

ФІЗИКА АЕРОЗОЛІВ

УДК 539.612

Скапцов А.С.

*Белорусский государственный университет пищевых и химических технологий, кафедра
техносферной безопасности и общей физики
E-mail: a-skaptsov@yandex.ru*

Определение механических характеристик наноразмерных частиц по осаждению в диффузионной батарее сеточного типа

Предложен и экспериментально проверен метод определения механических и адгезионных характеристик системы частица-поверхность, основанный на сравнении результатов измерения размеров частиц двумя независимыми методами – по электрической подвижности частиц и диффузионным методом. В первом случае размер частиц устанавливался электростатическим классификатором частиц (модель TSI EC 3071A), а во втором – измерялся диффузионной батареей (ДБ) сеточного типа (модель TSI 3041). В опытах использованы аэрозоли йодбензола, оксида молибдена и оксида вольфрама с размером частиц от 3.05 нм до 15.4 нм в диаметре. Опытные данные по проскоку аэрозоля через ДБ использованы для расчёта среднего значения эффективности адгезии и параметров теплового отскока частиц R . С применением моделей адгезии частиц к плоской поверхности определены адгезионные характеристики системы частица-поверхность: постоянная Гамакера A и удельная энергия адгезии $\sigma_{p,s}$.

***Ключевые слова:** диффузия, адгезия, частица, поверхность, электрическая подвижность.*

Введение. Исследование механических и адгезионных свойств наноразмерных частиц при взаимодействии с твёрдой поверхностью представляет интерес с научной и практической точки зрения. Множество различных факторов, влияющих на результат столкновения, сильно усложняет рассмотрение задачи в общем виде. Вместе с тем, при определенных условиях анализ процесса столкновения позволяет оценить некоторые из механических характеристик наночастиц (коэффициент Пуассона, модуль Юнга) и рассчитать адгезионные характеристики системы частица-поверхность (постоянная Гамакера, удельная энергия адгезии). Это представляется важным, поскольку механические свойства наночастиц и их адгезионные характеристики для большинства известных материалов не изучены или исследованы недостаточно полно. Особый интерес к этому диапазону размеров частиц вызван активным развитием нанотехнологии [1], связан с разработкой мембранных и волокнистых фильтров [2], выпуском аэрозольного оборудования [3,4].

Прямые и косвенные методы определения характеристик наночастиц являются дорогостоящими и имеют определенные ограничения [1]. Поэтому возникает необходимость совершенствования известных методов исследования или поиска новых подходов.

Целью данной работы стала реализация на практике метода определения механических и адгезионных характеристик системы частица-поверхность, основанный на сравнении данных, полученных двумя независимыми методами: диффузионным методом и методом электрической подвижности частиц.

Первый из них – метод восстановления функции распределения частиц по их электрической подвижности. Этот метод отличается высокой точностью и положен в основу работы аэрозольных приборов – электростатических классификаторов частиц. Заряженные частицы в таком устройстве проходят через сильное электростатическое поле, а по проскоку частиц через канал восстанавливается распределение частиц по подвижности и размеру.

Второй – диффузионный метод определения параметров аэрозоля, сущность которого заключается в сравнении рассчитанных и измеренных характеристик осаждения в некоторой модельной системе. В качестве такой системы на практике применяют диффузионные батареи (ДБ) канального или сеточного типов [3,4].

В отличие от метода разделения частиц по электрической подвижности, в диффузионном методе данные измерений во многом зависят от взаимодействия частиц с поверхностью стенок канала или волокон диффузионной батареи. Результат этого взаимодействия, в свою очередь, определяется тепловым движением частиц, а также механическими и адгезионными свойствами частиц и поверхности. Если два выше упомянутых метода одновременно применить к аэрозолю с фиксированными параметрами, то путем сравнения результатов измерений можно получить информацию об особенностях взаимодействия частиц с поверхностью. Полученные данные, в принципе, позволяют рассчитать механические и адгезионные характеристики частиц и поверхности. Повысить надёжность результатов исследований и упростить обработку данных можно путем использования в экспериментах монодисперсного аэрозоля.

Теоритические сведения. В соответствие с классической моделью фильтрации аэрозолей волокнистыми фильтрами [5] коэффициент проскока P монодисперсного аэрозоля через некоторый фильтр определяется выражением:

$$P = \exp(-E_s N), \quad (1)$$

где E_s – эффективность захвата (улавливания) частиц слоем фильтра толщиной ΔH ; $N = H/\Delta H$ – количество эффективных слоев фильтра; H – общая толщина фильтра.

Эффективность захвата, в свою очередь, можно представить в виде [2]:

$$E_s = \varepsilon \eta, \quad (2)$$

где η – эффективность столкновения частиц с поверхностью волокон в единичном слое; ε – эффективность адгезии.

Классическая теория фильтрации изначально предполагает, что $\varepsilon = 1$ и рассматривает модели осаждения только для определения эффективности столкновения η . Большая часть таких моделей являются полуэмпирическими, т.е. требуют экспериментального определения некоторых параметров для каждой конкретной конструкции и структуры фильтра.

Рассматривая ДБ сеточного типа, как волокнистый фильтр, по аналогии с (1) было предложено описывать проскок аэрозоля формулой [3]:

$$P = \exp(-nS\eta), \quad (3)$$

где n – число слоёв сеток; S – геометрический параметр сетки:

$$S = 4ah/\pi(1-\alpha)d_f, \quad (4)$$

где α – плотность упаковки волокон; h – толщина слоя сетки; d_f – диаметр волокна сетки.

Если в (3) ввести поправку на эффективность адгезии частиц, как это сделано в [2] (см. формулу (2)), то она принимает вид

$$P = \exp(-nS\epsilon\eta). \quad (5)$$

Для аэрозоля с частицами менее 0,1 мкм эффективность столкновения η хорошо описывается полуэмпирическим выражением при условии, что плотность упаковки волокон лежит в пределах $0,02 < \alpha < 0,35$, а числа Рейнольдса (Re) и Пекле (Pe) удовлетворяют условиям $Re < \alpha^{1/2}$, $Pe \geq 0.2$ [4]:

$$\eta = 2.7Pe^{2/3}, \quad (6)$$

где $Pe = d_f U/D$ – число Пекле (диффузионное); U – скорость течения газа в диффузионной батарее; D – коэффициент диффузии частиц.

Используя (4)-(6), можно получить простое выражение для оценки ϵ в зависимости от размера частиц r и их проскока P через ДБ:

$$\epsilon = \sigma r^{4/3} \ln P, \quad (7)$$

где σ – некоторый числовой параметр, который легко рассчитать по условиям эксперимента.

Подобно газовым молекулам, наночастицы при хаотическом движении сталкиваются с волокнами фильтра. Силы адгезии определяют прилипание частицы к поверхности волокон. Эффективность адгезии ϵ зависит от скорости столкновения частицы с волокном и некоторой критической скорости $V_{кр}$ [2]. Под $V_{кр}$ понимается минимальная скорость, при которой начинается отскок частиц. Все частицы, скорость которых выше $V_{кр}$, будут отскакивать от поверхности волокон. Этот эффект получил название эффекта теплового отскока частиц [2].

Для оценки $V_{кр}$ авторами [2] предложено использовать две модели адгезионного взаимодействия частица-поверхность. Первая модель (Брэдли-Гамакера или модель Б-Г), основанная на подходе Ван-дер-Ваальса, представлена в работах [6,7] и дает следующий результат:

$$V_{кр} = \sqrt{A / \pi \rho_p z_0 D_p^2}, \quad (8)$$

где A – постоянная Гамакера; ρ_p – плотность материала частицы; z_0 – минимальное расстояние между частицей и поверхностью, при котором происходит отскок частицы (при выполнении расчётов, как правило, принимают z_0 равным 0,4 нм [2]); D_p – диаметр частицы.

Вторая модель (Джонсона-Кендалла-Робертса [8] или модель Д-К-Р) позволяет рассчитать критическую скорость, вводя величину приведенной энергии адгезии $\sigma_{p,s}$ при контакте частица-поверхность:

$$V_{кр} = 3 \left[3\pi^4 (K_p + K_s)^2 \sigma_{p,s}^5 / \rho_p^3 D_p^5 \right]^{1/6}. \quad (9)$$

Здесь индексы «*p*» и «*s*» относятся к частице и поверхности, соответственно; K_p и K_s – механические константы частицы и поверхности.

Используя понятие критической скорости, эффективность адгезии можно определить, как отношение числа аэрозольных частиц, скорость которых меньше критической $V_{кр}$, к общему числу частиц в системе. Расчёт числа частиц возможен, если задать вид функции распределения частиц по скоростям.

Для оценки эффекта теплового отскока частиц от поверхности волокон авторами [2] введен параметр теплового отскока R , который определяется как отношение средней тепловой скорости движения частиц к критической скорости. Согласно представленным в [2] расчетам, эффективность адгезии ε практически равна 1 при условии $R < 0.4$. Если параметр R превышает указанное значение, то эффективность адгезии монотонно уменьшается, а при $R > 2$ – меняется по закону $\varepsilon \sim 1/R^3$.

Эксперимент и результаты измерений. Экспериментальные исследования выполнены на установке, блок-схема которой представлена на рис. 1.

В опытах были использованы аэрозоли йодбензола, оксида молибдена и оксида вольфрама, которые получали с помощью фотохимического (йодбензол, оксиды молибдена и вольфрама) и термоконденсационного (оксид вольфрама) генераторов ультратонких аэрозолей [9].

Генераторы позволяли получать ультратонкий аэрозоль со стандартным геометрическим отклонением от 1.5 до 2 в диапазоне размеров частиц от 3 до 20 нм (по диаметру) с численной концентрацией на входе батареи до $1.5 \cdot 10^4 \text{ см}^{-3}$ для частиц 20 нм и концентрацией до $7 \cdot 10^2 \text{ см}^{-3}$ для частиц диаметром 3 нм.

Полидисперсный аэрозоль пропусклся через электростатический классификатор частиц с длиной коллектора 0.1111 м (модель TSI EC 3071A), который разделял частицы на узкие фракции со стандартным геометрическим отклонением от 1.15 до 1.50. Далее аэрозоль поступал в диффузионную батарею сеточного типа (модель TSI 3041), которая представляет собой цилиндрический ка-

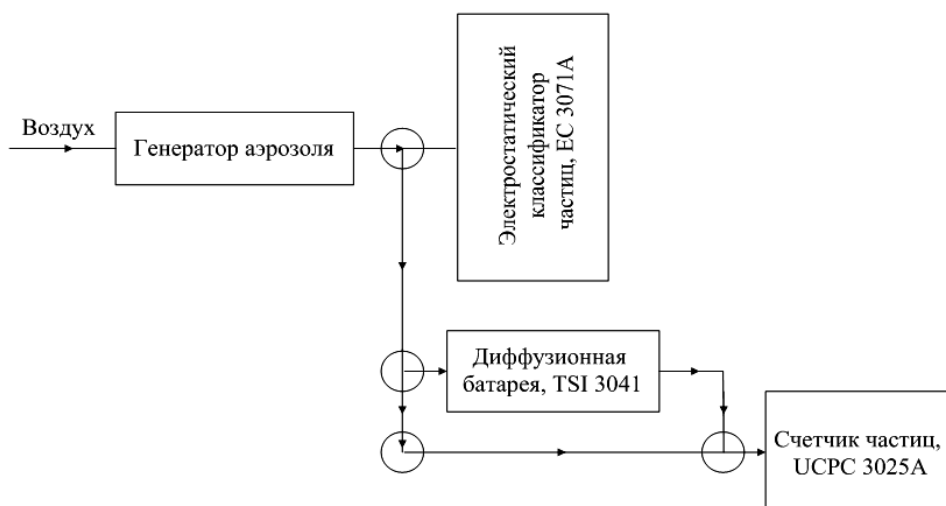


Рис. 1. Блок-схема экспериментальной установки

нал, в котором перпендикулярно к направлению течения газа размещены слои сеток SS635. После каждого слоя, который называют портом, предусмотрен отбор аэрозоля для измерения концентрации частиц. Сетки изготовлены из нержавеющей стали и имеют следующие характеристики [4]: число ячеек, приходящихся на 2.54 см длины – 635; диаметр волокна сетки – 20 мкм; толщина слоя сетки – 50 мкм; плотность упаковки волокон – 0.345; геометрический параметр $S = 1.677$ (см. формулу (4)).

Концентрация аэрозоля в портах измерялась конденсационным счётчиком ультратонкого аэрозоля (модель UCPC 3025A, TSI) с использованием компьютерной программы для управления и обработки данных диффузионной батареи. Проскок аэрозоля через порт батареи рассчитывался как отношение концентраций аэрозоля на выходе из данного порта к концентрации на входе.

Типичной формой представления данных для ДБ сеточного типа являются зависимости коэффициента проскока от числа слоев сеток и наклон кривых проскока как функция числа Пекле. Для фиксированного размера частиц в полулогарифмическом масштабе первая зависимость является линейной, что непосредственно вытекает из уравнения (3), а наклон кривой проскока – величина постоянная и может быть рассчитана по формуле:

$$M = -\lg P / n. \quad (10)$$

Если принять во внимание выражения (3) и (6), то нетрудно заметить, что наклон M является функцией двух безразмерных параметров: Pe (числа Пекле) и геометрического параметра сетки S . Для ДБ сеточного типа параметр S фиксирован и зависимость (10) становится однопараметрической. Величина наклона кривых проскока M по существу представляет собой эффективность улавливания частиц единичным слоем батареи.

На рис. 2 приведены данные по проскоку аэрозольных частиц через ДБ. Здесь же пунктиром показаны теоретические прямые, рассчитанные по форму-

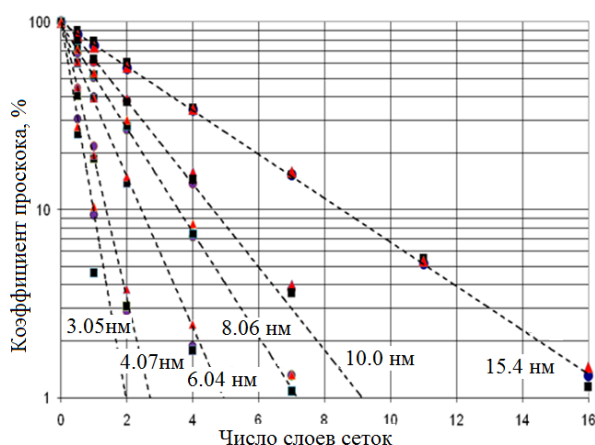


Рис. 2. Зависимость коэффициента проскока аэрозоля P от числа слоев сеток диффузионной батареи n для различных размеров и материала частиц: \blacktriangle – оксид молибдена, \blacksquare – оксид вольфрама, \bullet – йодбензол, - - - - теория

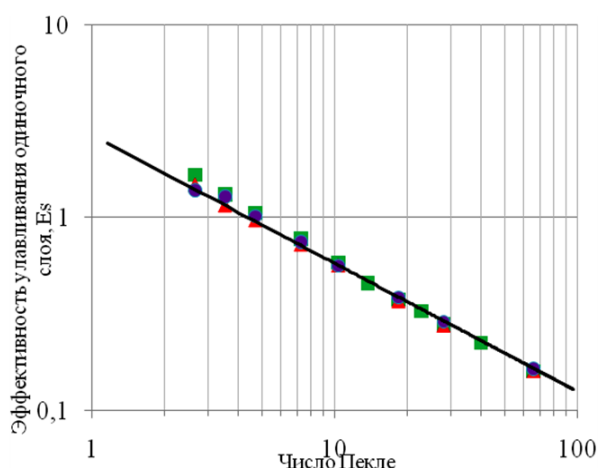


Рис. 3. Эффективности улавливания аэрозольных частиц одиночным слоем волокон диффузионной батареи E_s от числа Пекле Pe : \blacktriangle – оксид молибдена, \blacksquare – оксид вольфрама, \bullet – йодбензол, — — — теория

ле (3) для частиц указанных размеров. Установлено, что экспериментальные данные с точностью до 12% согласуются с теоретическими.

По результатам измерений рассчитана эффективность улавливания частиц E_s единичным слоем ДБ. Расчёты E_s выполнялись следующим образом. Для заданного размера частиц через каждый из портов ДБ рассчитывался коэффициент проскока, как отношение численной концентрации частиц на выходе и входе в порт. Полученное значение делилось на число слоев сеток, размещенных в данном порте и, далее, находилось среднее значение по всем слоям, через которые происходил проскок частиц.

Результаты расчётов приведены на рис.3 в виде зависимости E_s от числа Пекле. Анализ данных показывает, что при $Pe > 10$ ($D_p > 6$ нм) результаты измерений удовлетворительно согласуются с теоретическими. При меньших значениях Pe наблюдается некоторое расхождение с теорией. При этом теоретические значения были рассчитаны без учета эффекта теплового отскока частиц.

Опытные данные по проскоку аэрозоля через ДБ использованы для расчёта среднего значения эффективности адгезии ε по формуле (7). Результаты расчётов приведены в табл. 1.

Анализ значений из табл. 1 показывает, что эффективность адгезии частиц ε исследуемых веществ к поверхности нержавеющей стали зависит от размера и вещества частицы. Для частиц размером более 6 нм величина ε практически равна 1, что соответствует прилипанию частиц к поверхности сеток. С уменьшением размера частиц до 3.05 нм эффективность адгезии уменьшается до 0.88 для йодбензола и 0.84 и 0.81 для оксидов молибдена и вольфрама, соответственно. Очевидно, что расхождение в значениях ε для разных веществ объясняется отличием в свойствах частиц.

Расчитанным значениям ε соответствуют свои значения параметра теплового отскока частиц R . Последние были определены в предположении, что распределение аэрозольных частиц по скоростям описывается функцией Максвелла. Результаты вычислений параметра R представлены в табл.2.

Как следует из приведенных данных, для каждого вещества прослеживается тенденция к уменьшению параметра R с увеличением размера частиц. Наибольшее значение R соответствует частицам оксида вольфрама, а наименьшее – частицам йодбензола. Ранее отмечалось, что значение параметра R равное 0.4 является некоторым граничным значением, определяющим отскок либо прилипание частиц к поверхности. Представленные в табл. 2 значения R свидетельствуют о том, что в проведенных экспериментах только для частиц размером 3.05 нм проявлялся эффект теплового отскока частиц от поверхности волокон. Для других размеров частиц величина параметра R лежит близко к граничному значению. Поэтому отскок частиц при соударении с волокном либо маловероятен, либо лишь незначительная часть от общего числа частиц отскакивает при соударении.

Воспользуемся упомянутыми ранее моделями адгезии частиц для оценки адгезионных и механических характеристик системы частица-поверхность. Если $\varepsilon < 1$, то это означает, что при соударении частиц с поверхностью часть их

способна отскакивать от неё. Соотношение между тепловой и критической скоростью определяется параметром теплового отскока R . Принимая во внимание приведенные выше значения параметра R , рассчитываем постоянную Гамакера A и удельную энергию адгезии. Для определения значений механических констант K_p и K_S использован подход, применяемый для одиночных кристаллов [10]. Результаты расчётов приведены в табл.3.

Как свидетельствуют данные из табл. 3, для обеих характеристик (A и $\sigma_{P,S}$) существует определенная зависимость от размера частиц. На существование такой зависимости указывают и модели адгезии. Действительно, если принять

Таблица 1 Среднее значение эффективности адгезии ϵ наночастиц оксидов молибдена, вольфрама и йодбензола к нержавеющей стали

Размер частиц, нм	Вещество наночастиц		
	Йодбензол	Оксид молибдена	Оксид вольфрама
3.05	0.88	0.84	0.81
4.07	0.93	0.91	0.89
5.05	0.95	0.94	0.95
6.04	0.97	0.95	0.96
8.06	1.0	1.0	1.0

Таблица 2 Параметр теплового отскока R наночастиц оксидов молибдена, вольфрама и йодбензола от поверхности нержавеющей стали

Размер частиц, нм	Вещество наночастиц		
	Йодбензол	Оксид молибдена	Оксид вольфрама
3.1	0.65	0.78	0.85
4.1	0.45	0.49	0.52
5.1	0.41	0.45	0.46
6	0.36	0.38	0.39
8.1	0.28	0.31	0.32
10	0.2	0.2	0.2
15.4	0.1	0.1	0.1

Таблица 3 Значения постоянной Гамакера A и удельной энергии адгезии $\sigma_{P,S}$ для частиц йодбензола, оксидов молибдена и вольфрама к нержавеющей стали

Размер частиц, нм	Вещество частицы					
	Йодбензол		Оксид молибдена		Оксид вольфрама	
	$A \cdot 10^{-20}$ Дж	$\sigma_{P,S}$ Дж/м ²	$A \cdot 10^{-20}$ Дж	$\sigma_{P,S}$ Дж/м ²	$A \cdot 10^{-20}$ Дж	$\sigma_{P,S}$ Дж/м ²
3.1	21.5	$7.1 \cdot 10^{-2}$	7.4	$3.6 \cdot 10^{-3}$	5.1	$2.2 \cdot 10^{-3}$
4.1	20.3	$6.1 \cdot 10^{-2}$	6.8	$2.9 \cdot 10^{-3}$	4.9	$1.9 \cdot 10^{-3}$
5.1	19.2	$4.8 \cdot 10^{-2}$	6.6	$2.6 \cdot 10^{-3}$	4.6	$1.6 \cdot 10^{-3}$

равными тепловую и критическую скорости, то из модели Б-Г следует, что постоянная Гамакера $A \sim D_p^{-0,25}$ (D_p – диаметр частиц). В свою очередь, в соответствии с моделью Д-К-Р $\sigma_{p,s} \sim D_p^{-0,8}$. Во всех случаях увеличение размера частиц сопровождается уменьшением и постоянной Гамакера и удельной энергии адгезии.

Значения постоянной Гамакера и удельной энергии адгезии для исследованных материалов в литературе отсутствуют. Поэтому полученные результаты можно сравнить, например, с оксидами других металлов. Так постоянные Гамакера, полученные другим методом, составляют: для оксида магния $10.6 \cdot 10^{-20}$ Дж, а для оксида кальция – $12.4 \cdot 10^{-20}$ Дж [11]. Нетрудно видеть хорошее соответствие рассчитанных значений постоянной Гамакера с известными. Удельные энергии адгезии для большинства веществ лежат в пределах от 0.001 до 0.1 Дж/м² [2]. Полученные при обработке опытных данных значения $\sigma_{p,s}$ укладываются в отмеченный интервал.

Таким образом, применяемый в данной работе подход к анализу, обработке и представлению экспериментальных данных по осаждению частиц в диффузионной батарее может быть использован для получения информации об адгезионных и механических характеристиках системы частица-поверхность.

Выводы. Предложен и экспериментально проверен метод определения механических и адгезионных характеристик системы частица-поверхность, который основан на сравнении опытных данных, полученных диффузионным методом и методом электрической подвижности частиц.

Получены опытные данные по проскоку аэрозоля с размером частиц от 3.05 до 15.4 нм в диаметре через диффузионную батарею сеточного типа, которые использованы для расчёта среднего значения эффективности адгезии по формуле, учитывающей возможность отскока частиц от поверхности волокон. Установлено, что эффективность адгезии ϵ частиц исследуемых веществ к поверхности нержавеющей стали зависит от размера и вещества частицы.

Расчитаны параметры теплового отскока частиц R в предположении, что распределение аэрозольных частиц по скоростям описывается функцией Максвелла. Установлено, что для частиц размером 3.05 нм наибольшее значение параметра R равно 0.85 соответствует частицам оксида вольфрама, а наименьшее равно 0.65 – частицам йодбензола.

С использованием моделей адгезии и рассчитанных параметров теплового отскока R определены адгезионные характеристики системы частица-поверхность: постоянная Гамакера и удельная энергия адгезии. Как свидетельствуют результаты расчётов, для обеих характеристик существует определенная зависимость от размера частиц, на существование которой указывают и модели адгезии. Общей закономерностью во всех случаях является уменьшение и постоянной Гамакера, и удельной энергии адгезии с увеличением размера частиц.

Литература:

1. Pui D.Y.H., Da-Ren Chen Nanometer particles: a new frontier for multidisciplinary research // J. Aerosol Sci. – 1997. – Vol.28, No.4. – P.539-544.
2. Wang H.-C., Kasper G. Filtration efficiency of nanometer size aerosol particles // J. Aerosol Sci. – 1991. – Vol.22, No.1. – P.31-41.
3. Cheng, Y.S., Yeh H.C. Theory of a screen-type diffusion battery // J.Aerosol Sci. – 1980. – Vol.11, No4. – P.313-320.
4. Yeh H.C., Cheng Y.S., Orman M.M. Evaluation of various types of wire screens as diffusion battery cells // J.Colloid Interface Sci. – 1982. – Vol.86. – P.12-16.
5. Pich J. The filtration theory of high dispersed aerosols // Staub Reinhalt der Luft. – 1965. – No.5. – P.16-23.
6. Rogers L.N., Reed J. The adhesion of particles undergoing an elastic-plastic impact with a surface // J.Phys.D: Applied Physics. – 1984. – Vol.17. – P.677-689.
7. Fichman M., Pnueli D. Sufficient conditions for small particles to hold together because of adhesion forces // J. Appl. Mech. – 1985. – Vol.52. – P.105-108.
8. Jonson K.L., Kendal K., Roberts A.D. Surface energy and the contact of elastic solids // Proc. R. Soc. Lond.. – 1971. – Vol.324. – P.301-315.
9. Baklanov A.M., Dubtsov S.N., Caldow R., Havlicek M., Sem, G. // J.Aerosol Sci. – 1995. – Vol. 26. – P.S751-S752.
10. Simmons G., Wang H. Single crystal elastic constants and calculated aggregate properties: a handbook. – The M.I.T. Press, England, 1996. – 338p.
11. Brown R.C. Air filtration. - Pergamon Press, Oxford-New York-Seoul-Tokyo, 1993. – 272 p.

Skaptsov A.S.

Determination of mechanical characteristics of nanoscale particles by deposition in a screen-type diffusion battery

SUMMARY

The method for determining the mechanical and adhesion characteristics of the particle-surface system based on a comparison of the results of particle size measurements by two independent methods – by the electric mobility of particles and by the diffusion method - was proposed and experimentally tested. In the first case, the particle size was established by an Electrostatic classifier of particle (model TSI EC 3071A), and in the second case, it was measured by a screen type diffusion battery (DB) (model TSI 3041). Iodobenzene, molybdenum oxide, and tungsten oxide aerosols with particle sizes ranging from 3.05 nm to 15.4 nm in diameter were used in the experiments. Experimental data on aerosol penetration through DB were used to calculate the average value of adhesion efficiency and thermal rebound parameters of particles. The adhesion characteristics of the particle-surface system: the G-maker constant A and specific adhesion energy $\sigma_{p,s}$ were determined by using the models of particle adhesion to a flat surface.

Key words: *diffusion, adhesion, particle, surface, electrical mobility.*

Скапцов А.С.

Визначення механічних характеристик нанорозмірних частинок осадження в дифузійній батареї сіткового типу

АНОТАЦІЯ

Запропоновано та експериментально перевірено метод визначення механічних та адгезійних характеристик системи частинка-поверхня, заснований на порівнянні результатів вимірювання розмірів частинок двома незалежними методами – за електричною рухливістю частинок та дифузійним методом. У першому випадку розмір частинок встановлювався електростатичним класифікатором частинок (модель TSI EC 3071A), а в другому вимірювався дифузійною батареєю (ДБ) сіткового типу (модель TSI 3041). У досліджах використані аерозолі йодбензолу, оксиду молибдену та оксиду вольфраму з розміром частинок від 3,05 нм до 15,4 нм у діаметрі. Досвідчені дані по проскоку аерозолу через ДБ використано для розрахунку середнього значення ефективності адгезії та параметрів теплового відскоку частинок R . Із застосуванням моделей адгезії частинок до плоскої поверхні визначено адгезійні характеристики системи частка-поверхня: постійна Гамакера A та питома енергія адгезії σ_p, s .

Ключові слова: дифузія, адгезія, частинка, поверхня, електрична рухливість.