

УДК: 621.791; 533.9

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

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

Конденсационное образование твердой составляющей сварочного аэрозоля. 1. Конденсация ненасыщенных паров.

Рассмотрена гетерогенная ион-индуцированная конденсация парогазовой смеси, образованной в процессе электродуговой сварки металлов с учетом межфазного обмена электронами между образующимися зародышами конденсированной фазы и ионизированной средой. Предложена теоретическая модель, описывающая процесс гетерогенной конденсации в термической плазме. Показано, что межфазное взаимодействие в процессе ион-индуцированной конденсации приводит к образованию устойчивых зародышей в ненасыщенном паре конденсирующегося вещества.

Введение. При электродуговой сварке металлов образуются токсичные аэродисперсные частицы – твердая составляющая сварочного аэрозоля (ТССА), проникающую способность которых в органы дыхания связывают с дисперсным составом, а биологическую активность – с химическим составом ТССА. Поэтому обоснован неослабевающий интерес к сварочному аэрозолю, изучению которого посвящено большое количество научных работ, среди которых особенно следует отметить работы И. К. Походни [1-3] и В. Г. Войткевич [4-6]. В работах [1-7] рассмотрены факторы, влияющие на выделение ТССА: состав электродного покрытия и флюсового сердечника; режим сварки (ток и напряжение); род тока и полярность; состав свариваемого и электродного металла; толщина электродного покрытия; диаметр электрода. Рассматриваются также процессы образования аэрозоля – испарение с последующей конденсацией (с/без окисления), химически интенсифицированное испарение, разбрызгивание. Интенсивность испарения зависит от температуры металла, шлака и сварочной ванны, а также свойств испаряющихся материалов.

Установлено, что высокотемпературный многокомпонентный пар, образующийся при испарении сварочных и свариваемых материалов, вытесняется из нижней зоны столба дуги в окружающее пространство с более низкой температурой, где образует парогазовую смесь в результате смешения потока паров с окружающим воздухом [3]. При этом наступают условия, приводящие к конденсации паров металлов и их окислов, в результате чего образуются наноразмерные конденсированные частицы. Именно эти первичные частицы, размером менее 0.1 мкм, составляют первую фракцию ТССА. Вторая фракция ТССА – частицы дезинтеграции размером более 0.5...1 мкм – образуются в результате дезинтеграции и разбрызгивания капель электродного металла и расплава шлака

ка [7]. Третья фракция ТССА является результатом коагуляции первичных частиц и представляет собой агломераты в виде цепочек и кластеров различной плотности размером более 0.1...0.2 мкм [4, 5, 8]. Такой широкий спектр размеров частиц ТССА определяет технические трудности, связанные с их локализацией и улавливанием из атмосферы рабочей зоны [9, 10]. Поэтому экспериментальные и теоретические исследования сварочного аэрозоля, направленные на поиск способов управления его дисперсным составом, остаются актуальными.

Особый интерес представляет зависимость дисперсного и химического состава ТССА от параметров источника паров, то есть электродугового разряда. В работе [5] указывалось, что процессы, происходящие в дуге, слабо влияют на конечный состав аэрозоля, но следует отметить, что на сегодняшний день этот вопрос мало изучен. Это связано с тем, что экспериментальные исследования сварочного аэрозоля базируются на отборе проб, которые, по техническим причинам, производятся вне зоны конденсации [10, 11], то есть исследованию подвергаются только частицы второй и третьей фракции ТССА (более 99% массы ТССА). Процессы нуклеации в парогазовой смеси, и рост зародышей недоступны экспериментальному изучению. Однако именно они определяют конечный состав аэрозоля ввиду того, что коагуляция происходит на всех стадиях формирования ТССА.

Таким образом, экспериментальное исследование нуклеации в сварочном аэрозоле затруднено. В этом случае можно полагаться только на физическую модель, описывающую процесс образования ТССА, включая нуклеацию, рост и коагуляцию первичных частиц. Аутентичность такой модели проверяется сравнением экспериментальных данных с теоретическим расчетом всего процесса образования ТССА вплоть до образования агломератов, так как не имеется экспериментальных данных о промежуточных стадиях. Эта модель должна связывать процессы, происходящие в дуге с дисперсным и химическим составом ТССА, доступным для экспериментального исследования. Созданию такой модели посвящается настоящая работа.

В результате рассеяния и остывания парогазовой смеси из зоны дугового разряда происходит увеличение пересыщения конденсирующихся веществ (равно отношению давления пара конденсирующегося вещества P к давлению насыщенного пара $S = P/P_{\text{sat}}$). Конденсация индивидуальных веществ происходит в соответствии с текущим значением их пересыщения и возможными реакциями в паровой фазе. В первую очередь конденсируются вещества с более низким значением давления насыщенного пара, поэтому большинство первичных частиц ТССА состоят из ядра, обогащенного железом и марганцем, и оболочки, содержащей соединения кремния, кальция и других основных элементов ТССА [4, 5].

Электродуговой разряд, возникающий между электродом и свариваемым материалом, сопровождается значительной ионизацией окружающей среды. Поэтому, наряду с гомогенной конденсацией паров, которая происходит в результате спонтанного формирования зародышей новой фазы, имеет место гетерогенная ион-индуцированная конденсация, когда зародыши новой фазы формируются на ионах [12].

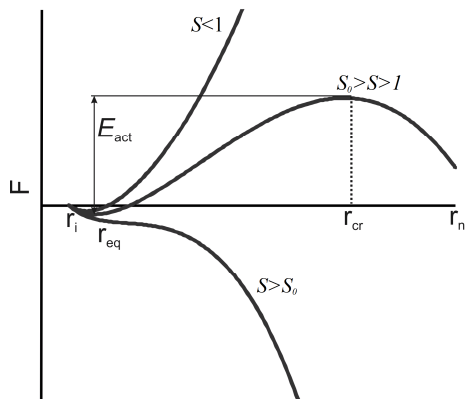


Рис.1. Типичные зависимости работы F по образованию зародыша от радиуса зародыша при разных значениях пересыщения.

Классическая теория нуклеации [13] этим и ограничивается, то есть ионизация окружающей среды рассматривается только как источник ионов для гетерогенной конденсации. Однако при образовании сварочного аэрозоля следует учитывать, что среда насыщена также свободными электронами, взаимодействие с которыми приводит к зарядке конденсирующихся частиц и частиц дезинтеграции. В работе [14] было показано, что межфазный обмен электронами приводит к изменению процесса гомогенной конденсации таким образом, что образуется отрицательная обратная связь и сам процесс становится самосогласованным, стабилизируя размеры образующихся частиц. В работе [15] эта теоретическая модель была расширена на гетерогенную конденсацию. Наличие ионизированной среды влияет не только на процесс конденсации, но и на коагуляцию частиц [16]. Очевидно, что в таких условиях разработка физической модели процесса образования ТССА, а именно конденсации и коагуляции в ионизированной среде, представляет большой практический интерес.

Следует различать три стадии гетерогенной конденсации, характеризующиеся качественно различными зависимостями работы по образованию зародыша от его радиуса. На рис.1 представлены эти типичные зависимости, причем учтено, что ионы существуют в среде независимо от процесса конденсации, поэтому работа в точке $r = r_i$ равна нулю [12]. В начале смещения пара с окружающим воздухом, в еще ненасыщенной парогазовой смеси ($S \leq 1$), происходит интенсивное взаимодействие пара с ионами, что приводит к образованию зародышей новой фазы, находящихся в равновесии с паром. Такие зародыши не могут расти, так как их рост сопровождается увеличением свободной энергии. Гомогенная конденсация на этой стадии не происходит. На второй стадии, в области пересыщения $1 < S \leq S_0$ (S_0 зависит от физико-химических свойств конденсирующегося вещества и температуры) одновременно с гетерогенной индуцированной конденсацией происходит и гомогенная конденсация с образованием более крупных неустойчивых зародышей, которые имеют тенденцию к росту. Для роста равновесных зародышей необходимо преодоление активаци-

онного барьера, который может быть весьма большим. При $S > S_0$ возникает третья стадия, когда активационный барьер уменьшается вплоть до нуля и начинается интенсивный рост равновесных ион-индуцированных зародышей.

В процессе сварки существует постоянный поток паров из нижней зоны столба дуги. Этот поток смешивается с атмосферой окружающей среды и постепенно растворяется в ней, образуя остывающую парогазовую смесь. Таким образом, парогазовая смесь представляет собой распределенную в пространстве систему, где всегда можно найти область, в которой реализуются условия для той или иной стадии гетерогенной конденсации, - каждой стадии гетерогенной конденсации соответствует своя пространственная зона в парогазовой смеси.

При построении физической модели образования ТССА необходимо учитывать, что помимо ионов газовая фаза содержит большое количество свободных электронов. Ионы образуются в результате ударной ионизации атомов щелочных металлов (вкладом атомов других элементов можно пренебречь из-за высокого потенциала ионизации). Электроны образуются как за счет ударной ионизации, так и в результате эмиссии с поверхности конденсированных частиц, а именно термоэлектронной и фотоэлектронной эмиссии (в ряде случаев возможна и автоэлектронная эмиссия). Кроме того, в зону конденсации попадают электроны из катодной области дуги за счет диффузии. Таким образом, конденсация многокомпонентного пара в процессе формирования ТССА происходит фактически в термической плазме, насыщенной частицами конденсированной фазы (зародыши новой фазы и частицы дезинтеграции), то есть в термической пылевой плазме.

Настоящая работа посвящена построению физической модели процесса гетерогенной конденсации в термической пылевой плазме. Мы рассмотрим только первую стадию ион-индуцированной гетерогенной конденсации. В качестве исходных параметров при описании этой стадии конденсации будем использовать температуру и элементный состав потока паров из зоны дуги. Суть подхода излагается на примере изотермического протекания ион-индуцированной конденсации и образования равновесных зародышей в ненасыщенной парогазовой смеси.

I. Основные положения теории термической пылевой плазмы.

Рассматриваемая система, является пылевой плазмой атмосферного давления при абсолютной температуре 1000-3000 К, причем система считается изотермической (область формирования ТССА характеризуется большим градиентом температуры, но локальные области, соответствующие тому или иному значению температуры, можно рассматривать как изотермические). Рассмотрение будет ограничено только термическими процессами, то есть не будут рассмотрены фото- и автоэлектронная эмиссии, так как отличия в описании этих процессов состоят только в различной физике собственно эмиссии электронов с поверхности частиц.

Ионизационное равновесие термической плазмы без пыли описывается уравнением Саха [17]

$$\frac{n_e n_i}{n_a} = \frac{g_i}{g_a} v_e \exp \frac{-I}{kT} \equiv K_s \quad (1)$$

где n_e , n_i и n_a – средние концентрации электронов, ионов и атомов соответственно, $v_e = 2(m_e kT / 2\pi\hbar^2)^{3/2}$ – эффективная плотность состояний электрона, g_i и g_a – статистические веса ионов и атомов, I – энергия ионизации атомов, k – постоянная Больцмана, T – абсолютная температура, K_s – константа Саха.

При этом выполняется условие нейтральности $n_e = n_i$ и условие сохранения вещества $n_A = n_i + n_a$, где n_A – исходная (до ионизации) концентрация атомов щелочной присадки.

В рассматриваемой системе свободные электроны возникают не только за счет ионизации газа, но и за счет эмиссии с поверхности частиц, то есть уравнение нейтральности имеет вид $n_e = n_i + Z_d n_d$, где n_d – общая концентрация пылевых частиц всех видов, Z_d – средний заряд частиц в элементарных зарядах (зарядовое число). Термоэлектронная эмиссия с поверхности частиц и ударная ионизация не являются независимыми процессами. В работах [18, 19] показано, что у поверхности пылевых частиц происходит смещение ионизационного равновесия, учет которого для средних значений концентраций производится путем модернизации константы Саха:

$$K_s^* = K_s \exp \frac{e\phi_0}{kT}, \quad (2)$$

где ϕ_0 – обобщенный потенциал плазмы или потенциал нейтрализованного фона, который будет рассмотрен ниже.

Смещение ионизационного равновесия в электрическом поле частицы приводит к значительной неоднородности пространственного распределения электронов. При этом степень ионизации атомов щелочной присадки изменяется таким образом, что ионы распределяются в пространстве почти однородно. Концентрация ионов в таком случае определяется выражением

$$n_i = \frac{K_s^*}{2} \left(\sqrt{1 + 4 \frac{n_A}{K_s^*}} - 1 \right). \quad (3)$$

В том случае, когда исходная концентрация атомов щелочных металлов мала, все ионы оказываются задействованными в процессе конденсации и парогазовую смесь можно рассматривать в приближении термоэмиссионной плазмы, состоящей только из конденсированных частиц и частиц дезинтеграции (пылевых частиц) и эмитированных ими электронов, находящихся в нейтральном буферном газе атмосферного давления. Теория такой плазмы представлена в работе [20]. В термоэмиссионной плазме большинство пылевых частиц заряжено положительно, причем полный заряд пылевых частиц eZ представляется как сумма $eZ = e\tilde{Z} + eZ_0$, где часть заряда eZ_0 вместе с некоторой частью электронов с концентрацией n_0 создает нейтрализованный фон, причем $Z_0 = n_0 / n_d$, где n_d – концентрация пылевых частиц. Другая, «видимая» часть заряда $e\tilde{Z}$,

обеспечивает потенциальный барьер у поверхности частицы относительно потенциала нейтрализованного фона ϕ_0 , на котором мы остановимся ниже, и определяется отношением концентрации электронов у поверхности частицы к концентрации электронов в невозмущенной области плазмы

$$V_b = kT \ln \frac{n_{es}}{n_0}, \quad (4)$$

где концентрация электронов у поверхности частицы описывается уравнением Ричардсона

$$n_{es} = v_e \exp \frac{-W_d}{kT}, \quad (5)$$

где W_d – электронная работа выхода.

При рассмотрении зародыша следует учитывать изменение работы выхода для частиц малых размеров [21]

$$W_n \cong W_d + \frac{0.39e^2}{r_n}. \quad (6)$$

Видимый заряд пылевой частицы, радиус которой r_d много меньше длины экранирования $\lambda_D = \sqrt{kT/4\pi e^2 n_0}$ описывается выражением [20]:

$$\tilde{Z} = \frac{\sqrt{2kTr_d}}{\text{sgn}(V_b)e^2} \sqrt{\exp \frac{V_b}{kT} - \frac{V_b}{kT} - 1}. \quad (7)$$

В том случае, когда исходная концентрация атомов щелочных металлов велика, в процессе конденсации участвуют не все ионы. Тогда часть электронов экранируются положительными ионами и заряд нейтрализованного фона определяется выражением

$$Z_0 = \frac{n_0 - n_i}{n_d}. \quad (8)$$

Как уже указывалось, потенциал частицы отсчитывается от потенциала нейтрализованного фона ϕ_0 . В нейтральной системе $\phi_0 = 0$, но в сложной многокомпонентной системе заряженных частиц энергетический уровень $e\phi_0$ определяет минимальную энергию свободного электрона и называется обобщенный потенциал плазмы [18]. Кулоновская энергия, приходящаяся на один электрон, может быть определена как e^2/R_e [22], где $R_e = (3/4\pi n_e)^{1/3}$ – половина среднего расстояния между электронами, n_e – средняя по всему объему концентрация электронов. Соответственно кулоновская энергия одной пылевой частицы составляет $(eZ)^2/R_w$, где Z – среднее зарядовое число частиц, $R_w = (3/4\pi n_d)^{1/3}$ – радиус Вигнера-Зейтца, n_d – общая концентрация пылевых частиц. Однако вместо полного заряда частиц Z будем использовать нейтрализованную часть заряда Z_0 , так как именно этот параметр характеризует пылевую компоненту в целом, тогда как Z является параметром только конкретной частицы. Тогда, учитывая, что на одну пылевую частицу приходится n_e/n_d электронов, можно определить энергию покоящегося электрона,

$$\epsilon\varphi_0 = \frac{(eZ_0)^2}{R_w} - \frac{e^2 n_e}{R_e n_d} = \frac{3 e^2}{2 n_d} (Z_0^2 n_d^{4/3} - n_e^{4/3}), \quad (9)$$

здесь учтено, что $\sqrt[3]{4\pi/3} \cong 3/2$.

В нашей системе присутствуют дополнительные свободные электроны как результат ударной ионизации щелочных атомов. Поэтому в уравнении (9) необходимо добавить еще один член

$$\epsilon\varphi_0 = \frac{3 e^2}{2 n_d} (Z_0^2 n_d^{4/3} - n_e^{4/3} + n_i^{4/3}), \quad (10)$$

где $R_i = (3/4\pi n_i)^{1/3}$, n_i – средняя концентрация ионов (3).

В термоэмиссионной пылевой плазме электроны распределены неравномерно, так как концентрация электронов у поверхности положительно заряженных частиц выше концентрации электронов в невозмущенной области плазмы. Поэтому невозмущенная концентрация n_0 меньше средней концентрации и соотношение между ними определяется обобщенным потенциалом плазмы (10):

$$n_e = n_0 \exp \frac{\epsilon\varphi_0}{kT}. \quad (11)$$

То есть невозмущенная концентрация электронов определяется уравнением

$$n_0 = n_e \exp \left[\frac{3e^2}{2k_B T n_d} (n_e^{4/3} - n_i^{4/3} - Z^2 n_d^{4/3}) \right]. \quad (12)$$

Это же значение обобщенного потенциала плазмы определяет и смещение ионизационного равновесия в (2).

II. Особенности конденсации в электронной среде.

Классическая теория гетерогенной конденсации (КТН) [23-25] строится на определении работы образования капли зародыша на ядре конденсации:

$$F = 4\pi r_n^2 \sigma - \frac{4}{3} \pi r_n^3 \frac{\rho}{m_M} kT \ln S + \Delta U, \quad (13)$$

где r_n – радиус зародыша, σ – поверхностное натяжение и ρ – плотность конденсированной фазы, m_M – масса молекулы (атома) вещества зародыша, S – пересыщение пара.

Последний член в (13) представляет собой изменение электростатической энергии. При этом предполагается, что возникновение зародыша на ионе приводит только к изменению поля, создаваемого ионом за счет изменения диэлектрической проницаемости. В вакууме электрическая энергия сферического объема радиуса r_n с однозарядным ионом радиуса r_i в центре равна

$$U_i = \frac{1}{8\pi} \int_{r_i}^{r_n} \left(\frac{e}{r^2} \right)^2 4\pi r^2 dr = \frac{e^2}{2} \left(\frac{1}{r_i} - \frac{1}{r_n} \right). \quad (14)$$

В классической теории нуклеации предполагается, что при конденсации этот сферический объем заполняется веществом с диэлектрической проницаемостью ϵ , поэтому изменение энергии сводится к уравнению

$$\Delta U = \frac{e^2}{2} \left(\frac{1}{\varepsilon} - 1 \right) \left(\frac{1}{r_i} - \frac{1}{r_n} \right). \quad (15)$$

Типичные зависимости работы по образованию зародыша при гетерогенной конденсации на ионах (13) от радиуса зародыша при разных значениях пересыщения представлены на рис. 1. При значении радиуса зародыша $r = r_{\text{eq}}$ работа принимает минимальное значение, чему соответствует образование устойчивых, равновесных с паром, зародышей. Однако, при низких значениях пересыщения для их роста необходимо преодоление активационного барьера E_{act} . При увеличении пересыщения активационный барьер уменьшается вплоть до нуля, что приводит к неограниченному росту зародышей.

При значении радиуса зародыша $r = r_{\text{cr}}$ работа принимает максимальное значение, чему соответствует образование неустойчивых критических зародышей. В этом случае имеет место флуктуационный механизм образования зародышей – такой же, как и при гомогенной конденсации. Если радиус зародыша меньше r_{cr} , он испаряется, если же радиус зародыша больше r_{cr} он растет, потребляя конденсирующееся вещество. Гомогенная конденсация описывается уравнением Кельвина [25], из которого для критического радиуса следует:

$$r_{\text{cr}} = \frac{2m_M \sigma_0}{\rho k T \ln S}. \quad (16)$$

Образование зародыша в среде, насыщенной электронами, сопровождается его зарядкой. На поверхности зародыша следует рассматривать два встречных потока электронов. Один поток – на поверхность зародыша за счет спорадических столкновений. Навстречу этому потоку направлен поток термоэлектронной и фотоэлектронной эмиссии электронов с поверхности зародыша. В результате на поверхности зародыша возникает динамическое равновесие потоков, которое удерживается электрическим полем за счет приобретения зародышем заряда. Обмен электронами между зародышем и газом приводит к изменению работы F . Эмитированные зародышем электроны переносят в газ не только заряд, но и энергию, уменьшая работу F ; а обратный поток электронов на поверхность зародыша увеличивает работу. Баланс этих потоков определяет изменение F в результате межфазного обмена электронами, которое, в соответствии с [14], может быть выражено в виде:

$$\Delta U_{\text{ex}} = -Z_n \left(W_n + \frac{3}{2} kT \right), \quad (17)$$

где Z_n – зарядовое число зародыша, W_n – работа выхода (6).

Зарядка зародыша требует, так же, изменения уравнения (15). Когда диэлектрический зародыш приобретает заряд, его следует рассматривать как объемно заряженный шар. В этом случае к энергии собственно иона добавляется энергия заряженного шара

$$U_b = \frac{3}{5} \frac{e^2 Z_n^2}{\varepsilon r_n}.$$

Тогда изменение электрической энергии, которое следует использовать вместо (15) равно

$$\Delta U_z = \frac{e^2(\varepsilon-1)}{2\varepsilon} \left[\frac{6}{5} \frac{Z_n^2}{(\varepsilon-1)r_n} + \frac{1}{r_n} - \frac{1}{r_i} \right]. \quad (18)$$

Такое изменение энергии справедливо, если конденсируются окислы металлов. Однако возможна конденсация и самих металлов. В этом случае вещество зародыша оказывается проводником, то есть весь заряд сосредоточен на поверхности зародыша и равен, с учетом заряда иона $Z_n = Z_0 + \bar{Z} + 1$, а изменение энергии составляет

$$\Delta U_z = \frac{e^2}{2} \left[\frac{Z_n^2 + 1}{r_n} - \frac{1}{r_i} \right]. \quad (19)$$

Кроме того, следует учесть, что заряд зародыша приводит к образованию на его поверхности двойного электрического слоя и, соответственно, к изменению поверхностного натяжения σ , поправка к которому определена в [14, 15] как

$$\sigma_z = -\frac{Z_0 V_b}{4\pi r_n^2} - \frac{\sqrt{2}(kT)^2}{6\pi e^2 r_n} \left(\exp \frac{V_b}{kT} - \frac{V_b}{kT} - 1 \right)^{3/2}. \quad (20)$$

В результате, работа по образованию зародыша при гетерогенной конденсации в среде, насыщенной электронами определяется следующими выражениями [15]:

$$F = 4\pi r_n^2 \left(\sigma_0 \frac{r_n}{r_n + 2\delta} + \sigma_z \right) - \frac{4}{3} \pi r_n^3 \frac{\rho}{m_M} kT \ln S - Z_n \left(W_n + \frac{3}{2} kT \right) + \begin{cases} \frac{e^2}{2} \left[\frac{Z_n^2}{r_n} + \frac{1}{r_n} - \frac{1}{r_i} \right] & \text{— для проводника} \\ \frac{e^2(\varepsilon-1)}{2\varepsilon} \left[\frac{6}{5} \frac{Z_n^2}{(\varepsilon-1)r_n} + \frac{1}{r_n} - \frac{1}{r_i} \right] & \text{— для диэлектрика} \end{cases} \quad (21)$$

III. Формирование равновесных зародышей.

Рассмотрим протекание первой стадии процесса ион-индуцированной гетерогенной конденсации. При сварке электродами с покрытиями различного вида верхний предел интенсивности выделений ТССА составляет 10 мг в секунду [3]. Примем это значение в качестве массового расхода потока паров конденсирующегося вещества из зоны дуги $\delta m_0 = 10^{-2} \text{ г/с}$. Элементный состав ТССА, образующийся при сварке покрытиями электродами зависит от состава сварочных материалов и меняется в широких пределах. Мы будем рассматривать пары, содержащие элементы с долями, соответствующими составу ТССА рутиловых электродов при сварке углеродистых конструкционных сталей [10]. На первой

стадии конденсации нас интересует только содержание железа и щелочных металлов, доли которых составляют $g_{Fe} = 0.36$, $g_K = 0.06$, $g_{Na} = 0.03$.

При смешивании потока паров с окружающим воздухом парциальные давления конденсирующихся веществ в парогазовой смеси (P_i) и, следовательно, их пересыщение ($S_i = P_i/P_{i,sat}$) нетрудно рассчитать, задавая температуру смешения и элементный состав паров

$$P_i = \frac{\delta m_i / \mu_i}{\delta m_0 / \mu_0 + \delta m_{air} / \mu_{air}} P, \quad (22)$$

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_0 – кажущаяся атомная масса потока паров, которая определяется элементным составом и в рассматриваемом случае равна

$$\mu_0 = \left(\sum_i \frac{g_i}{\mu_i} \right)^{-1} = 26 \text{ г/моль};$$

μ_{air} – молекулярная масса воздуха; δm_{air} – массовая скорость увлечения (захвата) окружающего воздуха потоком паров; $P = 1.01 \cdot 10^5 \text{ Па}$ – атмосферное давление.

Массовая скорость увлечения окружающего воздуха потоком паров δm_{air} определяется текущей температурой парогазовой смеси T , температурой окружающей среды T_∞ и температурой потока паров из зоны дуги T_0 :

$$\delta m_{air} = \frac{T_0 - T}{T - T_\infty} \delta m_0. \quad (23)$$

Примем начальную температуру равной 3000K и рассмотрим поток паров на выходе из зоны дуги ($T = T_0$, $\delta m_{air} = 0$). Эта область максимально насыщена ионами. Исходя из содержания в парах калия (6%) и натрия (3%), для температуры 3000K получим из (3) концентрацию ионов $n_i = 1.5 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$. Пересыщение паров железа в этой области составляет $S_{Fe} = 0.17$ и, согласно классической теории нуклеации, образование зародышей при этом невозможно – в уравнении Кельвина (16) $\ln(S)$ имеет отрицательный знак. Однако появление значительного ($Z \gg 1$) заряда зародыша в результате межфазного электрического взаимодействия приводит к возможности образования равновесных иониндуцированных зародышей (r_{eq}), так как заряд удерживает сконденсированное вещество. При этом, чем больше заряд зародыша, тем большее число атомов он удерживает. Образование критических зародышей (r_{cr}) на этой стадии не происходит и энергия активации роста равновесных зародышей бесконечно большая, то есть они не растут.

Для определения радиуса равновесных зародышей необходимо рассчитать зависимость работы (21) от радиуса зародыша и определить минимум этой функции. При этом возникает задача по определению заряда зародыша, который зависит от параметров среды, в том числе и от концентрации пылевых час-

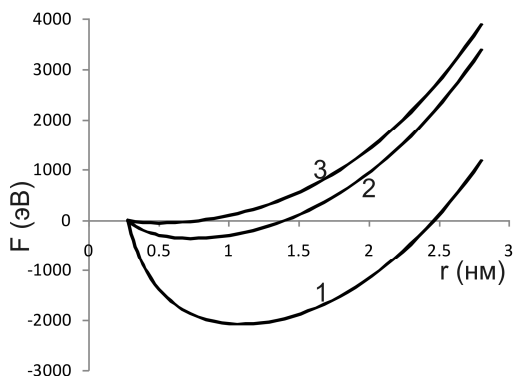


Рис.2. Зависимость работы F от радиуса зародыша при разных концентрациях зародышей: 1 – 10^{11} см^{-3} ; 2 – 10^{12} см^{-3} ; 3 – 10^{13} см^{-3} .

тиц, то есть самих зародышей. Таким образом, задача оказывается самосогласованной, так как процесс конденсации зародышей определяется количеством самих зародышей.

В начальный момент времени, когда конденсация еще не началась, параметры среды определяются термоэмиссией электронов с поверхности частиц дезинтеграции и ионизацией атомов калия и натрия. Примем средний радиус частиц дезинтеграции равным 1 микрон, а их концентрацию положим равной 10^3 см^{-3} . Гетерогенная конденсация паров железа, в таком случае, приведет к образованию равновесных зародышей радиусом $r_{\text{eq}} = 4.2 \text{ нм}$. Работа по образованию таких зародышей составляет $F = -1.2 \cdot 10^4 \text{ эВ}$, то есть процесс сильнонеравновесный и представляет собой взрывную конденсацию.

Как уже отмечалось, именно заряд зародыша удерживает его от испарения и, так нейтральность системы определяется произведением Zn_d , увеличение числа зародышей сопровождается уменьшением их заряда и, соответственно, размера. Например, при концентрации зародышей в парогазовой смеси 10^{11} см^{-3} их радиус равен $r_{\text{eq}} = 1.1 \text{ нм}$, заряд составляет $Z = 34.5$ (кривая 1, рис.2); при концентрации 10^{12} см^{-3} радиус зародышей $r_{\text{eq}} = 0.71 \text{ нм}$, заряд $Z = 15.5$ (кривая 2, рис.2); при концентрации 10^{13} см^{-3} радиус зародышей $r_{\text{eq}} = 0.47 \text{ нм}$, заряд $Z = 7$ (кривая 3, рис.2).

Самосогласованность задачи предполагает, что из всех возможных состояний системы реализуется некоторое одно. Нам необходимо найти критерий, определяющий это одно реализуемое состояние системы. Обратим внимание на то, что согласно расчетам, во всех случаях потенциальный барьер на границе плазма-зародыш равен $V_b = -1.6 \text{ эВ} = -6.2 \text{ кТ}$, при этом поверхностная плотность заряда зародыша составляет 9 электронов на квадратный нанометр. Из этого следует, что в данном случае процесс межфазного электронного обмена и формирование области пространственного заряда не зависят от радиуса зародыша.

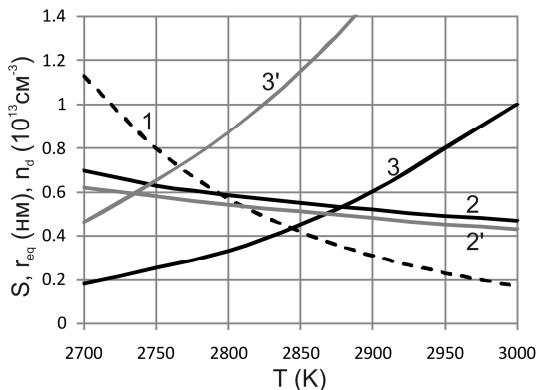


Рис.3 Температурные зависимости пересыщения (1), радиуса равновесных зародышей (2) и их концентрации (3); пунктир – изменение содержания калия до 20%.

дыша, то есть параметры среды меняются таким образом, что компенсируют влияние кривизны зародыша на потенциальный барьер.

Из расчетов также следует, что при изменении концентрации зародышей остается постоянной величина Z/R_w , которая определяет кулоновский потенциал на границе ячейки Вигнера-Зейтца. Таким образом, мы можем решить плоскую задачу [26], в рамках которой определим значение потенциала на расстоянии R_w от поверхности и приравняем полученное значение eZ/R_w . В результате получаем нелинейное уравнение относительно радиуса Вигнера-Зейтца:

$$\frac{e^2 Z}{kTR_w} = 2 \ln \left(\frac{1 + \text{th} \frac{V_b}{4kT} \exp \frac{r_{\text{eq}} - R_w}{\lambda_D}}{1 - \text{th} \frac{V_b}{4kT} \exp \frac{r_{\text{eq}} - R_w}{\lambda_D}} \right), \quad (24)$$

где левая часть и потенциал поверхности V_b являются константами для данной температуры.

Решение уравнения (25) определяет, что в рассматриваемых условиях радиус зародышей составляет 0.47 нм, а их концентрация равна $1.03 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-3}$. Изменение температуры приводит к изменению пересыщения паров железа и степени ионизации атомов щелочных металлов, что вызывает изменение радиуса равновесных зародышей и их концентрации. Рассматриваемая нами стадия процесса конденсации ($S < 1$) распространяется вплоть до температуры $T = 2735 \text{ К}$. На рис.3 представлены параметры конденсированных зародышей в температурном диапазоне 2700-3000 К. Уменьшение температуры приводит к уменьшению концентрации зародышей с одновременным ростом их размера, что связано с уменьшением интенсивности испарения капли зародыша при увеличении пересыщения.

Определяющим механизмом образования зародышей на первой стадии конденсации является их зарядка. Изменение концентрации ионов приводит к из-

менению концентрации электронов в среде и, соответственно, к изменению межфазного электронного обмена, поэтому должно сказываться на параметрах конденсированной фазы. Действительно, увеличение содержания калия в парогазовой смеси приводит к некоторому уменьшению размера зародышей (рис.3, кривая 2') и заметному увеличению их концентрации (рис.3, кривая 3'). Заметим, однако, что, несмотря на интенсивную конденсацию, заметного изменения содержания паров железа в парогазовой смеси на первой стадии не происходит, то есть атомов железа вполне достаточно для дальнейшего роста зародышей на следующих стадиях конденсации.

Заключение.

Представленная теория, учитывающая межфазный обмен электронами, позволяет описать образование высокодисперсных зародышей при пересыщении паров конденсирующегося вещества $S < 1$. Удержание атомов в зародыше при условии их интенсивного испарения обеспечивается образованием двойного электрического слоя, который заметно увеличивает поверхностную свободную энергию. Заметим, что конденсация высококипящих веществ на этой стадии конденсации возможна только для проводников, когда весь заряд сосредоточен на поверхности зародыша. В случае диэлектриков заряд равномерно распределяется по объему зародыша и роль двойного электрического слоя заметно уменьшается, то есть заряд не удерживает зародыш от испарения.

Исследование конденсации паров железа показало, что потенциальный барьер на границе плазма-зародыш и поверхностная плотность заряда остаются постоянными с изменением радиуса зародыша. Это связано с тем, что в условиях сомосогласованных процессов изменение параметров среды полностью компенсирует изменение кривизны зародыша. Такая взаимозависимость процессов является отдельной интересной задачей, которая требует дальнейшего исследования.

Литература:

1. *Походня И. К., Явдошин И. Р., Губеня И. П.* Сварочный аэрозоль – факторы влияния, физические свойства, методы анализа // Автомат. Сварка. – 2011. – № 6. – С. 39-42.
2. *Металлургия дуговой сварки. Процессы в дуге и плавление электродов / Под ред. И. К. Походни.* – Киев: Наук. Думка, 1990. – 222 с.
3. *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.
4. *Войткевич В. Г., Безрук Л. И., Есауленко Г.Б.* Электронно-микроскопическое исследование твердой составляющей сварочных аэрозолей // Автомат. Сварка. – 1984. – № 6. – С. 33-35.
5. *Voitkevich V.G.* Welding fumes formation, properties, and biological effects. – Cambridge: Abington Publishing, 1995. – 110 p.

6. *Войткевич В. Г., Явдошин И. Р., Гелескул Ю. Ф., Федорина Е. Е.* Прогнозирование биологического действия сварочной пыли при разработке новых сварочных материалов // *Автомат. Сварка.* – 1990. – № 1 – С. 40-43.
7. *Ерохин А. А.* Основы сварки плавлением. Физико-химические закономерности. – М.: Машиностроение, 1973. – 448 с.
8. *Kobayashi M., Maki S., Hashimoto Y. and Suga T.* // *Welding Journal.* – 1983. – V.62, №7. – P.190-199.
9. *Левченко О.Г.* Современные способы и средства защиты сварщиков и окружающей среды от сварочных аэрозолей // Тр. I-ой Международной науч.-практ. конф. «Защита окружающей среды, здоровье, безопасность в сварочном производстве» – Одесса, Астропринт 2002. – с. 99-113.
10. *Эннан А.А.* Физико-химические основы улавливания, нейтрализации и утилизации сварочных аэрозолей // Тр. I-ой Международной науч.-практ. конф. «Защита окружающей среды, здоровье, безопасность в сварочном производстве» – Одесса, Астропринт 2002. – с. 10-37.
11. *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, № 5. – P.328-335.
12. *Zimmer A.T., Biswas P.* Characterization of aerosols resulting from arc welding processes // *J. Aerosol Sci.* – 2001. – V. 32, № 8. – P.993-1008.
13. *Куни Ф.М., Щекин А.К., Гринин А.П.* Теория гетерогенной нуклеации в условиях постепенного создания метастабильного пара // *УФН.* – 2001. – Т.171, № 4. – С. 345-385.
14. *Vehkamaki H.* 2006 Classical Nucleation Theory in Multicomponent System – Berlin: Springer. 2006 – 176 p.
15. *Vishnyakov V.I.* Homogeneous nucleation in thermal dust-electron plasmas // *Phys. Rev. E.* – 2008. – V.78, № 1. – P. 0564061-0564065.
16. *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. 2152011-2152017.
17. *Vishnyakov V.I., Dragan G.S.* Thermodynamic reasons of agglomeration of dust particles in the thermal dusty plasma // *Condensed Matter Phys.* – 2003. – V.6, № 4. – P. 707-712.
18. *Смирнов Б.М.* Физика слабо ионизованного газа. – М.: Наука, 1978. – 416 с.
19. *Vishnyakov V.I., Dragan G.S.* Electron and Ion Statistics in the Thermal Plasma with Condensed Phase. // *Ukr. J. Phys.* – 2004. – V.49, № 2. – P. 132-137.
20. *Vishnyakov V.I.* Interaction of dust grains in strong collision plasmas: Diffusion pressure of nonequilibrium charge carriers // *Phys. Plasmas.* – 2005 – V.12, № 10. – P. 103502(1)-(6).
21. *Vishnyakov V.I., Dragan G.S.* Thermoemission (dust-electron) plasmas: Theory of neutralizing charges // *Phys. Rev. E.* – 2006. – V.74, №3 – P. 0364041-0364044.
22. *Смирнов Б.М.* Кластерная плазма // *УФН.* – 2000. – Т.170, № 5. – С.495-534.
23. *Ichimaru S.* Strongly coupled plasmas: high-density classical plasmas and degenerate electron liquids // *Rev. Mod. Phys.* – 1982. – V.54, № 4, - P. 1017-1059.

24. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Статистическая физика, часть 1 – М.: Наука. 1977. – 584с.
25. Mokross B.J. Nucleation theory and small system thermodynamics // Mater. Phys. Mech. – 2003. – V.6. – P. 13-20.
26. Райс П. Аэрозоли. Введение в теорию – М.: Мир. – 1987 – 280с.
27. Vishnyakov V.I., Dragan G.S. Electrostatic interaction of charged planes in the thermal collision plasma: Detailed investigation and comparison with experiment // Phys. Rev. E. – 2005. – V.71, №1 – P. 0164111-0164119.

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

Конденсаційне утворення твердої складової зварювального аерозолію.

1. Конденсація ненасичених парів.

Розглянута гетерогенна іон-індукційна конденсація парогазової суміші, утвореної в процесі електродугової зварки металів з врахуванням між фазного обміну електронами між утворюючими зародками конденсованої фази і іонізуючого середовища. Запропонована теоретична модель, що описує процес гетерогенної конденсації в термічній плазмі. Показано, що міжфазна взаємодія в процесі іон-індукційної конденсації призводить до утворення стійких зародків в ненасиченій парі конденсованої речовини.

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

Welding fumes condensation formation.

1. Condensation of unsaturated vapour

Heterogeneous ion-induced condensation of vapor-gas mixture formed in the process of arc welding, taking into account the interfacial electron exchange between the nucleus and ionized medium, is considered. A theoretical model describing the process of heterogeneous condensation in the thermal plasma is proposed. It is shown that the interfacial interaction in the process of ion-induced condensation leads to the formation of stable nucleus in the unsaturated vapour.