

**Вишняков В. И., Длубовский Р. М., Киро С. А., Опря М. В., Эннан А. А.**

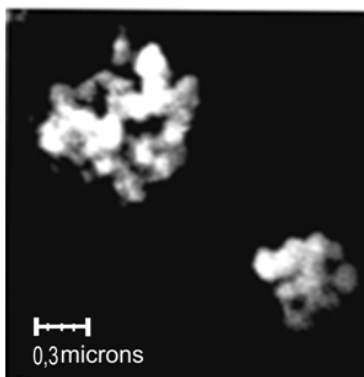
*Физико-химический институт защиты окружающей среды и человека, Одесса  
E-mail: serkiro@mail.ru*

### **Образование твердой составляющей сварочного аэрозоля. Часть IV. Многокомпонентная конденсация.**

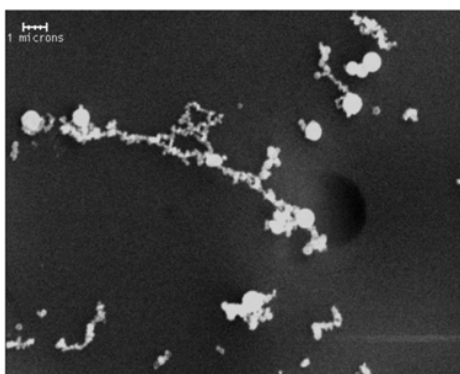
*Рассмотрен процесс конденсации многокомпонентной паровоздушной смеси в плазме сварочного аэрозоля. Показано, что конденсация элементов с высоким давлением насыщенного пара (Si, Mn, Ca) происходит в условиях их недосыщения в паровоздушной смеси и приводит к существенному изменению элементного состава первичных частиц. Интенсивный рост зародышей происходит, в основном, за счет их коалесценции и в результате формируется бимодальное распределение первичных частиц по размерам. Экспериментально определены структурно – адсорбционные характеристики образцов ТССА, образующегося при использовании электродов АНО-4 и УОНИ 13/45 и проведено сравнение их удельной поверхности с результатами расчета.*

**Введение.** В предыдущих статьях [1-3] были рассмотрены процессы образования, роста и жидкофазной коалесценции зародышей в термической плазме сварочного аэрозоля. В результате этих процессов формируются наноразмерные первичные частицы, которые при дальнейшей коагуляции образуют ингаляционные частицы твердой составляющей сварочного аэрозоля (ТССА). Однако в этих работах не учитывалась многокомпонентность состава конденсирующегося пара, образующегося при испарении сварочных и свариваемых материалов. В [2] уже рассматривалась задача о конденсации бинарной смеси паров как последовательная конденсация одного компонента (кремния) на зародышах другого компонента (железа). Однако эволюция концентрации бинарного раствора в растущей капле зародыша не анализировалась. Такое рассмотрение было обусловлено нашим желанием наиболее подробно изучить процессы формирования слоистой структуры большинства первичных частиц, что удобно делать с использованием простых моделей. Теперь, когда основные процессы детально рассмотрены, можно перейти к изучению более сложных задач, в которых учитывается кинетика многокомпонентной конденсации на растущей капле (компоненты пара могут быть как в пересыщении, так и недосыщении). Именно с такой специфической ситуацией мы сталкиваемся при рассмотрении формирования химического состава первичных частиц ТССА в термической плазме сварочного аэрозоля.

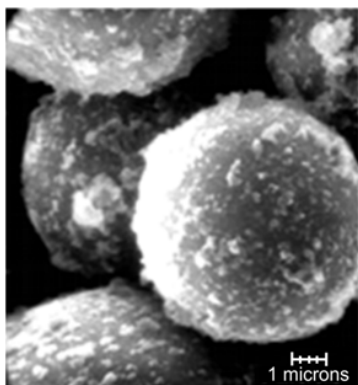
Размер первичных частиц ТССА находится в диапазоне  $1 \div 10$  нм, что затрудняет экспериментальное изучение взаимосвязи химического состава, неоднородности структуры и их размера. Первичные частицы объединены в агломераты самой различной формы - ингаляционные частицы ТССА (рис.1). Большая пористость агломератов определяется дисперсным составом первичных частиц.



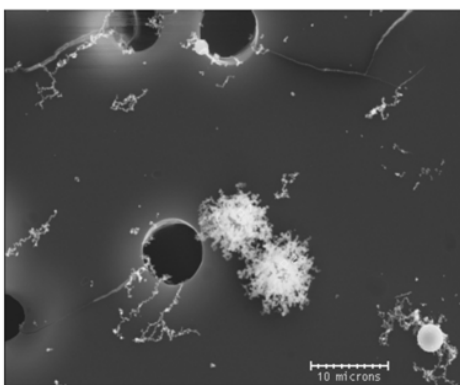
a)



b)



c)



d)

*Рис.1. Агломераты первичных частиц ТССА различного вида и размера [4].*

Поэтому удельная поверхность ингаляционных частиц ТССА должна коррелировать с удельной поверхностью первичных частиц. Это позволяет провести сравнение теоретических расчетов с экспериментальными данными.

Настоящая работа посвящена построению физической модели конденсации многокомпонентного пара в термической плазме сварочного аэрозоля. Суть подхода излагается на примере ТССА, образующегося при использовании электродов с рутиловым (марка АНО-4) и карбонатно – флюоритовым (УОНИ 13/45) покрытиями. Экспериментально определены структурно – адсорбционные характеристики образцов ТССА и проведено сравнение их удельной поверхности с результатами расчета.

**Метод расчета кинетики многокомпонентной конденсации.** Гетерогенная ион-индуцированная нуклеация в плазме сварочного аэрозоля определяется работой по образованию зародыша [1] или изменением свободной энергией Гиббса [5,6]:

$$\Delta G = 4\pi r_n^2 \gamma - \frac{4}{3} \pi r_n^3 \frac{\rho}{m_{ca}} kT \ln S + E_\gamma + E_{ex} + E_q, \quad (1)$$

где  $r_n$  – радиус зародыша,  $\gamma = \gamma_0 r_n / (r_n + 2\delta)$  – поверхностное натяжение капли зародыша,  $\gamma_0$  – поверхностное натяжение для плоской поверхности,  $\delta$  – длина Толмена,  $m_{ca}$  – масса конденсирующихся атомов,  $\rho$  – плотность вещества зародыша,  $k$  – постоянная Больцмана,  $T$  – температура Кельвина,  $S$  – пересыщение пара конденсирующегося вещества,  $E_\gamma$  – добавка к поверхностному натяжению за счет образования двойного слоя на поверхности заряженного зародыша,  $E_{ex}$  – изменение свободной энергии за счет обмена энергией между зародышем и средой,  $E_q$  – изменение свободной энергии за счет приобретения зародышем заряда.

В многокомпонентной смеси конденсирующихся паров уравнение (1) следует отнести к каждому компоненту и результирующее изменение свободной энергии Гиббса:

$$\Delta G^* = \sum_i \Delta G_i,$$

где  $i$  – номер компонента.

Однако химический состав паровоздушной смеси, которая формируется при остывании потока паров из зоны дугового разряда в результате разбавления окружающим воздухом, такой, что температурные зависимости пересыщения компонентов  $S_i = P_i / P_{i,sat}$  ( $P_i$  – парциальное давление  $i$ -того компонента,  $P_{i,sat}$  – давление насыщенного пара  $i$ -того компонента) сильно различаются. Поэтому, в момент образования зародышей основного компонента ТССА – железа, пересыщение остальных компонентов паровоздушной смеси много меньше единицы и их влиянием на процесс нуклеации железа можно пренебречь.

Тем не менее, после образования зародыша железа возникают потоки, обусловленные конечными значениями парциальных давлений этих компонентов, что предполагает возможность их конденсации на поверхности капли зародыша

(парциальное давление этих компонентов над поверхностью зародыша железа равно нулю). Допустим, что такая конденсация произошла, и в капле образовался однородный раствор компонентов конденсирующихся веществ.

Согласно закону Рауля [7], если плоская поверхность представляет собой многокомпонентный однородный раствор, то концентрация насыщенного пара  $i$ -го компонента паровоздушной смеси над плоской поверхностью многокомпонентного раствора:

$$N_i(\infty) = x_i N(i, \infty), \quad (2)$$

где  $x_i$  – мольная доля  $i$ -го компонента в растворе,  $N(i, \infty)$  – концентрация насыщенного пара над плоской поверхностью чистого  $i$ -го вещества.

По определению:

$$x_i = \frac{M_i / \mu_i}{\sum M_i / \mu_i} = \frac{M_i / m_{ai}}{\sum M_i / m_{ai}} = \frac{n_i}{\sum n_i},$$

где  $M_i$  – масса  $i$ -го компонента в капле,  $\mu_i$  – его молекулярная масса,  $m_{ai}$  – масса атомов  $i$ -го вещества,  $n_i$  – число атомов (молекул)  $i$ -го компонента паровоздушной смеси в капле зародыша.

Концентрация насыщенного пара  $i$ -го компонента паровоздушной смеси у поверхности капли радиуса  $r_d$  равна:

$$N_{S,i}(r_d) = S_{R,i} N_i(\infty) = x_i S_{R,i} N(i, \infty), \quad (3)$$

где  $S_{R,i}$  – изменение давления насыщенного пара за счет кривизны поверхности и обменного взаимодействия, которое определяется модернизированной формулой Кельвина с учетом заряда капли и межфазного взаимодействия [6]:

$$\ln(S_{R,i}) = \frac{m_{ai}}{4\pi\rho_i kT} \left[ 8\pi\gamma_0 \frac{r_d + 3\delta}{(r_d + 2\delta)^2} - \frac{e^4 \tilde{Z}^3}{3kTr_d^5} - \frac{\tilde{Z}W_d}{r_d^3} - \frac{e^2(1 + Z_0^2 - \tilde{Z}^2)}{2r_d^4} \right]$$

Поток  $i$ -го компонента паровоздушной смеси к капле радиусом  $r_d$  равен:

$$J_i = \alpha_i \pi r_d^2 v_{Ti} (N_i - N_{S,i}(r_d)), \quad (4)$$

где  $\alpha_i$  – коэффициент конденсации  $i$ -го вещества,  $v_{T,i} = \sqrt{8kT/\pi m_{ai}}$  – тепловая скорость конденсирующихся атомов  $i$ -го вещества,  $N_i$  – концентрация  $i$ -го компонента в паровоздушной смеси, которую можно выразить через  $N(i, \infty)$  и текущее значение пересыщения паров  $i$ -го компонента в паровоздушной смеси ( $S_i$ ):  $N_i = S_i N(i, \infty)$ .

Тогда скорость роста числа атомов  $i$ -го компонента паровоздушной смеси в многокомпонентной капле радиусом  $r_d$  будет равна:

$$\frac{dn_i}{dt} = \alpha_i \pi r_d^2 v_{Ti} N_i \left( 1 - x_i \frac{S_{R,i}}{S_i} \right),$$

при этом изменением радиуса капли определяется выражением:

$$\frac{dr_d}{dt} = \sum_i \left[ \frac{\alpha_i v_{T,i} m_{ai}}{4\rho_i} N_i \left( 1 - x_i \frac{S_{R,i}}{S_i} \right) \right]. \quad (5)$$

В момент возникновения зародыша железа содержание остальных компонентов в нем равно нулю:  $x_{i \neq Fe} = 0$ . Поэтому происходит рост капли зародыша за счет конденсации неосновных компонентов.

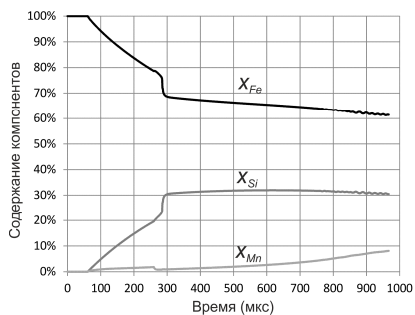
**Результаты расчетов.** Расчеты проводились по методике, представленной в [1-3]. В качестве исходных данных выбирались параметры многокомпонентной паровоздушной смеси, которые моделирует плазму сварочного аэрозоля, образующуюся при использовании электродов с рутиловым (АНО-4) и карбонатно – флюоритовым (УОНИ 13/45) покрытиями: АНО-4 (элементный состав) – 36% железа (Fe), 9% кремния (Si), 7% марганца (Mn), 6% калия (K), 3% натрия (Na); УОНИ 13/45 (элементный состав) – 22% железа (Fe), 4% кремния (Si), 5% марганца (Mn), 12% кальция (Ca), 3% калия (K), 6% натрия (Na).

Производился комплексный расчет параметров среды и капель в процессе образования, коалесценции и роста зародышей. Температура среды изменялась от 3000 К до точки плавления железа 1800 К, при которой завершается формирование первичных частиц ТССА. Темп остывания паровоздушной смеси принимался –  $0.5 \cdot 10^6$  К/с в случае электродов АНО-4 и  $0.6 \cdot 10^6$  К/с для УОНИ 13/45, что определяется интенсивностью выделения паров из зоны дугового разряда: для электродов АНО-4 интенсивность выделения ТССА составляет  $10^{-2}$  г/с, а для УОНИ 13/45 –  $1.2 \cdot 10^{-2}$  г/с.

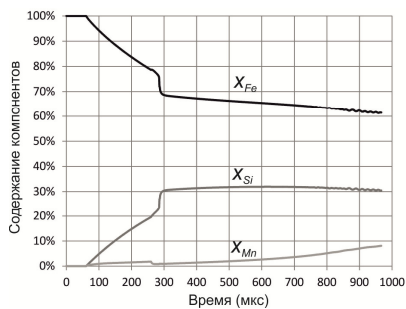
Эволюция параметров капель при многокомпонентной конденсации в паровоздушной смеси, моделирующей плазму сварочного аэрозоля электродов АНО-4, представлена на рис. 2 - 5. На рис. 6 показаны распределения капель по размерам в момент времени  $t = 500$  мкс (соответствует половине длительности процесса) и в момент фазового перехода железа, которой завершается формирование первичных частиц ТССА. Началу отсчета времени ( $t = 0$  с) соответствует температура паровоздушной смеси 2380 К.

Эволюция параметров капель при многокомпонентной конденсации в паровоздушной смеси, моделирующей плазму сварочного аэрозоля электродов УОНИ 13/45, представлена на рис. 7-10. На рис. 11 представлены распределения капель по размерам в момент времени  $t=500$  мкс (соответствующего половине длительности процесса) и в момент фазового перехода железа, которой завершается формирование первичных частиц ТССА. Началу отсчета времени ( $t=0$ с) соответствует температура паровоздушной смеси 2320К.

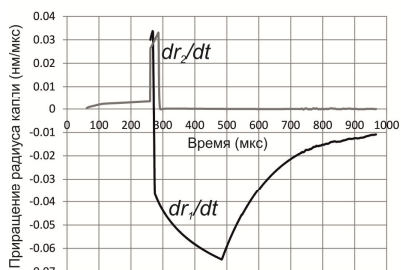
Многокомпонентная конденсация приводит к уменьшению содержания железа в первичной частице до 60 % (рис.3, рис.8). Интенсивный конденсационный рост капель происходит только в момент исчезновения барьера активации роста зародышей (рис.4, рис.9). Резкое уменьшение пересыщения (рис.5, рис.10) приводит к прекращению конденсационного роста. Рост капель до размеров первичных частиц происходит за счет коалесценции. При этом капли первой моды частично испаряются, что поддерживает пересыщение на приблизительно одинаковом уровне. При использовании электродов УОНИ 13/45 увеличение содержания кальция в каплях на последней стадии процесса приводит даже к некоторому росту пересыщения паров железа и кремния (рис.10).



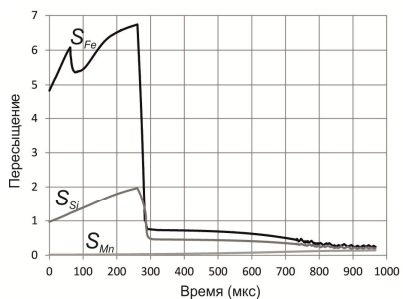
**Рис.2.** Эволюция радиуса капель.



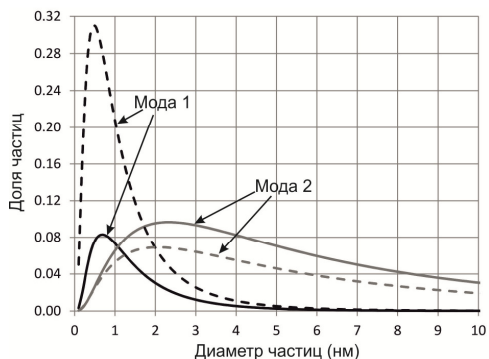
**Рис.3.** Эволюция состава капель.



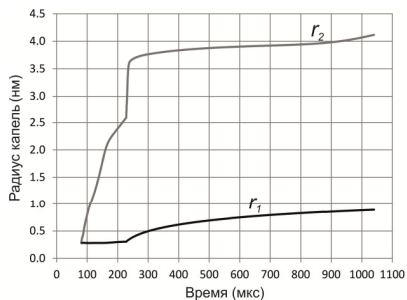
**Рис.4.** Эволюция приращения радиуса капель.



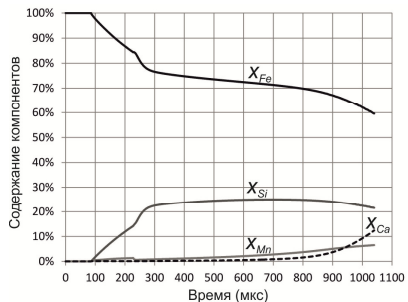
**Рис.5.** Эволюция пересыщения компонентов паровоздушной смеси.



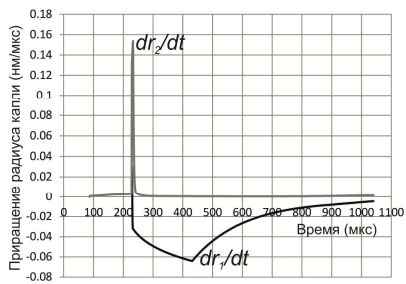
**Рис.6.** Распределение капель по размеру.  
Пунктир соответствует моменту времени 500 мкс.



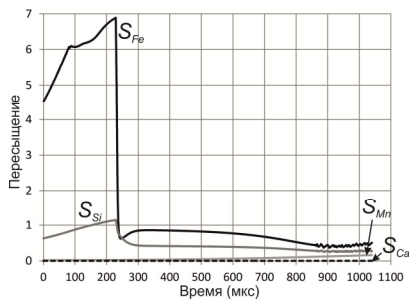
**Рис.7.** Эволюция радиуса каплеь.



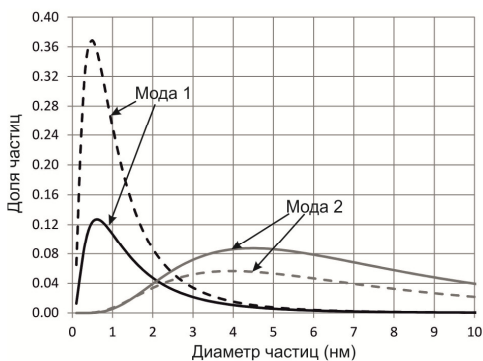
**Рис.8.** Эволюция состава каплеь.



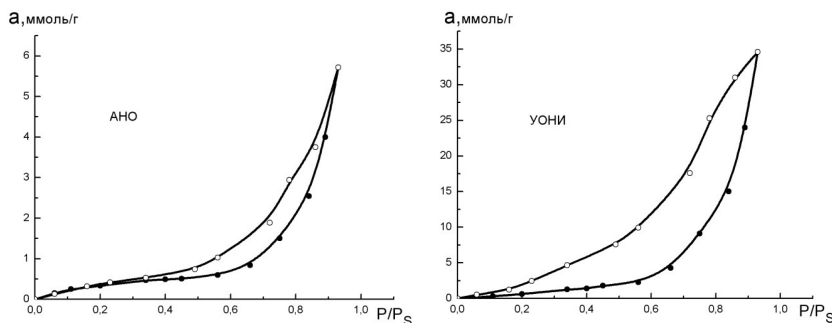
**Рис.9.** Эволюция приращения радиуса каплеь.



**Рис.10.** Эволюция пересыщения компонентов паровоздушной смеси.



**Рис.11.** Распределение каплеь по размеру. Пунктир соответствует моменту времени 500 мкс.



*Рис.12. Изотермы адсорбции - ● и десорбции - ○ паров воды образцами ТССА электродов АНО-4 и УОНИ 13/45.*

В результате коалесценции первичные частицы имеют бимодальное распределение по размерам [3]. При сварке электродами АНО-4 средний размер первой моды первичных частиц ТССА составляет 1,6нм (медиана  $d_{g1} = 1.2$  нм, стандартное отклонение  $\sigma_1 = 2.1$ ), их концентрация  $2.4 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-3}$ ; средний размер частиц второй моды – 10нм (медиана  $d_{g2} = 6.3$ нм, стандартное отклонение  $\sigma_2 = 2.6$ ), их концентрация  $1.4 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-3}$ .

При использовании электродов УОНИ 13/45 средний размер первой моды первичных частиц ТССА составляет 1.8 нм (медиана  $d_{g1} = 1.25$ нм, стандартное отклонение  $\sigma_1 = 2.3$ ), их концентрация  $3.9 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-3}$ ; средний размер частиц второй моды – 8.9нм (медиана  $d_{g2} = 7.3$  нм, стандартное отклонение  $\sigma_2 = 1.9$ ), их концентрация  $1.3 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-3}$ .

Отдельно следует отметить, что вследствие падения пересыщения паров кремния, в процессе многокомпонентной конденсации не реализуется механизм образования слоистых структур, который был предложен в [2].

**Определение структурных характеристик ТССА.** Для определения структурно-адсорбционных характеристик ТССА, образующегося при использовании электродов АНО-4 и УОНИ 13/45, были использованы изотермы адсорбции-десорбции паров воды, полученные с помощью термостатированной при  $297.0 \pm 0.2$  К вакуумной адсорбционной установки с кварцевыми пружинными весами Мак-Бена-Бакра [8]. Изотермы адсорбции-десорбции приведены на рис.12.

Все изотермы имеют S-образную форму с выраженной петлей капиллярно-конденсационного гистерезиса. Они относятся к II типу по классификации IUPAC и достаточно хорошо описываются с помощью известного двухпара-



метрического уравнения теории полимолекулярной адсорбции Брунауэра, Эммета и Теллера (БЭТ) [9]:

$$\frac{P/P_s}{a(1-P/P_s)} = \frac{1}{a_m \cdot C} + \frac{C-1}{a_m \cdot C} \cdot \frac{P}{P_s}, \quad (6)$$

где  $a$  – величина адсорбции,  $a_m$  – емкость монослоя;  $C$  – энергетическая константа, характеризующая изменение свободной энергии Гиббса при переходе пара, находящегося в равновесии с жидкостью, на поверхность адсорбента;  $P/P_s$  – относительное давление адсорбата.

Изотермы адсорбции паров воды образцами ТССА характеризуются наличием аномальной петли гистерезиса, существующей вплоть до низких значений относительного давления адсорбата. Такая форма петли гистерезиса характерна для нанодисперсных глинистых природных минералов и адсорбентов класса аморфных кремнеземов, состоящих из непористых шаровидных частиц размером  $5 \div 15$  нм (глобул), объединенных в более крупные агрегаты. Поэтому, причину несовпадения адсорбционной и десорбционной ветвей практически во всем диапазоне относительных давлений можно объяснить в рамках представлений о подобных процессах, происходящих в глинистых минералах - не жесткостью субмикроскопической структуры адсорбента. В процессе вакуумирования между глобулами в агрегатах и самими агрегатами возникают точечные контакты сцепления размером в несколько атомов, создающие систему пор. Удельная энергия таких контактов достаточно высока и при адсорбции молекулы воды в пределах монослоя не происходит их разрушения [8]. При более высоких давлениях паров адсорбата ( $P/P_s > 0.4$ ) на поверхности частиц и в зазорах между ними появляется конденсационная пленка воды, что приводит к разрушению структуры адсорбента и появлению дополнительных адсорбционных центров, участие которых в десорбционном процессе обуславливает более высокое положение десорбционной ветви изотермы по сравнению с адсорбционной.

Удельная поверхность адсорбентов рассчитывается по формуле

$$S_{y0} = a_m N_A \omega, \quad (7)$$

где  $N_A$  – число Авогадро,  $\omega = 10.8 \cdot 10^{-20} \text{ м}^2$  – площадь, занимаемая молекулой адсорбата в монослое. Емкость монослоя  $a_m$  определяется из экспериментальных зависимостей рис.12 в соответствии с уравнением (6).

Для электродов АНО-4 емкость монослоя составила  $a_m = 0.35 \cdot 10^{-3}$  моль/г, соответственно,  $S_{y0} = 23 \text{ м}^2/\text{г}$ . Для электродов УОНИ 13/45 емкость монослоя составила  $a_m = 1.2 \cdot 10^{-3}$  моль/г, соответственно,  $S_{y0} = 80 \text{ м}^2/\text{г}$ .

Удельную площадь поверхности 1г ТССА можно оценить по удельной поверхности первичных частиц. Тогда

$$S_{y0} = \frac{6}{\rho_{ТССА}} \frac{d_s^2}{d_V^2},$$

где среднеквадратичный (поверхностный) диаметр первичных частиц ТССА:

$$d_s = d_g \exp(\ln^2 \sigma)$$

и среднекубический диаметр первичных частиц ТССА:

$$d_v = d_g \exp\left(\frac{3}{2} \ln^2 \sigma\right),$$

$d_g$  – медиана распределения первичных частиц ТССА по размеру,  $\sigma$  – стандартное отклонение, которые получаем из представленных на рис.6 и рис.11 распределений,  $\rho_{ТССА}$  – плотность ТССА:  $\rho_{АНО} = 3.46 \cdot 10^6 \text{ г/м}^3$ ,  $\rho_{УОНИ} = 3.42 \cdot 10^6 \text{ г/м}^3$ . Тогда удельная поверхность ТССА электродов АНО-4 составляет  $28 \text{ м}^2/\text{г}$ , удельная поверхность ТССА электродов УОНИ 13/45 составляет  $87 \text{ м}^2/\text{г}$ , что хорошо согласуется с экспериментальными данными.

### **Заключение.**

Предложена физическая модель процесса конденсации многокомпонентной паровоздушной смеси в термической плазме сварочного аэрозоля. Выполнены расчеты элементного и дисперсного составов первичных частиц ТССА, образующихся при использовании электродов с рутиловым (АНО-4) и карбонатно – флюоритовым (УОНИ 13/45) покрытиями. Показано, что конденсация элементов с высоким давлением насыщенного пара (Si, Mn, Ca) происходит в условиях их недосыщения в паровоздушной смеси ( $S \leq 1$ ) и приводит к снижению содержания железа в первичной частице. По изотермам адсорбции-десорбции паров воды экспериментально определены структурно-адсорбционные характеристики и удельная поверхность ТССА электродов АНО-4 и УОНИ 13/45, которая составляет:  $23 \text{ м}^2/\text{г}$  и  $80 \text{ м}^2/\text{г}$ , соответственно.

Полученные результаты существенно уточняют современные представления о механизме образования первичных частиц ТССА и будут полезны при санитарно – гигиенической оценке сварочных материалов и режимов сварки.

### **Литература:**

1. Вишняков В.И., Киро С.А., Эннан А.А. Образование твердой составляющей сварочного аэрозоля. 1. Конденсация ненасыщенных паров. // Физика аэродисперсных систем. – 2011. – Вып. 48. – С.91-105.
2. Вишняков В.И., Киро С.А., Эннан А.А. Образование твердой составляющей сварочного аэрозоля. 2. Формирование слоистых структур. // Физика аэродисперсных систем. – 2012. – Вып. 49. – С.90-99.
3. Вишняков В.И., Киро С.А., Эннан А.А. Образование твердой составляющей сварочного аэрозоля. 3. Рост и коалесценция зародышей. // Физика аэродисперсных систем. – 2013. – Вып. 50. – С.80-89.
4. Oprya M., Kiro S., Worobiec A., Horemans B., Darchuk L., Novakovic V., Ennan A., Van Grieken R. Size distribution and chemical properties of welding fumes of inhalable particles // Journal of Aerosol Science. – 2011. – V.45. – P.50-57.

5. *Vishnyakov V.I., Kiro S.A., Ennan A.A.* Heterogeneous ion-induced nucleation in thermal dusty plasmas. // J. Phys. D: Appl. Phys. – 2011. – V.44. – P.215201(1)-(7).
6. *Vishnyakov V.I., Kiro S.A., Ennan A.A.* Formation of primary particles in welding fume. // Journal of Aerosol Science. – 2013. – V.58. – P.9-16.
7. *Даниэльс Ф., Олберти Р.* Физическая химия.– М.: Мир. – 1978. – 645 с.
8. *Тарасевич Ю.И., Овчаренко Ф.Д.* Адсорбция на глинистых минералах. – Киев: Наукова думка. – 1975. – 350 с.
9. *Джейкок М., Парфит Дж.* Химия поверхности раздела фаз. – М.: Мир. - 1984. – 269 с.

***Вишняков В.І., Длубовский Р.М., Кіро С. А., Опря М.В., Эннан А.А.***

**Утворення твердої складової зварювального аерозолі.  
Частина IV. Багатокомпонентна конденсація**

**АНОТАЦІЯ**

*Розглянутий процес конденсації багатокомпонентної пароповітряної суміші в плазмі зварювального аерозолі. Показано, що конденсація елементів з високим тиском насиченої пари (Si, Mn, Ca) відбувається в умовах їх недосичення в пароповітряній суміші і приводить до істотної зміни елементного складу первинних частинок. Інтенсивне зростання зародків відбувається, в основному, за рахунок їх коалесценції і в результаті формується бімодальний розподіл первинних частинок по розмірах. Експериментально визначені структурно - адсорбційні характеристики зразків ТССА, що утворюється при використанні електродів АНО-4 і УОНІ 13/45 і проведено порівняння їх питомої поверхні з результатами розрахунку.*

***Vishnyakov V.I., Dlubovsky R.M., Kiro S.A., Oprya M.V., Ennan A.A.***

**Welding fumes formation. Part IV. Multicomponent condensation.**

**SUMMARY**

*The multicomponent condensation of gas-vapor mixture in the plasma of welding fume is studied. It is demonstrated that condensation of elements with the high pressure of saturated vapor (Si, Mn, Ca) occurs in the conditions of their unsaturated in gas-vapor mixture, and it is the cause of the change of element composition of the primary particles. The intensive growth of the nuclei occurs by their coalescence, in basic, and as a result the bimodal size distribution of the primary particles is formed. The structure – adsorption properties of the particles of welding fume, which formed when the electrodes ANO-4 and UONI 13/45 were used, are defined experimentally; and the comparison of the specific surface of these samples with the results of calculation is made.*