з такими енергіями може бути не зовсім коректним. Потрібне врахування сателітних вкладів від кожної з цих ліній, які саме і призводять до збільшення ширини та ступеню асиметрії  $Mn2p$ -спектрів. Але без наявності достатніх критеріїв це призводить до суб'єктивних рішень.

Ще одним зі способів визначення зарядового стану атомів марганцю є вимірювання різниці в енергіях зв'язку  $Mn2p_{3/2}$ - та  $O1s$ -рівнів. Але в складних оксидах, до яких відносяться досліджувані зразки,  $O1s$ -рівень є суперпозицією вкладів  $O1s$ -рівнів від оксидів кількох елементів, а  $Mn2p_{3/2}$ -рівень також має кілька нееквівалентних станів, що практично унеможлиблює виділення значень  $E_{зв}$ , які пов'язані з відповідними фрагментами  $Mn^{n+}-O^{2-}$  зв'язків ґратки оксиду марганцю.

Ще одним зі способів є аналіз зміни ширини  $Mn3s$ -спектрів внаслідок обмінного розщеплення. Але у випадку одночасного існування, наприклад, вкладів  $Mn^{2+}$ - та  $Mn^{4+}$ -станів результат буде усередненим.

Таким чином, коректним є підхід, який враховує сателітні вклади  $Mn2p$ -ліній і полягає в розкладанні  $Mn2p_{3/2}$ -спектрів на основну лінію разом з групою її сателітів, параметри яких отримано з розрахунку фотон-електронної та електрон-електронної взаємодії [3].

Врахування кінетики реакцій при формуванні залізо-марганцевих аерозолів вказує на першочергове формування оксидних фаз заліза та марганцю, тому можливим є використання результатів розрахунку [3] для простих оксидів марганцю. Згідно розрахунку, основні  $Mn^{2+}$ -  $Mn^{3+}$ - та  $Mn^{4+}$ -лінії в  $MnO$ ,  $Mn_2O_3$  та  $MnO_2$  супроводжуються появою сателітних ліній, які є жорстко детермінованими по інтенсивності  $I_{сат}$  та положенню  $\Delta E$  відносно основної лінії.

З використанням результатів роботи [3],  $Mn2p_{3/2}$ -спектри після послідовного вирахування лінійного фону та нелінійного фону за методом Ширлі [5] та  $K\alpha_{3,4}$  вкладів від  $Mn2p_{1/2}$ -лінії було

розкладено на групи з п'яти компонент, пов'язаних між собою по енергії та інтенсивності (табл. 1).

У випадку зразків УОНИ 13/55 з  $Mn2p_{3/2}$ -спектрів вираховувався вклад оже-лінії фтору, який визначався за лінією від  $CaF_2$ . Параметри для оксидів з  $Mn^{2+}$ -,  $Mn^{3+}$ - та  $Mn^{4+}$ -станами [3] представлено в табл. 1. Значення  $E_{зв}$  для двох типів  $Mn^{2+}$ -станів зразків з фтором знайдено експериментально зі збереженням відносних різниць енергії зв'язку компонентів та їх інтенсивностей згідно розрахунку [3] для простих оксидів. Повна ширина на половині висоти (ПШПВ) всіх компонент була  $\Delta E = 1,6$  eV. Розкладання здійснювалось методом Гаусса-Ньютона.

**Результати та їх обговорення.** Для всіх компонент ПШПВ = 0,85 eV.  $Mn^{2+}$ -,  $Mn^{3+}$ - та  $Mn^{4+}$ -стани моделюються групами з п'яти компонент, згідно даним роботи [6], перші компоненти груп для  $Mn2p_{3/2}$ -лінії мають енергії зв'язку відповідно 639,75, 640,2 eV, 640,7, 640,7 та 641,9 eV (табл. 1). Перша компонента з групи, яка описує  $Mn^{2+}$ -стани на зв'язку  $Mn-F$ , має  $E_{зв}$  642,1 642,2 eV [7]. Компоненти, відпущені по  $E$ , розкладають на  $E$ -спектри з табл. 1.

Таблиця 1. Енергія зв'язку та інтенсивність спектрів

$Mn2p_{3/2}$	$E_{зв}$ , eV	$I$
$Mn^{2+}$	639,8	1,0
$Mn^{2+}$	641	0,71
$Mn^{2+}$	641,8	0,42
$Mn^{2+}$	642,7	0,3
$Mn^{2+}$	644,2	0,3
$Mn^{3+}$	640,7	1,0
$Mn^{3+}$	641,4	1,0
$Mn^{3+}$	642,2	1,16
$Mn^{3+}$	643,2	0,73
$Mn^{3+}$	644,6	0,28
$Mn^{4+}$	641,9	1,0
$Mn^{4+}$	642,9	0,65
$Mn^{4+}$	643,8	0,32
$Mn^{4+}$	644,8	0,1
$Mn^{4+}$	645,8	0,06
$Mn^{2+}$	640,2	1,0
$Mn^{2+}$	641,4	0,71
$Mn^{2+}$	642,2	0,42
$Mn^{2+}$	643,1	0,3
$Mn^{2+}$	644,6	0,3
$Mn^{2+}-F$	642,2	1,0
$Mn^{2+}-F$	643,4	0,71
$Mn^{2+}-F$	644,2	0,42
$Mn^{2+}-F$	645,1	0,3
$Mn^{2+}-F$	646,6	0,3

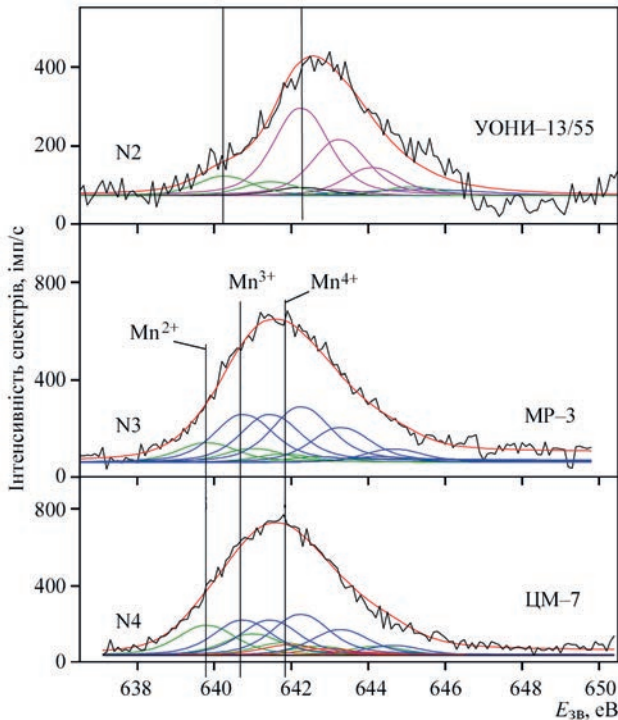


Рис. 1. Розкладені спектри  $Mn2p_{3/2}$  методом РФА зразків зварювального аерозоля на компоненти

За даними РФС, наведеними на рис. 1, 2 та в табл. 2 видно, що відносні інтенсивності між  $Mn^{2+}$ -,  $Mn^{3+}$ - та  $Mn^{4+}$ -станами в спектрах зразків УОНИ 13/55 та зразків МР-3 є суттєво різними, що дозволяє виділити їх в дві окремі групи.

В табл. 3 представлено результати рентгенівського флуоресцентного аналізу складу ТСЗА, що утворюється при зварюванні покритими електродами.

Зразок УОНИ 13/55 відрізняється наявністю найбільшого вмісту  $CaO$  (табл. 3), що пов'язано з присутністю мармуру в покритті електродів. В цьому зразку, де залізо існує в складі феромарганцю, феросиліцію та феротитану, вміст  $Mn^{2+}$ -станів, які можна пов'язати зі шпінелями заліза, зменшується. Натомість в спектрах зростає вміст  $Mn^{2+}$ -станів, які відповідають зв'язку  $Mn-F$  в

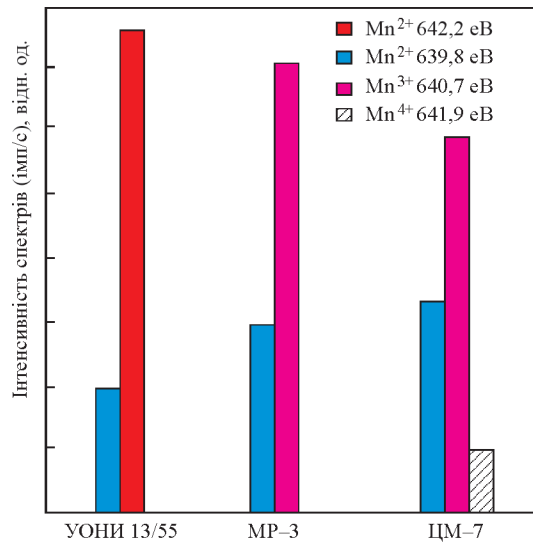


Рис. 2. Гістограми відносного вмісту  $Mn^{2+}$ -,  $Mn^{3+}$ - та  $Mn^{4+}$ -станів в  $Mn2p_{3/2}$ -спектрах зразків

$MnF_2$ . Зафіксовану відсутність оксидних фаз з  $Mn^{3+}$ - та  $Mn^{4+}$ -станами можна пояснити відновлювальною дією фтору та конкуренцією фтору. В зразках МР-3 зафіксовано майже однакове співвідношення  $Mn^{2+}$ -та  $Mn^{3+}$ -станів. Особливістю спектру зразка ЦМ-7 є вклад  $Mn^{4+}$ -станів в зв'язку  $Mn-O$ . В покритті електродів ЦМ-7 присутній найбільший абсолютний вміст марганцю та найменші вмісти титану, кальцію, калію (табл. 3).

Згідно з літературними даними, при дослідженні зварювальних аерозолів методом РФА  $Mn^{4+}$ -стани зафіксовано не було [7–9]. Але в цих роботах  $Mn2p_{3/2}$ -спектри або не розкладались на компоненти, або розкладались без урахування сателітної структури ліній. Присутність  $Mn^{4+}$ -станів в аерозолях важко зафіксувати методом AES [6] через більшу ширину ліній внаслідок багатоелектронних процесів. Використання методу РФС при врахуванні сателітних компонент дозволило зафіксувати вклад  $Mn^{4+}$ -стану в зразку ЦМ-7.

**Висновки**

Таблиця 2. Відносні вклади  $Mn^{2+}$ -,  $Mn^{3+}$ - та  $Mn^{4+}$ -компонент (%) в  $Mn2p_{3/2}$ -спектрах зразків 1-5

Назва зразка/зв'язок	$Mn^{2+} - O\ 640,2$	$Mn^{2+} - F\ 642,2$	$Mn^{2+} - O\ 639,75$	$Mn^{3+} - O\ 640,70$	$Mn^{4+} - O\ 641,9$
УОНИ-13/55	22,6	77,4	-	-	-
МР-3	-	-	29,5	70,5	-
СМ-7	-	-	32,4	58,5	9,1

Таблиця 3. Склад ТСЗА при зварюванні покритими електродами, мас. %

Складові ТСЗА	Вид покриття		
	УОНИ-13/55	МР-3	ЦМ-7
$SiO_2$	6,92	19,94	18,5
$TiO_2$	0,44	2,18	0,055
$Fe_2O_3$	25,89	38,50	31,78
$MnO$	5,20	7,15	15,90
$CaO$	16,16	022	0,108
$K_2O$	10,12	12,92	7,93
$Na_2O$	25,2	13,06	15,9

В результаті проведених робіт показано, що в зразках аерозолів, що були отримані при зварюванні електродами ЦМ-7, метод РФС, реалізований на електронному спектрометрі з енергоаналізатором PNOIBOS-100 SPECS можливо рекомендувати для дослідження вмісту марганцю в стані  $Mn^{4+}$  в зварювальному аерозолі.

**Список літератури/References**

1. Походня И.К., Горпенюк В.Н., Миличенко С.С. и др. (1990) *Металлургия дуговой сварки. Процессы в дуге и плавление электродов*. Походня И.К. (ред.). Киев, Наукова думка.  
Pokhodnya, I.K., Gorpenyuk, V.N., Milichenko, S.S. et al. (1990) *Metallurgy of arc welding. Processes in arc and melting of electrodes*. Ed. by I.K. Pokhodnya. Kiev, Naukova Dumka [in Russian].
2. Гришагин В.М. (2011) *Сварочный аэрозоль: образование, исследование, локализация, применение*. Томск, Изд-во Томского политехнического университета.  
Grishagin, V.M. (2011) *Welding aerosol: Formation, examination, localization, application*. Tomsk, TPU [in Russian].
3. Qiang, Zhen, Ruifang, Chen, Kai, Van, Rong, Li (2007) Synthesis of  $ZrO_2-HfO_2-Y_2O_3-Sc_2O_3$  Nano-Particles by Sol-Gel Technique in Aqueous Solution of Alcohol. *J. of Rare Earths*, 25, 2, 199–203.
4. Briggs, D., Seach, M.P. (1983) *Practical surface analysis by Auger and X-ray photoelectron spectroscopy*, John Wiley & Sons, Chichester – New York.
5. Diagne, C., Idriss, H., Pearson, K. et al. (2004) Efficient hydrogen production by ethanol reforming over Rh catalysts. Effect of addition of Zr on  $CeO_2$  for the oxidation of CO to  $CO_2$ . *Comptes Rendus Chimie*, 7, 6, 617–622.
6. Foschini, C.R., Souza, D.P.F., Paulin Filho, P.I., Varela, J.A. (2001) AC impedance study of Ni, Fe, Cu, Mn doped ceria stabilized zirconia ceramics. *J. Eur. Cer. Soc.*, 21, 9: 1143–1149.
7. Yanmei, Kan, Guojun, Zhang, Peiling, Wang et al. (2006)  $Yb_2O_3$  and  $Y_2O_3$  co-doped zirconia ceramics. *Ibid*, 26, 16, 3607–3612.
8. Markaryan, G.L., Ikryannikova, L.N., Muravieva, G.P. et al. (1999) Red-ox properties and phase composition of  $CeO_2-ZrO_2$  and  $Y_2O_3-CeO_2-ZrO_2$  solid solutions. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 151, 3, 435.
9. Marrero-López, D., Peña-Martínez, J., Ruiz-Morales, J.C. et al. (2008) Phase stability and ionic conductivity in substituted  $La_2W_2O_9$ . *Bol. Soc. Esp. Ceram. V.*, 47, 4, 213–218.

**INVESTIGATION OF PRESENCE OF  $MN^{4+}$  IN WELDING AEROSOLS USING RFS METHOD**

O.M. Korduban<sup>1</sup>, V.V. Trachevskiiy<sup>2</sup>, T.V. Kryschuk<sup>1</sup>, I.R. Javdoschin<sup>3</sup>, V.V. Holovko<sup>3</sup>

<sup>1</sup>V.I. Vernadsky Institute of General and Inorganic Chemistry of the NAS of Ukraine. 33/34 Palladin Ave., 03142, Kyiv, Ukraine

<sup>2</sup>Technical Center of the NAS of Ukraine. 13, Pokrovska Str., 04070, Kyiv, Ukraine

<sup>3</sup>E.O. Paton Electric Welding Institute of the NAS of Ukraine, 11 Kazymyr Malevych Str., 03150, Kyiv, Ukraine.

E-mail: office@paton.kiev.ua

Toxicity of welding aerosol significantly affects the choice of the type of electrodes for arc welding. Modern research methods allow determining the content of divalent and trivalent manganese particles in the solid component of welding aerosol. The studies were carried out to determine the ability of detecting the presence of ions of the most toxic tetravalent manganese in the solid component of welding aerosol. The possibility of using the method of RFS analysis for fixing manganese ions in the  $Mn^{4+}$  state in welding aerosols is shown. 9 Ref., 3 Tabl., 2 Fig.

*Key words: welding, electrodes, aerosol, toxicity, manganese, X-ray fluorescence spectra*

Надійшла в редакцію  
15.03.2021

**РОЗРОБЛЕНО В ІЕЗ**

**Роботизоване плазмово-дугове точкове зварювання на постійному струмі**



Приварювання листа товщиною 2,0 мм із сталі AISI 304 до пласкої труби 40x20x2 мм із сталі AISI 304