

Вишняков В. И., Киро С. А., Эннан А. А.

Физико-химический институт защиты окружающей среды и человека, г. Одесса

Образование твердой составляющей сварочного аэрозоля. II. Формирование слоистых структур.

Рассмотрен процесс конденсации многокомпонентной парогазовой смеси в плазме сварочного факела на примере совместной конденсации паров железа и кремния. Показано, что конденсация каждого из веществ вызывает изменение концентрации электронов в ионизированной среде и, соответственно, изменение зарядов первичных частиц и формирующихся зародышей, что оказывает обратное воздействие на процесс конденсации. Продемонстрирована возможность конденсации паров кремния на зародышах железа и описан механизм образования слоистых частиц.

Введение. Как известно, процессы дуговой сварки плавлением сопровождаются образованием токсичных аэродисперсных частиц (0.005 – 20 мкм) – твердой составляющей сварочного аэрозоля (ТССА), представляющую опасность для здоровья сварщиков, а также рабочих смежных профессий, находящихся в тех же производственных помещениях. Улучшение условий труда этой категории рабочих является важной социальной задачей. Исследования в этом направлении ведутся в основном путем сопоставления биологической активности ТССА и ее элементного состава, установления факторов, влияющих на интенсивность выделений ТССА [1]. Разнообразие размеров, форм и химических составов частиц ТССА [1-6] при этом не учитываются, хотя этот факт важен для токсикологии, так как в легких человека частицы ТССА разных размеров осаждаются с различной эффективностью, а биологическая активность ТССА, как и других малорастворимых веществ, зависит от реакционной способности, удельной поверхности ингаляционных частиц.

Согласно данным современных физико-химических исследований [1-6] частицы ТССА образуются в результате:

- a. конденсации паров металлов и других веществ, входящих в состав сварочных и свариваемых материалов за пределами высокотемпературной зоны дугового разряда – первичные частицы размером менее 0.1 мкм;
- b. дезинтеграции (разбрызгивания) сварочных материалов – частицы дезинтеграции размером более 0.5...1 мкм. Причинами выброса частиц микронных размеров из зоны сварки являются: локальное взрывообразное выделение газов в объеме металла, вызванное металлургическими реакциями и приводящее к выбросу частиц металла из капели или, что бывает реже из сварочной ванны [7]; взрывное разрушение перемычки между отрывающейся каплей и

электродом в результате резкого увеличения плотности тока [8];

2. коагуляции преимущественно первичных частиц – агломераты размером более 0.1 мкм в виде цепочек и кластеров различной плотности.

При сварке штучными электродами в зоне дыхания сварщика преобладают частицы второго и третьего типов – до 99% массы ТССА [5]. Большинство первичных частиц имеет неоднородную структуру (состоит из ядра и оболочки) [1, 9]. Ядро частиц с неоднородной структурой обогащено соединениями железа и марганца, а оболочка содержит соединения кремния, кальция, калия, натрия и фтора (при наличии этих веществ в покрытии электрода). Такая неоднородность строения большинства первичных частиц, связанная с избирательностью процесса конденсации многокомпонентного пара, отличает ТССА от других промышленных аэрозолей. Химический состав частиц дезинтеграции существенно отличается – они содержат, главным образом, железо или компоненты шлакового расплава [2]. Образующиеся в процессе сварки газы, например фтористые соединения HF , SiF_4 , сорбируются поверхностью частиц, захватываются агломератами [1]. Таким образом, для определения биологической активности ТССА необходимо иметь сведения не только об их химическом и дисперсном составе, но также и о структуре первичных частиц. Поэтому, изучению структуры первичных частиц ТССА в последнее время уделяют большое внимание.

Настоящая работа посвящена построению физической модели конденсации многокомпонентного пара. На примере совместной конденсации паров железа и кремния рассмотрен механизм образования слоистых первичных частиц ТССА.

I. Основные положения теории нуклеации в плазме. Формирование ТССА происходит в остывающей парогазовой смеси. Парогазовая смесь возникает в результате смешения потока паров, образующихся при испарении сварочных и свариваемых материалов, с окружающим воздухом [9]. В процессе остывания парогазовой смеси происходит увеличение пересыщения конденсирующихся веществ $S = P / P_{sat}$, где P – давление пара конденсирующегося вещества, P_{sat} – давление насыщенного пара. Среда, в которой происходит формирование ТССА, насыщена ионами и свободными электронами, которые образуются за счет ударной ионизации атомов щелочных металлов (вкладом атомов других элементов можно пренебречь из-за высокого потенциала ионизации) и за счет термоэлектронной, фотоэлектронной и автоэлектронной эмиссии с поверхности частиц, т.е. представляет собой пылевую плазму. Взаимодействие зародышей со свободными электронами приводит к существенному изменению процесса нуклеации. Было показано [10, 11], что межфазное взаимодействие может приводить к образованию устойчивых зародышей в ненасыщенном паре конденсирующегося вещества ($S < 1$). Для описания работы F по образованию зародыша в плазме, было выведено следующее уравнение:

$$\begin{aligned}
F = & 4\pi r_n^2 \sigma \frac{r_n}{r_n + 2\delta} - \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \right)^2 \frac{\tilde{Z}_n^3}{3kTr_n^2} - Z_0 V_b - \\
& - \frac{4}{3} \pi r_n^3 \frac{\rho kT}{m_M} \ln S - Z_n \left(W_n + \frac{3}{2} kT \right) + \quad (1) \\
& + \begin{cases} \left[\frac{e^2}{8\pi\epsilon_0} \left[\frac{Z_n^2}{r_n} + \frac{1}{r_n} - \frac{1}{r_i} \right] \right. & \text{-для проводника} \\ \left. \frac{e^2(\epsilon-1)}{8\pi\epsilon_0\epsilon} \left[\frac{6}{5} \frac{Z_n^2}{(\epsilon-1)r_n} + \frac{1}{r_n} - \frac{1}{r_i} \right] \right. & \text{-для диэлектрика} \end{cases}
\end{aligned}$$

где r_n – радиус зародыша, r_i – радиус иона, σ – поверхностное натяжение, ϵ – диэлектрическая проницаемость, ρ – плотность конденсированной фазы, m_M – масса молекулы (атома) вещества зародыша, S – пересыщение пара, W_n – работа выхода электрона, V_b – потенциальный барьер на границе плазма-зародыш, Z_n – заряд зародыша, Z_0 – заряд нейтрализованного фона:

$$Z_0 = \frac{n_0 - n_i}{n_d}, \quad (2)$$

n_0 – невозмущенная концентрация электронов, n_i – концентрация ионов, n_d – концентрация пылевых частиц. Заряд зародыша, как и заряд других конденсированных частиц, условно разбит на две части $Z_n = Z_0 + \tilde{Z}_n$. Одна часть, одинаковая для всех частиц, нейтрализует заряд невозмущенной области газовой среды (2). Другая часть (\tilde{Z}_n) определяет потенциальный барьер на границе плазме – частица:

$$\tilde{Z}_n = \frac{4\pi\epsilon_0 \sqrt{2kTr_n}}{\text{sgn}(V_b) e^2} \sqrt{\exp \frac{V_b}{kT} - \frac{V_b}{kT} - 1} \quad (3)$$

Межфазное взаимодействие оказывает влияние и на локальные концентрации в области пространственного заряда, сформированной у поверхности заряженных частиц. При этом оказывается [12, 13], что ионизационный баланс изменяется в поле частицы таким образом, что ионы распределяются пространственно однородно, то есть распределение Больцмана для ионов не выполняется и концентрация ионов, как в невозмущенной области плазмы, так и в поле частицы равна своему среднему значению n_i .

Равновесные зародыши радиусом r_{eq} формируются на ионах, причем зависимость $F(r_n)$ принимает минимальное значение при $r_n = r_{eq}$. Для роста этих зародышей необходимо преодоление потенциального барьера активации E_{act} , который уменьшается с увеличением значения пересыщения S .

Критические зародыши радиусом $r_{cr} > r_{eq}$ формируются в результате флуктуационного объединения атомов или молекул конденсирующегося вещества. Критическим в данном случае является размер, так как зависимость $F(r_n)$ име-

ет максимум при $r_n = r_{cr}$. Поэтому, как увеличение, так и уменьшение размера сопровождается уменьшением работы $F(r_n)$. Однако уменьшение размера сопровождается испарением зародыша, тогда как увеличение – его ростом.

При некотором значении пересыщения конденсирующегося вещества происходит исчезновение активационного барьера, определяющего возможность роста равновесных зародышей. При этом радиусы равновесного и критического зародыша оказываются равны $r_{eq} = r_{cr}$.

Радиусы равновесного и критического зародышей определяются как корни уравнения

$$0 = 4\pi\sigma \frac{2r_n + 6\delta}{(r_n + 2\delta)^2} r_n^2 - 4\pi r_n^2 \frac{\rho kT}{m_M} \ln S -$$

$$- \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \right)^2 \frac{\tilde{Z}_n^3}{3kTr_n^3} - \left(W_n + \frac{3}{2} kT \right) \frac{\tilde{Z}_n}{r_n} + \quad (4)$$

$$+ \begin{cases} \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0} \left[\frac{\tilde{Z}_n^2 - Z_0^2 + 1}{r_n^2} \right] & \text{– для проводника} \\ \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0} \frac{6}{5\epsilon} \left[\frac{\tilde{Z}_n^2 - Z_0^2 + 5(\epsilon - 1)}{r_n^2} \right] & \text{– для диэлектрика} \end{cases}$$

Следует отметить, что радиус критического зародыша при гетерогенной конденсации совпадает с радиусом зародыша при гомогенной конденсации, то есть может быть вычислен с использованием более простых уравнений [14].

II. Конденсация железа. Исследование проведено на примере образования ТССА при сварке рутиловыми электродами углеродистых конструкционных сталей. Примем содержание железа, кремния и щелочных металлов в парах с долями $g_{Fe} = 0.36$, $g_{Si} = 0.04$, $g_K = 0.06$, $g_{Na} = 0.03$ [2]; массовый расход паров конденсирующихся веществ из зоны дуги $\delta m_0 = 10^{-2}$ г/с [9]; приведенную атомную массу потока паров $\mu_0 = 26$ г/моль [11]. При этом парциальное давление компонентов парогазовой смеси определяется соотношением

$$P_i = \frac{\delta m_i / \mu_i}{\delta m_0 / \mu_0 + \delta m_{air} / \mu_{air}} P, \quad (5)$$

где δm_i – расход вещества i -того компонента, определяемый содержанием его в парах $\delta m_i = g_i \delta m_0$, μ_i – атомная масса i -того элемента, μ_{air} – молекулярная масса воздуха; δm_{air} – массовая скорость увлечения (захвата) окружающего воздуха потоком паров; $P = 1.01 \cdot 10^5$ Па – атмосферное давление. Массовая скорость увлечения окружающего воздуха потоком паров δm_{air} определяется текущей температурой парогазовой смеси T , температурой окружающей среды $T_\infty = 300$ К и температурой потока паров из зоны дуги $T_0 = 3000$ К [11]:

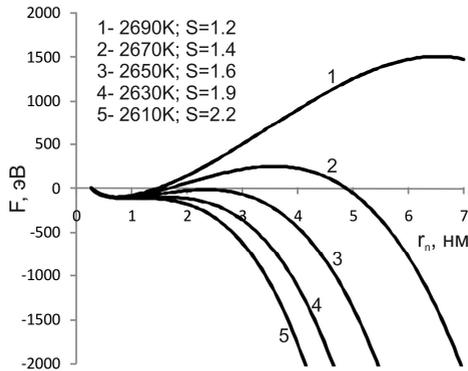


Рис.1 Зависимости работы $F(r_n)$ для разных значений температуры.

$$\delta m_{avr} = \frac{T_0 - T}{T - T_\infty} \delta m_0. \quad (6)$$

В рассматриваемых условиях пересыщение паров железа принимает значения $S_{Fe} \geq 1$ при температуре $T \leq 2720$ К, но образование критических зародышей начинается только при температуре 2700 К и пересыщении $S_{Fe} = 1.1$. На рис.1 представлены зависимости $F(r_n)$ для различных значений температуры. Весь диапазон температур, соответствующий образованию критических зародышей, составляет 2620-2700 К, что соответствует диапазону пересыщений $2 \geq S \geq 1.1$. При температуре 2620 К ($S = 2$) исчезает барьер активации роста равновесных зародышей и радиусы равновесных и критических зародышей совпадают. Дальнейшее уменьшение температуры приводит только к инициации роста уже сформированных зародышей.

Наше изучение конденсации в сварочном аэрозоле представляет собой стационарную задачу. Справедливость такого подхода определяется характерными временами отдельных процессов, таких как остывание парогазовой смеси, испарение капли зародыша, установление ионизационного и диффузионно-дрейфового равновесия. Рассматриваемая система является пылевой плазмой атмосферного давления. В такой плазме достижения ионизационного равновесия составляет $10^{-8} - 10^{-9}$ секунды, а время установления диффузионно-дрейфового равновесия, которое определяет время зарядки конденсированных частиц, составляет $10^{-6} - 10^{-7}$ секунды [12].

Образование зародышей происходит в свободномолекулярном режиме, поэтому изменение радиуса зародыша на 1 нм происходит за 10^{-6} секунды. Время остывания парогазовой смеси происходит с темпом 1 К за 10^{-6} секунды.

Таким образом, темп остывания парогазовой смеси совпадает с темпом образования и испарения зародыша, при этом темп установления равновесия в среде выше. Следовательно, оправдано применение стационарной модели. Равновесный зародыш представляет собой каплю, находящуюся в равновесии со

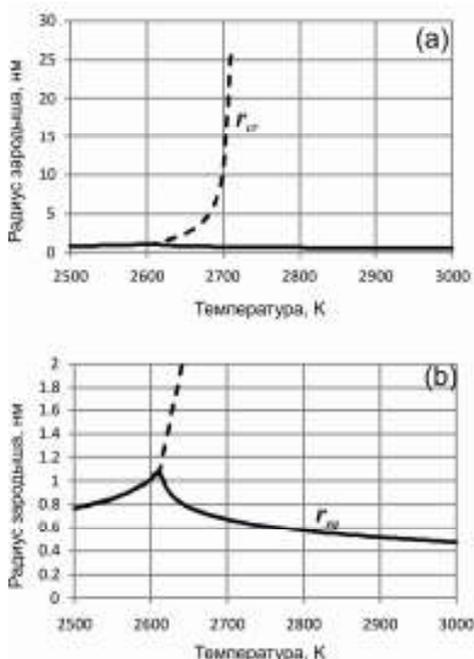


Рис.2 Зависимости критического и равновесного радиусов зародышей железа от температуры

средой. Взаимодействие с окружающей средой удерживает зародыш от испарения. Поэтому изменение параметров среды влечет за собой изменение размера зародышей и их концентрации. Температурные зависимости радиусов равновесных и критических зародышей представлены на рис.2.

Из представленных расчетов следует, что рост зародышей начинается при радиусе, соответствующем критическому зародышу. В данном случае это 1.1 нанометра. Описание процесса роста является уже кинетической задачей, где управляющий параметр – количество вещества в паровой фазе. Исходное количество вещества, в данном случае – железа, мало изменяется в процессе нуклеации. В рассматриваемом случае к моменту начала роста израсходованным оказывается только 0.06% атомов железа. Таким образом, основное вещество расходуется во время роста частиц ТССА. Необходимо отметить, что одновременно с ростом зародышей происходит и образование новых зародышей. Поэтому конечный дисперсный состав ТССА следует ожидать полидисперсным.

III. Совместная конденсация железа и кремния. В состав паровой фазы рассматриваемого электрода кроме железа входит заметное количество кремния. Поэтому представляется целесообразным рассмотреть совместную конденсацию этих двух веществ. При этом следует учитывать, что кремний являет-

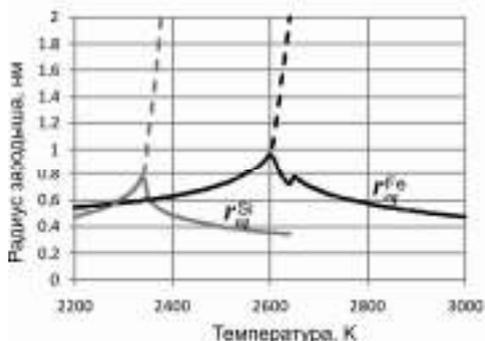


Рис.3 Зависимости равновесных радиусов зародышей от температуры при совместной конденсации железа и кремния.

ся полупроводником, поэтому расчет конденсации кремния следует проводить с использованием уравнений для диэлектрика (нами принята диэлектрическая проницаемость кремния $\epsilon = 10$).

На рис.3 представлены температурные зависимости радиусов зародышей железа и кремния при их совместной конденсации. Присутствие зародышей кремния изменяет состояние плазмы, что приводит к изменению условий конденсации железа. Это выражается в уменьшении радиуса равновесных зародышей железа и смещении начала роста зародышей в область более низких температур на 20 К. Образование равновесных зародышей кремния начинается только при понижении температуры парогазовой смеси до 2650 К. Образование критических зародышей кремния не оказывает влияние на процесс конденсации железа ввиду низкой их концентрации.

IV. Образование слоистых частиц. Экспериментальные исследования ТССА выявили частицы, обладающие слоистой структурой [1, 9, 16]. Ядро таких частиц состоит из железа, а оболочка содержит элементы с более высоким давлением пара, например кремния. Предложенная нами физическая модель процесса конденсации позволяет описывать и такие процессы. Результаты компьютерного моделирования процесса представлены на рис.4.

В этом случае центрами конденсации кремния являются не ионы как при гетерогенной конденсации, а уже сформированные зародыши железа. Примечательно, что образование слоистых структур начинается при более низких температурах, чем ион-индуцированная конденсация кремния. Однако рост слоистых частиц начинается при более высоких температурах, чем рост собственно частиц кремния. Это означает, что в конечном составе ТССА должно быть значительное количество слоистых частиц, так как уже в начальный момент их роста они потребляют значительное количество кремния, и его концентрация в паровой фазе резко падает, что приводит к уменьшению количества зародышей собственно кремния.

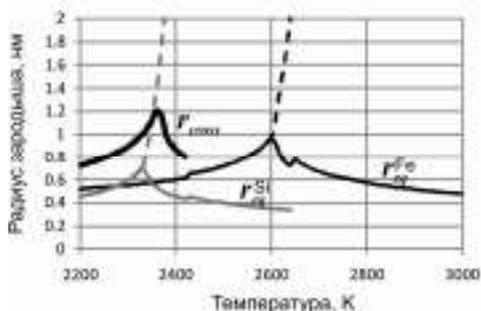


Рис.4 Зависимости равновесных радиусов зародышей от температуры при перекрестной конденсации кремния на железе.

Отметим, что конденсация любых других составляющих многокомпонентного пара приводит к уменьшению размеров зародышей железа. Это связано с изменением параметров окружающей среды. Рассмотрим этот вопрос более подробно. На рис.5 представлены температурные зависимости зарядового числа нейтрализованного фона, который определяет обмен электронами между зародышами и плазмой.

При конденсации железа концентрация зародышей падает с уменьшением температуры парогазовой смеси. Поэтому для поддержания электростатического баланса необходимо увеличение заряда отдельного зародыша и, соответственно, той части заряда Z_0 , которая принимает участие в нейтрализации объемного заряда электронов, что сохраняет равновесие в системе [10, 11].

Когда в системе появляются зародыши кремния, общее число частиц возрастает, следовательно, для сохранения равновесия необходимо уменьшение заряда частиц и, соответственно, заряда нейтрализованного фона. Потому на-

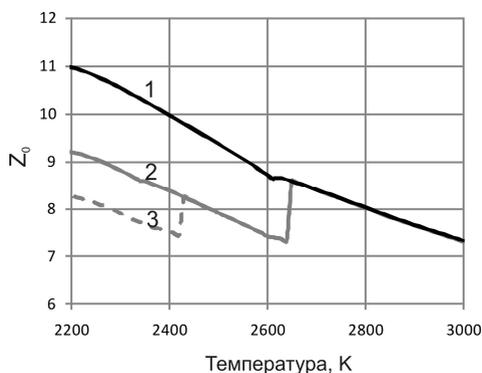


Рис.5 Температурные зависимости заряда нейтрализованного фона:
 1 – конденсация железа;
 2 – совместная конденсация железа и кремния;
 3 – перекрестная конденсация кремния на железе

блюдается резкое снижение величины Z_0 при температуре 2650 К, когда появляются зародыши кремния. Как следует из (4), значение Z_0 оказывает значительное влияние на величину радиуса зародыша. Поэтому резкому изменению заряда нейтрализованного фона соответствует и резкое изменение радиуса зародыша.

Аналогичная картина наблюдается при образовании слоистых структур. Появление новых зародышей приводит к резкому уменьшению заряда нейтрализованного фона. Это вызывает изменение равновесных радиусов зародышей железа и кремния.

Заключение.

Таким образом, процесс конденсации многокомпонентной парогазовой смеси является самосогласованным. Конденсация отдельных составляющих вызывает изменение параметров окружающей среды, в частности изменение концентрации электронов и, соответственно, изменение зарядов формирующихся зародышей и частиц в рамках условия электронеutrальности. Такое изменение состояния плазмы приводит к обратному воздействию на процесс конденсации. Поэтому описание многокомпонентной конденсации должно быть комплексным, учитывающим взаимное влияние отдельных конденсирующихся веществ.

Процесс конденсации паров кремния на зародышах или первичных частицах железа начинается при более высокой температуре, чем конденсация паров кремния на ионах. Это означает, что значительное число первичных частиц, содержащих кремний, имеют неоднородную (слоистую) структуру, в ядре присутствует железо, а в оболочке - кремний. Расчеты показывают, что размеры слоистых зародышей (следовательно, и первичных частиц) превышают размеры однородных структур, что существенно сказывается на ингаляционных свойствах частиц ТССА.

Литература:

1. *Voitkevich V.G.* Welding fumes: formation, properties and biological effects. – Cambridge: Abington publ., 1995. – 110p.
2. *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.
3. *Kobayashi M., Maki S., Hashimoto Y., Suga T.* Some considerations about formation mechanism of welding fumes // *Welding in the World.* – 1978. – V.16. – P.238-249.
4. *Zimmer A.T.; Biswas P.* Characterization of the aerosols resulting from arc welding processes // *Journal of Aerosol Science.* – 2001. – V.32, - P.993-1008.
5. *Sowards J.W., Lippold J.C., Dickinson D.W., Ramirez A.J.* Characterization of welding fume from SMAW electrodes - part I // *Welding Journal.* – 2008. – V.81. – P.106-112.
6. *Jenkins N.T., Pierce W.M.G., Eagar T.W.* Particle size distribution of gas metal and flux cored arc welding fumes// *Welding Journal.* – 2005. – V.84. – P.156-163.
7. *Ерохин А.А.* Основы сварки плавлением. Физико-химические закономерности. – М.: Машиностроение, 1973. – 448с.
8. *Фролов В.В., Волченко В.Н., Ямпольский М.В.* Теория сварочных процессов – М.: Высш. шк., 1988. – 559 с.

9. Явдошин И.Р., Походня И.К. Образование сварочного аэрозоля при дуговой сварке плавлением и его гигиеническая оценка // Тр. I-ой Международной науч.-практ. конф. «Защита окружающей среды, здоровье, безопасность в сварочном производстве» – Одесса: Астропринт, 2002. – С.38-56.
10. 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).
11. Вишняков В.И., Кіро С.А., Эннан А.А. Образование твердой составляющей сварочного аэрозоля. 1. Конденсация ненасыщенных паров. // Физика аэродисперсных систем. – 2011. – Вып. 48. – С.91-105
12. Vishnyakov V.I. Interaction of dust grains in strong collision plasmas: Diffusion pressure of nonequilibrium charge carriers // Phys. Plasmas. – 2005. – V.12. – P.103502(1)-(6).
13. Vishnyakov V.I. Electron and ion number densities in the space charge layer in thermal plasmas // Phys. Plasmas. – 2006. – V.13. – P.033507(1)-(4).
14. Vishnyakov V.I. Homogeneous nucleation in thermal dust-electron plasmas // Phys. Rev. E – 2008. – V.78 – P.056406(1)-(5).
15. Worobec A., Stefaniak E., Kiro S., Oprya M., Bekshaev A., Spolnik Z., Potgieter-Vermaak S.S., Ennan A., and Van Grieken R. Comprehensive microanalytical study of welding aerosols with x-ray and Raman based methods // X-ray spectrometry. – 2007. – V.36. – P.328-335.
16. Sowards J.W., Ramirez A.J., Dickinson D.W., Lippold J.C. Characterization of welding fume from SMAW electrodes - part II // Welding Journal. – 2010. – V.89. – P.82-90.

Vishnyakov V.I., Kiro S.A., Ennan A.A.

Welding fumes formation. II. Formation of core-shell particles.

SUMMARY

A simultaneous condensation of iron and silicon vapors is considered as example of multi-component gas-vapor mixture condensation in welding plasma. It is shown that each substance condensation causes the electron density change in the ionized medium. Corresponding changes of primary particles and nuclei charges affect the condensation process. The possibility of silicon vapor condensation on the iron nuclei is demonstrated and core-shell particles formation mechanism is described.

Вишняков В. И., Кіро С. А., Эннан А. А.

Утворення твердої складової зварювального аерозолю. II. Формування шаруватих структур.

Розглянутий процес конденсації багатокomпонентної парогазової суміші в плазмі зварювального факела на прикладі сумісної конденсації парів заліза та кремнію. Показано, що конденсація кожної з речовин викликає зміну концентрації електронів в іонізованому середовищі і, відповідно, зміну зарядів первинних частинок і зародків, що формуються, що надає зворотну дію на процес конденсації. Продемонстрована можливість конденсації пари кремнію на зародках заліза і описаний механізм утворення шаруватих частинок.