

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ  
ОДЕСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ  
УНІВЕРСИТЕТ імені І. І. МЕЧНИКОВА

MINISTRY OF EDUCATION AND SCIENCE  
OF UKRAINE  
ODESA I. I. MECHNIKOV NATIONAL  
UNIVERSITY

**Фізика  
аеродисперсних  
систем**

**Physics  
of aerodisperse  
systems**

**ВИПУСК**

**60**

**VOLUME**

Науковий збірник

Collection of papers

*Засновано в 1969 р.*

*Founded in 1969*

Одеса  
ОНУ  
2022

УДК 532 + 533.9 + 536 + 537.5 + 622.61

Приведено результати досліджень тепло- і масообміну в дисперсних системах при протіканні фазових і хімічних перетворень, механізмів утворення дисперсної фази, фізики горіння різноманітних речовин, критичні умови займання та погасання. Окремо розглядається газодинаміка процесів переносу дисперсної фази. Представлено результати досліджень електрофізики дисперсних систем і нелінійних процесів, які протікають в димовій плазмі.

Видання призначено для науковців, які вивчають процеси в аеродисперсних системах, зокрема аерозолях. Воно має бути корисним для студентів та аспірантів фізичних, фізико-технічних, енергетичних і хімічних факультетів, які спеціалізуються в області теплофізики дисперсних систем і фізики плазми, хімічної фізики та гідродинаміки.

**Редакційна колегія:**

д. ф.-м. н., професор	<b>Калінчак В. В.</b> (Україна)	(головний редактор)
д. ф.-м. н., професор	<b>Алтоїз Б. А.</b> (Україна)	
д. ф.-м. н., професор	<b>Асланов С. К.</b> (Україна)	
д. ф.-м. н., професор	<b>Гоцульський В. Я.</b> (Україна)	
Ph.D., професор	<b>Гриншпун С. А.</b> (США)	
д. ф.-м. н., професор	<b>Драган Г. С.</b> (Україна)	
Ph.D., професор	<b>Дрейзден С.</b> (США)	
д. ф.-м. н., професор	<b>Іваницький С.К.</b> (Україна)	
Ph.D., професор	<b>Контуш А. С.</b> (Франція)	
д. ф.-м. н., професор	<b>Контуш С. М.</b> (Україна)	
д. ф.-м. н., професор	<b>Копит М. Х.</b> (Україна)	
Ph.D., професор	<b>Новак В.</b> (Польща)	
д. ф.-м. н., професор	<b>Полетаєв М. І.</b> (Україна)	
Ph.D., професор	<b>Раслависиус Л.,</b> (Литва)	
д. ф.-м. н., професор	<b>Шевчук В. Г.</b> (Україна)	
к. ф.-м. н., доцент	<b>Орловська С. Г.</b> (Україна)	(відп. секретар)
д. ф.-м. н., доцент	<b>Черненко О. С.</b> (Україна)	(техн. секретар)
	<b>Красотова Л. М.</b> (Україна)	(техн. секретар)

Друкується згідно з рішенням вченої ради ОНУ.  
Протокол № 4 від 16 листопада 2022 р.

Включено до Переліку наукових профільних видань України (категорія Б) згідно з наказом Міністерства освіти і науки України № 1301 від 15 жовтня 2019 року.

**Адреса редакційної колегії:**

65082, Одеса, вул. Пастера, 27, Одеський національний університет імені І. І. Мечникова, кафедра загальної фізики та фізики теплоенергетичних і хімічних процесів, тел. 048 / 723-12-03, 723-62-27

Адреса в Інтернеті: <http://fas.onu.edu.ua>

E-mail: [teplophys@onu.edu.ua](mailto:teplophys@onu.edu.ua), [svetor25@gmail.com](mailto:svetor25@gmail.com), [chernalex@ukr.net](mailto:chernalex@ukr.net)

UDK 532 + 533.9 + 536 + 537.5 + 622.61

The journal publishes results of studies in the field of heat and mass transfer in disperse systems during phase changes and chemical reactions, mechanisms of dispersed phase formation. Combustion of solid, liquid and gaseous fuels is analyzed, critical conditions of ignition and extinction are considered. Gas-dynamic phenomena that determine a transport of dispersed phase are considered. Studies of electrophysics of disperse systems and non-linear processes in dusty plasma are presented. The journal is intended for scientists and engineers in field of disperse systems and, in particular, aerosols. Also it will be useful for students and PhD students of physical, physical-technical, energy and chemical faculties, specializing in thermal and plasma physics of dispersed systems, chemical physics and hydrodynamics.

*Editorial Board:*

<b>Kalinchak V. V. (Ukraine)</b>	<i>(Editor-in-Chief)</i>
<b>Altoiz B. A. (Ukraine)</b>	
<b>Aslanov S. K. (Ukraine)</b>	
<b>Gotsulskii V. Y. (Ukraine)</b>	
<b>Grinshpun S. A. (USA)</b>	
<b>Dragan G. S. (Ukraine)</b>	
<b>Dreizin E. (USA)</b>	
<b>Ivanitsky G. K. (Ukraine)</b>	
<b>Kontush A. S. (France)</b>	
<b>Kontush S. M. (Ukraine)</b>	
<b>Kopyt N. Kh. (Ukraine)</b>	
<b>Nowak W. (Poland)</b>	
<b>Raslavicius L. (Lithuania)</b>	
<b>Poletaev N. I. (Ukraine)</b>	
<b>Shevchuk V. G. (Ukraine)</b>	
<b>Orlovskaya S. G. (Ukraine)</b>	<i>(Assistant Editor)</i>
<b>Chernenko A. S. (Ukraine)</b>	<i>(technical Secretary)</i>
<b>Krasotova L. N. (Ukraine)</b>	<i>(technical Secretary)</i>

The journal is published on the decision of the Academic Council of  
Odesa I. I. Mechnikov National University of 16 November 2022

The journal is included in the list of scientific specialized editions of Ukraine (Category B) according to the Ministry of Education and Science of Ukraine order № 1301, October 15, 2019.

***Address of the Editorial Board:***

65082, Odesa, Paster str. 27,

Odesa I. I. Mechnikov National University,

Department of general physics and physics of thermoenergetical and chemical processes

Phone 048 / 723-12-03, 723-62-27

Internet address: <http://fas.onu.edu.ua>

E-mail: [teplophys@onu.edu.ua](mailto:teplophys@onu.edu.ua), [svetor25@gmail.com](mailto:svetor25@gmail.com), [chernalex@ukr.net](mailto:chernalex@ukr.net)

## ЗМІСТ

### ТЕПЛОФІЗИКА ДИСПЕРСНИХ СИСТЕМ

- Лисенков Е.А., Стрюцький О.В.* 8  
Вплив наночастинок срібла на структуру та функціональні властивості антимікробних полімерних нанокомпозитів на основі поліетиленоксиду
- Козицький С. В., Кіріян С. В.* 17  
Властивості та поведінка наночастинок
- Січкара Т.Г., Рокицький М.О., Янчевський Л.К., Рокицька Г.В., Урсул К.В., Шут М.І.* 31  
Теплофізичні властивості полімерних композитів на основі наповненого терморозширеним графітом поліхлортрифторетилену
- Бекшаєв О.Я.* 40  
Формування та інформативний зміст фотоплетизмографічного сигналу в умовах контрольованої зовнішньої компресії
- Фудулей Н.А., Горбанёв Ю.М.* 53  
Использование астрономических камер ZWO ASI120MM для исследования молекулярного рассеяния света
- Шингарев Г.Л., *Черненко О.С., Иванов М.О., Сидоров О.Є.* 63  
Температурна залежність в'язкості водно-мазутних емульсій
- Чечко В.Є., Гоцульский В.Я.* 71  
Кластеризація водних розчинів етанолу. Якісний підхід
- Глек Я.О., Івченко Д.О., Хлієва О.Я., Желєзний В.П., Желіба Ю.О.* 79  
Вплив домішок фулерену C<sub>60</sub> на значення показника заломлення та температури фазових переходів технічного парафіну

### ФІЗИКА ГОРІННЯ

- Буланин Ф.К., Нимич А.В., Опарин А.С., Сидоров А.Е., Шевчук В.Г.* 93  
Физические аспекты пожаро-взрывобезопасности горючих пылей.  
Часть 1. Воспламенение
- Черненко О.С., Шингарьов Г.Л., Иванов М.О., Калінчак В.В., Копійка О.К.* 105  
Визначення швидкості вигорання рідкого палива

## ЕЛЕКТРОФІЗИКА

<i>Вишняков В.І., Дараков Д.С., Еннан А.А., Кіро С.А.</i>	120
Виділення диму електричною дугою при газовому дуговому зварюванні	

<i>Баліка С. Д.</i>	143
Визначення $\zeta$ -потенціалу нанофлюїдів на базі розчинів електролітів за результатами вимірювань методами електричної спектроскопії та лазерної кореляційної спектроскопії	

<i>Дойков Д.М., Дойков М.Д.</i>	153
Особливості взаємодії потоків космічної плазми із атмосферними аерозолями Землі	

## ФІЗИКА АЕРОЗОЛІВ

<i>Скацов А.С.</i>	166
Визначення механічних характеристик нанорозмірних частинок осадження в дифузійній батареї сіткового типу	

<i>Іваницький Г.К., Целень Б.Я., Радченко Н.Л., Гоженко Л.П.</i>	176
Моделювання ефекту гідравлічного удару при осциляції одиночної кавітаційної бульбашки	

<i>Орловська С.Г.</i>	187
Експериментальні дослідження випаровування крапель парафінів	

<i>Іменний покажчик</i> .....	194
<i>Правила для авторів</i> .....	196

# CONTENTS

## THERMAL PHYSICS OF DISPERSE SYSTEMS

- Lysenkov E.A., Stryutsky O.V.* 8  
The effect of silver nanoparticles on the structure and functional properties of antimicrobial polymer nanocomposites based on polyethylene oxide
- Kozytskyi S.V., Kiriian S.V.* 17  
Properties and behavior of nanoparticles
- Sichkar T.G., Rokytskyi M.O., Yanchevsky L.K., Rokytska H.V., Ursul K.V., Shut M.I.* 31  
Heat physical properties of polymer composites based on polychlorotrifluoroethylene filled with thermally expanded graphite
- Bekshaev A.Ya.* 40  
Formation and informative content of photoplethysmographic signal under the conditions of controllable external compression
- Fudulei N.O., Gorbanev Yu.M.* 53  
Employment of astronomical cameras ZWO ASI120MM for investigation of molecular light scattering
- Shyngarov G.L., *Chernenko A.S., Ivanov M.A., Sydorov A.E.* 63  
Temperature dependence of the viscosity of water-fuel oil emulsions
- Chechko V.E., Gotsulskyi V.YA.* 71  
Clustering of aqueous ethanol solutions. Qualitative approach
- Hlek Ya., Ivchenko D., Khliyeva O., Zhelezny V., Zheliba Yu.* 79  
Effect of fullerene C<sub>60</sub> admixture in paraffin wax on the refractive index and phase transition temperatures

## COMBUSTION PHYSICS

- Bulanin F.K., Nimich A.V., Oparin A.S., Sydorov A.E., Shevchuk V.G.* 93  
Physical aspects of fire and explosion hazard of combustible dust.  
Part 1. Ignition.
- Chernenko A.S., Shyngarov G.L., Ivanov M.A., Kalinchak V.V., Kopyyka A.K.* 105  
Measuring the burnout rate of flammable liquids

## ELECTROPHYSICS

<i>Vishnyakov V.I., Darakov D.S., Ennan A.A., Kiro S.A.</i>	120
Fume emissions by electric arc during gas metal arc welding	
<i>Balika S.D.</i>	143
Determination of $\zeta$ -potential of nanofluids based on electrolyte solutions from the measurements by the methods of electrical spectroscopy and laser correlation spectroscopy	
<i>Doykov D.M., Doykov M.D.</i>	153
Features of the interaction of space plasma flows with atmospheric aerosols of the Earth	

## AEROSOLS PHYSICS

<i>Skaptsov A.S.</i>	166
Determination of mechanical characteristics of nanoscale particles by deposition in a screen-type diffusion battery	
<i>Ivanitsky G.K., Tselen B.Ya., Radchenko N.L., Gozhenko L.P.</i>	176
Modeling of water hammer effect during the single cavitating bubble oscillation	
<i>Orlovska S.G.</i>	187
Experimental studies of evaporation of paraffin drops	
<i>Name index</i>	195
<i>Rules for authors</i>	198

## ТЕПЛОФІЗИКА ДИСПЕРСНИХ СИСТЕМ

УДК 536.6:537.9:579.69

Лисенков Е.А.<sup>1</sup>, Стрюцький О.В.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Чорноморський національний університет імені Петра Могили, Миколаїв,  
ealysenkov@ukr.net

<sup>2</sup>Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України, Київ

### Вплив наночастинок срібла на структуру та функціональні властивості антимікробних полімерних нанокompозитів на основі поліетиленоксиду

У роботі було розроблено новий підхід до синтезу наночастинок срібла. Використовуючи методи електронної мікроскопії, диференціальної сканувальної калориметрії, імпедансної спектроскопії та диско-дифузійний мікробіологічний метод було вивчено досліджено структуру та властивості антимікробних нанокompозитних матеріалів на основі поліетиленоксиду та синтезованих частинок срібла. У результаті було отримано наночастишки срібла із середнім розміром близько 8-10 нм. Встановлено, що стабілізовані наночастишки срібла істотно впливають на основні характеристики температурних переходів та електричні властивості полімерної матриці при відносно низьких концентраціях нанонаповнювача (1-2%). Загальна електропровідність систем зростає на два порядки при введенні 2 % наповнювача. Нанокompозитний матеріал, який містить 2 % наночастинок срібла виявляє значну активність щодо *Staphylococcus aureus* (зона інгібування 22 мм).

**Ключові слова:** наночастишки срібла, полімерні нанокompозити, електропровідність, теплофізичні характеристики, антимікробні властивості.

Полімерні композитні матеріали, наповнені частинками металів, дедалі активніше використовуються у світовій практиці. Практичне застосування таких матеріалів постійно зростає, що викликано тим, що вони поєднують оптимальні властивості полімерів та неорганічних частинок [1, 2]. Особливе місце серед металополімерних композитів займають матеріали із включенням наночастинок срібла (AgNPs). Показано, що властивості наносрібла відрізняються від властивостей масивного матеріалу [3], та антимікробна активність обумовлена з одного боку високою концентрацією іонів срібла, що у розчин з наночастинок, з іншого – пролонгованим терміном такого роду впливу [4].

**Постановка задачі.** Для виготовлення матеріалів на основі полімеру та наночастинок срібла існують багато методів. Серед цих методів є плазмове нанесення, іонна імплантація, обробка розплаву, пошарового нанесення на волокно, лиття розчину та органічно-неорганічне гібридне покриття тощо [5]. Ці методи мають як свої переваги, так і недоліки. Тому підбір методу виготовлення є складною задачею і потребує подальшого вивчення.

Особливу увагу також приділяють вибору полімерної матриці. Цей вибір безпосередньо залежить від бажаного комплексу фізико-механічних та функціональних властивостей матеріалу. Серед матриць для створення полімерних нанокompозитів використовують як термопластичні, так і термореактивні полі-



мери. Поліетиленоксид (ПЕО), серед інших добре вивчених полімерів, є матрицею, яка добре підходить для інкапсуляції металевих наночастинок, таких як срібло. У роботі [6], автори досліджували нанокompозити на основі поліетиленоксиду та наночастинок срібла (AgNPs), Ці матеріали були розроблені як нові активні антимікробні та антибіоплівкові покриття. Колоїди срібла були синтезовані методом наносекундної лазерної абляції в розчині з використанням органічного розчинника, щоб забезпечити довготривалу стабільність наноколоїдів і хорошу розчинність у полімерному розчині. AgNPs були включені в біорозкладну полімерну матрицю для виготовлення композитних плівок.

Отже, поєднання матриці поліетиленоксиду та наночастинок срібла у новому матеріалі є перспективним і потребує подальшого вивчення. Тому метою даної роботи було розробка нового матеріалу на основі поліетиленоксиду та наночастинок срібла, а також дослідження його функціональних властивостей.

**1. Експериментальна частина.** Поліетиленоксид (ПЕО 1000),  $HO[-CH_2-CH_2-O-]_nH$  ( $n \approx 22$ ) молекулярної маси  $M_w = 1000$ , виробництва компанії Aldrich, був обраний полімерною матрицею. При  $T = 298$  К ПЕО-1000 є твердою речовиною з густиною  $\rho = 1070$  кг/м<sup>3</sup>. Температура плавлення  $T_{пл} \approx 34-35$  °С.

Циклічний ангідрид 2-сульфобензойної кислоти (“Aldrich”  $\geq 95\%$ ), N-метилімідазол (“Aldrich”, 99%),  $AgNO_3$  (фарм.) і тринатрійцитрат ( $C_6H_5O_7Na_3$ , фарм.) використовували без додаткової очистки; гіперрозгалужений аліфатичний олігоестерполіол Boltorn®H30 (“Perstorp” Sweden) ММ 3500 (еквівалентна ММ олігомеру за гідроксильними групами, визначена методом ацилювання, складає 117 г/екв) очищали шляхом переосадження з ацетону в етер з наступною сушкою в вакуумі (1-3 мм.рт.ст.) при температурі 25-30°C протягом 6 год; диметилформамід (ДМФА) переганяли при залишковому тиску 1-3 мм.рт.ст, а етанол та діетиловий етер використовували без перегонки.

Синтез аніонної протонної олігомерної іонної рідини гіперрозгалуженої будови ГР- $([SO_3]^- [HMim]^+)$ <sub>32</sub> здійснювали в дві стадії у відповідності з раніше розробленою нами методикою [7]. На першій стадії проводили вичерпне ацилювання олігоестерполіолу (містить 32 кінцеві первинні гідроксильні груп) циклічним ангідридом 2-сульфобензойної кислоти в ДМФА при 80-90°C з наступним частковим видаленням розчинника при зниженому тиску, висаджуванням продукту реакції в етер та сушкою вакуумі. На другій стадії отриманий продукт реакції нейтралізували N-метилімідазолом в етанолі за кімнатної температури з наступним частковим випарюванням розчинника, висаджуванням отриманої сполуки в етер, очисткою переосадженням зі спирту в етер та сушкою в вакуумі.

Синтез наночастинок Ag(0) здійснювали відновленням іонів Ag(I) в складі  $AgNO_3$  тринатрійцитратом в присутності розробленого нами олігомеру гіперрозгалуженої будови ГР- $([SO_3]^- [HMim]^+)$ <sub>32</sub> як стабілізатора їх поверхні. Метод синтезу наночастинок срібла та їх стабілізація за допомогою гіперрозгалужених олігомерів є новим, порівняно із традиційними підходами. До 0,941 г (0,002202 екв) ГР- $([SO_3]^- [HMim]^+)$ <sub>32</sub> в 22 мл води добавляли 0,125 г (0,000734 екв)  $AgNO_3$  в 8 мл води, перемішували суміш 10 хв за кімнатної температури, добавляли

0,731 г (0,002833 екв)  $C_6H_5O_7Na_3$  в 30 мл води та перемішували ще 10 хв. Далі температуру розчину піднімали до  $100^\circ C$  та кип'ятили зі зворотним холодильником 1 год. При цьому колір розчину змінювався від жовтого до коричневого. Розчин фільтрували, воду випарювали при  $70-75^\circ C$ , отриманий у вигляді коричневого осаду продукт вакуумували при залишковому тиску 1-3 мм.рт.ст. і температурі  $75-80^\circ C$ , промивали етанолом та сушили в вакуумі (1-3 мм.рт.ст.) при  $75-80^\circ C$ . Вихід продукту 0,868 г (85,2%). Отриманий продукт являє собою коричневий порошок розчинний у воді та нерозчинний в органічних розчинниках.

Наноккомпозити були приготовані методом ультразвукового змішування у розплаві за допомогою ультразвукового диспергатора УЗД-А650. Час диспергування становив 5 хв, потужність – 150 Вт.

Структурну організацію наночастинок було отримано за допомогою просвічуючого електронного мікроскопа ПЕМ-125К у Центрі колективного користування науковим обладнанням «Лабораторія матеріалознавства геліоенергетичних, сенсорних та наноелектронних систем».

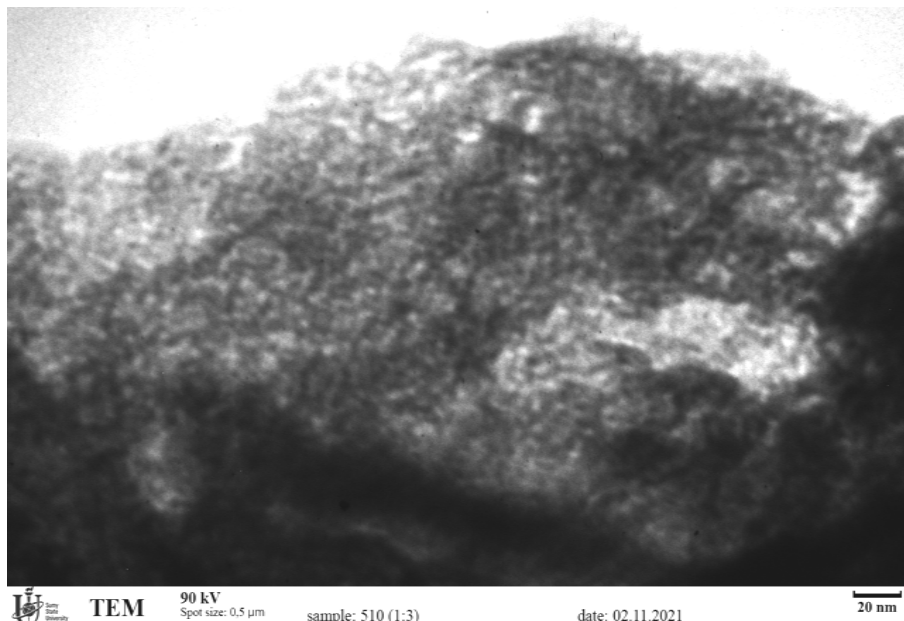
Дослідження температурних залежностей теплового потоку виконували в сухій атмосфері повітря в інтервалі температур від  $-70^\circ C$  до  $200^\circ C$  при швидкості нагрівання  $10^\circ C/хв$  методом диференціальної сканувальної калориметрії (ДСК) на приладі DSC-60 Plus (Японія). Абсолютна похибка визначення температури фазових та релаксаційних переходів становила  $0,1^\circ C$ .

Електричні властивості досліджували методом імпедансної спектроскопії, реалізованої на базі імпедансметра Е7-20. Частотний інтервал вимірювання становив від 10 Гц до 1 МГц. Товщина зразків становила 100 мкм.

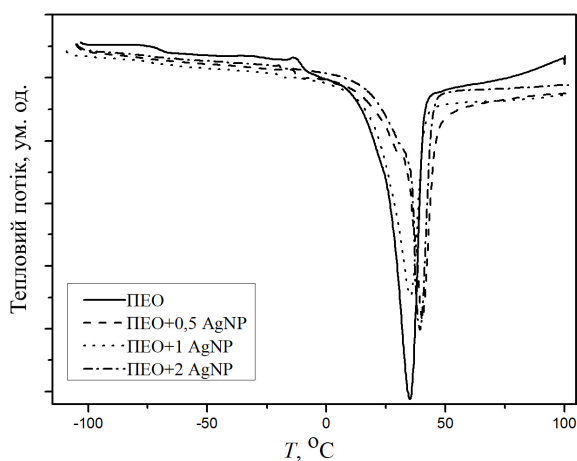
Антимікробну активність наноккомпозитів вивчали методом дифузії в агар на твердому поживному середовищі МН (Мюллера-Хінтона). Чашки Петрі з поживним середовищем МН засівали  $10\mu L$  інокуляту тест-мікроорганізмів *S. aureus* та *E. coli* з розрахунку  $2 \cdot 10^5$  КУО/мл. Попередньо виготовлені зразки наноккомпозитів з наночастинками срібла розрізали на диски діаметром 10 мм та поміщали на поверхню поживного середовища, засіяного тест-мікроорганізмами. Чашки інкубували 24 год за температури  $37^\circ C$ . Показником антимікробної активності була наявність чіткої вільної від мікроорганізмів зони навколо диска наноккомпозиту з наночастинками срібла. Чим більша зона навколо диска, тим вища інгібувальна ефективність зразка. Контролем слугував диск наноккомпозиту без наночастинок срібла. Дослід повторювали тричі. Достовірність результатів оцінювали за *t*-критерієм Стьюдента.

**2. Результати та обговорення.** Для характеристики отриманих матеріалів на основі поліетиленоксиду та наночастинок срібла проводили дослідження структурних особливостей, основних характеристик температурних переходів та електричних властивостей, а також антимікробної активності.

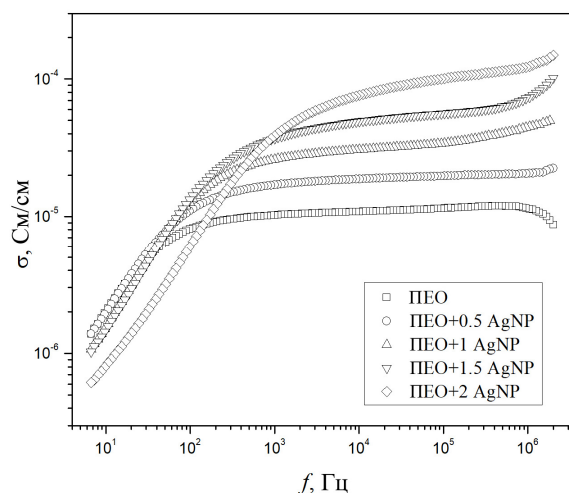
**Мікроструктурні особливості наночастинок срібла.** На рис. 1 приведена мікрофотографія для наночастинок срібла, що здійснювали відновлення іонів  $Ag(I)$  в складі  $AgNO_3$  тринатрійцитратом у присутності розробленого нами іонвмісного олігомеру гіперрозгалуженої будови як стабілізатора їх поверхні. Мікрофотографія отримана за допомогою просвічуючого електронного мікрос-



**Рис. 1.** ПЕМ зображення для наночастинок срібла у порошкоподібному стані.



**Рис. 2.** Залежності теплового потоку від температури наноконкомпозитів на основі ПЕО, наповненого наночастинами срібла



**Рис. 3.** Частотна залежність електропровідності для систем ПЕО-АгNP.

копа для сухого дрібнодисперсного порошку із синтезованих наночастинок. На фотографії спостерігаються розподібна структура, що складається із нанорозмірних частинок. Видно, що частинки мають структуру типу ядро-оболонка, де наночастинка срібла є ядром, а органічний стабілізатор – оболонкою. Аналіз мікрофотографій показав, що середній розмір отриманих наночастинок становить 8-10 нм.

**Особливості температурних переходів у системі ПЕО-наночастинки срібла.** На рис. 2 представлені дані диференціальної сканувальної калориметрії для систем на основі ПЕО в температурному інтервалі від -100 до 100 °С.

Для всіх наноконкомпозитів на залежностях теплового потоку від температури спостерігається два температурних переходи: склування та плавлення. Процес розсклування відбувається в температурному інтервалі -81 – -76 °С. Інтенсивні максимуми в області температур від -10 до 60 °С вказують на плавлення кри-

**Таблиця 1.** Температури переходів, ентальпія плавлення та ступінь кристалічності наноккомпозитів на основі ПЕО.

Назва	$T_g, ^\circ\text{C}$	$T_m, ^\circ\text{C}$	$\Delta H_m, \text{Дж/г}$	$\chi_c, \%$
ПЕО	-78.2	35.3	125.2	75.3
ПЕО+0,5% AgNP	-77.4	34.8	89.2	50.8
ПЕО+1% AgNP	-76.1	32.1	83.2	47.4
ПЕО+2% AgNP	-77.7	33.7	86.2	48.5

талічної фази ПЕО. У табл. 1 наведені основні характеристики процесу плавлення для ПЕО та наноккомпозитів на його основі.

З рис. 2 та табл. 1 видно, що наночастинки срібла значно впливають на температури плавлення  $T_m$  та склування  $T_g$  полімерної матриці ПЕО. Дана відмінність проявляється у температурах фазових та релаксаційних переходів наноккомпозитів, які змінюються зі збільшенням вмісту наповнювача, проявляючи екстремальну поведінку. Як температура плавлення, так і температура склування спочатку знижуються, при збільшенні вмісту наповнювача у системі.

При вмісті наповнювача, що складає 1 % відповідні температури набувають свого мінімального значення. Після зростання кількості AgNP у системі спостерігається незначне підвищення температур плавлення та склування.

Із залежностей теплового потоку від температури було розраховано ступінь кристалічності наноккомпозитів на основі ПЕО, за допомогою рівн. (1) [8]:

$$\chi_c = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_{m,c}}, \quad (1)$$

де  $\Delta H_m$  – виміряна ентальпія плавлення,  $\Delta H_{m,c}$  – ентальпія плавлення 100% кристалічного полімера (для ПЕО,  $\Delta H_{m,c} = 165,5$  Дж/г [8]).

Значення ступеня кристалічності для досліджуваних систем, розраховані за рівн. (1), приведені в табл. 1. Видно, що введення наночастинок срібла у полімерну матрицю, призводить до значного зниження кристалічності ПЕО.

При низькому вмісті AgNP (< 1%) наявність розвиненої поверхні наповнювача перешкоджає процесам теплового руху молекул полімерної матриці і, таким чином, впливає на її основні характеристики температурних переходів. Це знижує кристалічність і температуру плавлення при концентрації AgNP 1%, утворюється мережа, подібна до перколяційної сітки вуглецевих нанотрубок [9]. При вмісті наповнювача більше 1% наночастинки починають утворювати агрегати (можливо, не змочуються матрицею), що призводить до зменшення поверхні наповнювача, яка здатна взаємодіяти з матрицею.

**Електричні властивості систем ПЕО-AgNP.** Оскільки срібло має високу електропровідність, необхідно було вивчити вплив AgNP на електричні властивості наноккомпозитів на основі ПЕО. Для цього вивчали залежність електричних характеристик матеріалів від частоти методом імпедансної спектроскопії. На рис. 3 приведені частотні залежності електропровідності від вмісту наночастинок срібла у широкому інтервалі частот від 10 Гц до 1 МГц.

З рис. 3 видно, що вказані залежності мають нелінійний характер. Дані залежності можна умовно розділити на дві ділянки: область зростання електропровідності та область плато. Перша область пов'язана із так званим «ефектом

блокування електроду» і, по суті, є поляризацією Максвелла-Вагнера-Сілларса (*Maxwell–Wagner–Sillarseffect*). Область плато відповідає електропровідності, яка не залежить від частоти і є електропровідністю при постійному струмі –  $\sigma_{dc}$ . З рис. 3 видно, що перехід від поляризаційних ефектів до області постійного струму спостерігається при різних частотах. При цьому зі збільшенням вмісту наповнювача частота такої зміни зростає. Цей ефект пов'язаний зі збільшенням площі міжфазного шару.

Аналізуючи загальний рівень електропровідності постійного струму можна констатувати, що зі збільшенням вмісту AgNP цей рівень зростає. При цьому електропровідність досягає рівня  $10^{-4}$  См/см при вмісті наповнювача рівному 2 %. Цей ефект пов'язаний зі збільшенням вмісту більш електропровідних, у порівнянні із полімерною матрицею, частинок у системі. Однак варто відмітити, що отриманий рівень електропровідності є значно нижчим за електропровідність чистого срібла. Це пояснюється тим, що наночастинки срібла були стабілізовані йонною рідиною, яка, по суті, є гіперрозгалуженим полімером. Полімер створює навколо частинки оболонку, яка перешкоджає прямому проходженню носіїв заряду через частинки срібла. Тому для досліджуваних нанокомпозитних систем зростає вплив поляризаційних ефектів, а рівень електропровідності є значно нижчим за срібло.

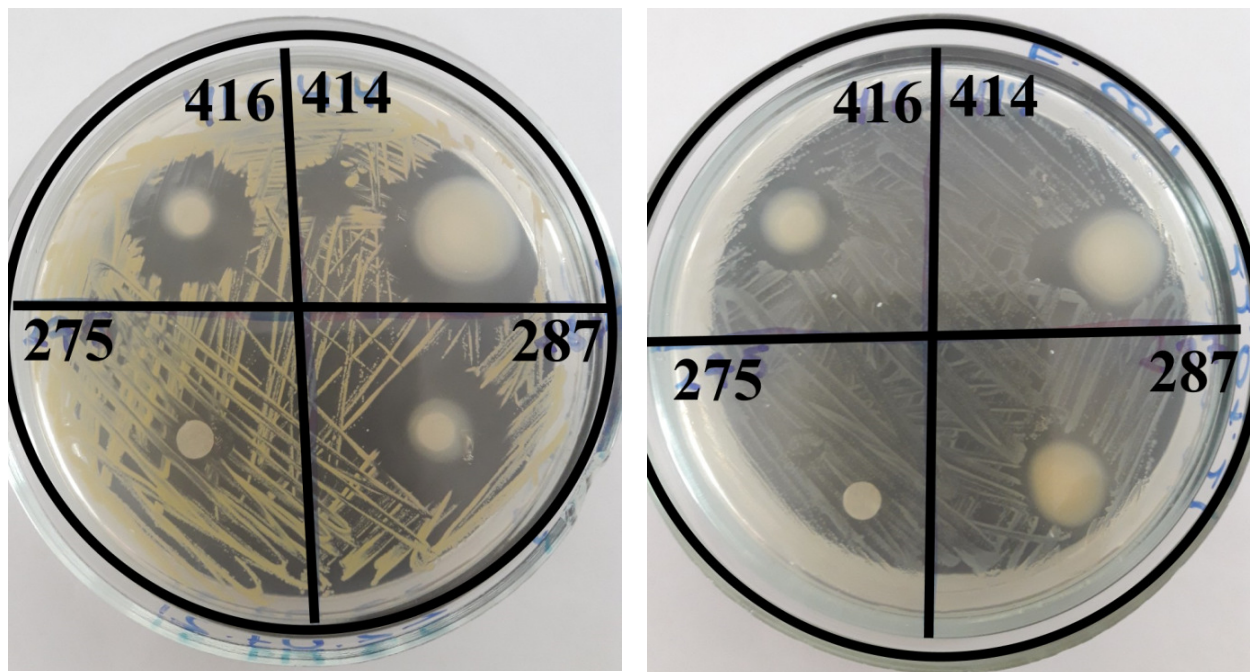
**Інгібуючі властивості систем ПЕО-наносрібло.** Природне походження досліджуваних полімерних систем є свідченням їх лояльності до довкілля і до організму людини зокрема, що відкриває широкі перспективи їх застосування у біології, медицині, фармакології тощо. З огляду на це слід було вивчити інгібуючі властивості цих матеріалів щодо грам-позитивних та грам-негативних бактерій. Нанокомпозити на основі ПЕО та наночастинок срібла демонструють високу антимікробну активність щодо штамів *S. aureus* та *E. coli*. Після 24 год інкубування при 37 °С спостерігалася наявність чистої зони навколо контурів плівок, що вказує на інгібування росту мікроорганізмів (рис. 4 і табл. 2).

Встановлено, що антимікробна активність срібловмісних нанокомпозитів залежить від вмісту наночастинок. Так для системи, яка містить 0.5 % наносрібла не спостерігається інгібіція мікроорганізмів. Такий ефект пов'язаний із недостатньою кількістю наповнювача у системі. Для матеріалів, які містять 1 % і більше AgNP гальмується ріст усіх досліджуваних бактерій.

**Таблиця 2.** Значення діаметрів (у мм) зон затримки росту мікроорганізмів (зон інгібіції) у середовищі Мюллера-Хінтона.

Назва	<i>Staphylococcus aureus</i> (золотистий стафілокок)	<i>Escherichiacoli</i> (кишкова паличка)
275 (0.5% AgNP)	–	–
287 (1.0% AgNP)	20 ± 2	13 ± 1
416 (1.5% AgNP)	20 ± 1	16 ± 1
414 (2.0% AgNP)	22 ± 1	16 ± 2

Як і очікувалося, найвищу антимікробну активність проявляють зразки, які містять 2 % наносрібла. Для цього зразка характерна зона інгібіції для бактерій золотистого стафілококу становить 22 мм, що є дуже близьким до ефекту анти-



а)

б)

**Рис. 4.** Антимікробна активність срібловмісних нанокompозитів, на основі ПЕО щодо штамів *S. aureus* (а) та *E. coli* (б).

біотиків. Отримане значення антимікробної активності для *S. aureus* виявилися значно вищими за значення, отримані авторами роботи [10] для покриттів на основі поліетиленоксиду та наночастинок срібла. У вказаній роботі зона інгібіції при наповненні 2,5 % наночастинок срібла становила 16 мм.

**Висновки.** У даній роботі було запропоновано новий підхід до синтезу стабілізованих наночастинок срібла та досліджено функціональні властивості антимікробних полімерних нанокompозитних матеріалів на основі поліетиленоксиду. Використовуючи новий підхід для синтезу було отримано наночастинок срібла із середнім розміром близько 8-10 нм. Отримані наночастинок представляють собою об'єкти типу «ядро-оболонка». Встановлено, що стабілізовані наночастинок срібла суттєво впливають на основні характеристики температурних переходів та електричні властивості полімерної матриці при відносно низьких концентраціях нанонаповнювача (~ 1-2%). При цьому температури фазових та релаксаційних переходів, а також ступінь кристалічності полімерної матриці проявляють екстремальну поведінку зі збільшенням вмісту наповнювача у системі. Показано, що електропровідність досліджуваних систем зростає зі зростанням вмісту наночастинок у системі. При вмісту 2 % наповнювача електропровідність досягає рівня  $10^{-4}$  См/см. Нанокompозит, який містить 2 % наночастинок срібла виявляє значну активність щодо *Staphylococcus aureus* (зона інгібування 22 мм). Розроблені матеріали з покращеними функціональними характеристиками в майбутньому можуть бути використані як антимікробні покриття, антимікробні плівки та креми, а також будівельні вироби з необхідними функціональними характеристиками та антимікробною функцією.

#### Література:



1. *Wan J., Fan B., Thang S.H.* Sonochemical preparation of polymer–metal nanocomposites with catalytic and plasmonic properties // *Nanoscale Adv.* –2021. – Vol. 3. – P. 3306-3315.
2. *Giliopoulos D., Zamboulis A., Giannakoudakis D., Bikiaris D., Triantafyllidis K.* Polymer/Metal Organic Framework (MOF) Nanocomposites for Biomedical Applications // *Molecules.* – 2020. – Vol. 25, № 1. – P. 185.
3. *Olmos D., González-Benito J.* Polymeric Materials with Antibacterial Activity: A Review // *Polymers (Basel).* – 2021. – Vol. 13, № 4. – P. 613.
4. *Polívková M., Hubáček T., Staszek M., Švorčík V., Siegel J.* Antimicrobial Treatment of Polymeric Medical Devices by Silver Nanomaterials and Related Technology // *Int. J. Mol. Sci.* – 2017. – Vol. 18. – P. 419.
5. *Jokar M., Loeschner K., Nafchi A.M.* Modeling of Silver Migration from Polyethylene Nanocomposite Package Response Surface Methodology // *International Journal of Food Engineering.* – 2016. – Vol. 2, № 2. – P. 96-102.
6. *Sportelli M.C., Izzi M., Volpe A., Clemente M., Picca R.A., Ancona A., Cioffi N.* Novel polyethylene oxide coatings implementing ultra-stable laser-ablated silver nanoparticles // *Applied Surface Science.* – 2020. –Vol. 507. – P. 145-156.
7. *Shevchenko V.V., Stryutsky A.V., Klymenko N.S. et. al.* Protic and aprotic anionic oligomeric ionic liquids // *Polymer.* – 2014. – Vol. 55, № 16. – P. 3349-3359.
8. *Lysenkov E.A., Klepko V.V., Golovanets V.M., Demchenko V.L.* Electric field effect on the percolative behavior of systems based on polyethylene glycol and carbon nanotubes // *Ukrainian Journal of Physics.* – 2014. – Vol. 59, № 9. – P. 906–914.
9. *Lysenkov E.A., Klepko V.V., Lysenkova I.P.* Features of Microstructure and Percolation Behavior of Polypropylene Glycol, Filled by Multiwalled Carbon Nanotubes // *Journal of Nano- and Electronic Physics.* – 2017. – Vol. 9, № 5. – P. 05021.
10. *Rujitanaroj P., Pimpha N., Supaphol P.* Preparation of Ultrafine Poly (ethylene oxide) / Poly (ethylene glycol) Fibers Containing Silver Nanoparticles as Antibacterial Coating // *2nd IEEE International Conference on Nano/Micro Engineered and Molecular Systems.* – 2007. – 1065-1070.

*Lysenkov E.A., Stryutsky O.V.*

## **The effect of silver nanoparticles on the structure and functional properties of antimicrobial polymer nanocomposites based on polyethylene oxide**

### SUMMARY

*The presence of antibacterial materials in biomedicine and related fields of science and technology has become essential. Excellent antibacterial activity and low cytotoxic potential of silver nanoparticles generally depend not only on their size, but also on the distribution in matrix media. The development of stabilized polymer-silver nanocomposites containing nanoparticles is considered to be one of the most promising solutions. We developed a new approach to the synthesis of silver nanoparticles. The structure and properties of antimicrobial nanocomposite materials based on polyethylene oxide and synthesized silver particles were studied using the methods of electron microscopy, differential scanning calorimetry, impedance spectroscopy and disk-diffusion microbiological method. As a result, silver nanoparticles with an average size of about 8-10 nm were obtained. It was established that stabilized silver nanoparticles significantly affect the thermophysical and electrical properties of the polymer matrix at relatively low concentrations of the nanofiller (1-2%). The total electrical conductivity of the systems increases by two orders of magnitude when 2% filler is added. Nanocomposite material containing 2% of silver nanoparticles shows significant activity against *Staphylococcus aureus* (inhibition zone 22 mm). The novel approach for synthesis of stabilized silver nanoparticles open a new window of possibilities in the development of new antimicrobial materials, based on various polymer matrix: from thermoplastic to elastic. The developed materials with improved functional characteristics in the future can be used as antimicrobial coatings, antimicrobial films and creams, as well as construction products with the necessary functional characteristics and antimicrobial function.*

**Keywords:** *silver nanoparticles, polymer nanocomposites, electrical conductivity, thermophysical properties, antimicrobial properties.*



UDC 546.621

**Kozytskyi S.V.<sup>1</sup>, Kiriian S.V.<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>National University “Odesa Maritime Academy”, Marine Engineering Faculty,  
DidrikhsonaSt., 8, 65000, Odesa, Ukraine

<sup>2</sup>British Columbia Institute of Technology, Marine Engineering Department,  
265 W Esplanade, V7M1A5, NorthVancouver, Canada  
E-mail: [svkozytskyi@gmail.com](mailto:svkozytskyi@gmail.com)

## **Properties and behavior of nanoparticles**

*The methods of obtaining nanomaterials have been described, and the conditions for the formation of nanoparticles of a given size have been assessed. It has been shown that the surface energy of the nano-sized particles, due to a large portion of surface atoms, is significantly greater than the surface energy of the microparticles resulting in the non-equilibrium state of the former with the possibility to self-organize forming, in particular, strong and wear-resistant cladding films from the metallic nanoparticles on the friction surfaces. To explain the interaction of the nanoparticles, which are at the boundary of the quantum and classical states, with the environment, the main provisions of quantum mechanics have been used. The mutual interaction between the bare nanoparticles and between the nanoparticle and a surface, separated by the environment, has been considered. It has been shown that without the stabilization with surfactants, metallic nanoparticles will aggregate; in turn, the nature of the interaction between the nanoparticles with the solid substrates is determined by their dielectric constants. The paper presents an overview of the development of the nanotechnology industry, indicates the commercial demand for nanomaterials, marks the countries that are leaders in the production of nanomaterials, and lists the main elements used for the production of metallic nanopowders.*

**Keywords:** *production methods, surface energy, non-equilibrium, self-organization, quantum behavior.*

**Introduction.** When the size of the substance changes along the one, two or three coordinates to the size of a nanometer scale, a new quality, new properties and characteristics appear [1]. Materials, containing structural elements whose dimensions do not exceed 100 nm in at least one dimension, are classified as nanomaterials.

In 1959, R. F. Feynman, who is considered the founder of nanotechnology, noted [2], “I am sure that by learning to regulate and control structures at the atomic level, we will obtain materials with completely unexpected properties and discover completely unusual effects.” In 1974, the Japanese physicist N. Taniguchi introduced the term “nanotechnology,” proposing to describe mechanisms with a size smaller than one micron. Physicists and chemists began to research the methods of obtaining nanomaterials and their special properties, and the achieved scientific results were awarded six times with Nobel prizes.

For all nanoparticles, a change in fundamental physical parameters is observed: a significant decrease in the melting temperature [3], an increase in strength [4] and a simultaneous increase in strength and ductility [5]. Compared to traditional materials, nanomaterials are characterized [1] by increased hardness (2...7 times), strength limit (1.5...8 times) and yield strength (2...3 times).

When silicon oxide particles with a diameter of 16 nm are applied to the surface, a superhydrophobic material is formed [6] with high wetting angles (up to 170°) and a small angle of inclination of the surface to the horizon (<5°). The use of nanomaterials in solar cells allows to obtain up to 80% of the energy of sunlight while existing solar cells can only use 20% [7]. The addition of nanoparticles to liquids improves thermal conductivity [8] and heat transfer [9]. Additive manufacturing (3D printing) provides new opportunities in the manufacture of ultralight components and machine parts using nanopowders [10]. Significant achievements in optics, electronics and computer technology are determined by the use of nanoparticles [11]. It is assumed that by the middle of the 21st century, nanotechnology will have been used in all spheres of human activity.

**Problem statement.** The work examines the features of the behavior of nanoparticles, determined by their production methods and structure; the mechanism of interaction between nanoparticles and the environment; the structure of production and the cost of nanomaterials.

**1. Production of nanomaterials.** All methods of obtaining nanomaterials can be conditionally divided into two large groups [1]: “bottom-up,” when nanomaterials are formed from individual atoms, and “top-down,” which act by cutting off excess material.

The physical and chemical methods of the first group provide for obtaining objects from individual atoms through the formation of particle nucleation centres. High-energy methods (plasma excitation, laser radiation, voltaic arc or thermal exposure [12]) achieve high temperatures and ensure the transition of substances into a gaseous state followed by condensation of products. Evaporation and condensation can occur in a vacuum, in inert gas or reactive gas.

At the heart of these methods is obtaining a critical nucleus and creating conditions that prevent the growth of the particle, or its removal from the formation zone. The formation of the nucleus is determined by the energy balance [13]:

1) increase in Gibbs potential of a system due to the formation of the surface  $s$  of the nucleus

$$\Delta G_s = \sigma \cdot s, \quad (1)$$

where  $\sigma$  is specific surface energy;

2) decrease in Gibbs potential of a system for an account of the combination of molecules into a phase with a lower chemical potential accompanied by the release of the heat of crystallization

$$\Delta G_v = (H_2 - H_1) - T(S_2 - S_1). \quad (2)$$

Changes in enthalpy and entropy are determined by the formulas [13]

$$H_2 - H_1 = -qV, \quad S_2 - S_1 = -\frac{qV}{T_k}, \quad T = T_k - \Delta T, \quad (3)$$

where  $q$  is the heat of fusion of a unit volume,  $V$  is the nucleus volume,  $T_k$  is the temperature of formation of the phase, and  $\Delta T$  is the amount of supercooling.

From (2) we get,

$$\Delta G_V = -qV \frac{\Delta T}{T_k}. \quad (4)$$

Therefore, the total change in the Gibbs potential due to the fluctuating formation of the nucleus will be

$$\Delta G = \sigma s - q \frac{\Delta T}{T_k} V; \quad (5)$$

in the case of a spherical nucleus of a radius  $r$ , we obtain

$$\Delta G = 4\pi r^2 \sigma - q \frac{\Delta T}{T_k} \frac{4}{3} \pi r^3. \quad (6)$$

The critical size of the nucleus is determined by the condition  $d(\Delta G)/dr = 0$ , which gives

$$r_{cr} = \frac{2\sigma T_k}{q\Delta T}. \quad (7)$$

The resulting expression defines the critical nucleus: all nuclei of size  $r > r_{cr}$  are unstable and disappear, and all nuclei of a radius  $r > r_{cr}$  will continue to grow, because their growth process leads to a decrease in energy. We should note that the size of the critical nucleus decreases with an increase in supercooling  $\Delta T$ .

Representative values for most materials are  $\sigma \sim 0.1 \text{ J/m}^2$  and  $q \sim 10^5 \text{ J/m}^3$ , then as follows from formula (7), to create a critical nucleus with a radius  $r_{cr} = 5\text{-}10 \text{ nm}$ , it is necessary to create a significant supercooling  $\Delta T \sim (0.1\text{-}0.2)T_k$ , which is 10-20% of the evaporation temperature of the substance. The created critical nucleus begins to grow, and by regulating the processes of growth and removal of particles from the zone of formation, nanoparticles of a given size are obtained[14].

The widespread chemical sol-gel method is based on the quick introduction of the second reagent into the heated mixture of the primary reagent. As a result of the chemical reaction, a saturated solution of the compound is formed; nucleation (the formation of a nucleus) occurs quickly and nucleus growth begins. The size of the obtained nanoparticles is determined by the competition of the processes of nucleation and growth of the formed product.

Another method is based on the grinding of the material to the nanoscale level as a result of large deformations. The essence of this method is repeated intense plastic deformation in different directions, which leads to crushing into nanoelements [5]. For this, mills, hydrodynamic cavitation, conductor explosion, etc. are used.

Therefore, nanoparticles obtained by various methods are not in equilibrium, which is determined both by the non-equilibrium process of formation and by methods of preventing further growth. In addition, they have excess surface energy, a significant proportion of surface atoms, and a concentration of defects in the crystal structure, which determine their special properties and behavior.

## 2. Properties of nanoparticles.

**2.1. The role of the surface.** In ordinary macroscopic bodies, we deal in everyday life, the number of molecules on the surface is much smaller compared to their

number in the volume. Therefore, all physical properties of macroscopic bodies are determined by the features in the volume; for nanoparticles, the relative portion of surface atoms is significant.

Atoms near the surface differ geometrically and physically from the positions within the crystal, and the composition at the surface layer does not correspond to the stoichiometric composition of the chemical compound [15]. Therefore, a change in structure, breaking of translational symmetry, a change in the coordination number, the appearance of broken (unsaturated) bonds, point defects and dislocations are observed on the surface of crystalline bodies. The mobility of surface atoms and the ability to adsorb with phases that are in contact with the surface change significantly [16]. Restoration of the saturated bonds for surface atoms is possible due to the adsorption of atoms from the environment [17].

Thus, when the particle size reduces, the activity of the substance in the solid state and the speed of physicochemical interaction with the surrounding medium increase sharply due to the rise of the portion of atoms on the surface. The speed of such interaction is always proportional to the area of the surface.

In addition to the above, the electronic structure changes – donor or acceptor centres appear near the surface [17]. The presence of surface centres can lead to the charging of the surface, which also affects the interaction of nanoparticles with the environment.

We will evaluate [18] the portion of atoms (molecules) located on the surface of a spherical particle with a diameter  $d$  to the total number of atoms in the volume:

$$\frac{\Delta V}{V} = \left[ \frac{\pi}{6} d^3 - \frac{\pi}{6} (d - 2\delta)^3 \right] \left( \frac{\pi}{6} d^3 \right)^{-1} \approx \frac{6\delta}{d}, \quad (8)$$

where  $\delta$  is the thickness of the surface layer of a particle.

The thickness of the surface layer of nanoparticles  $\delta$  is determined by 3-4 monolayers and has a value of  $\sim 0.5$  nm. Then, for spherical particles of 50, 20 and 10 nm, the portion of surface atoms is 6%, 15% and 30%, respectively. Therefore, it is impossible to explain the behavior of nanoparticles without taking into account the role of surface atoms. An increase in the share of surface atoms (molecules) leads to the active interaction of particles located on the surface of a nanoparticle with the environment, playing a decisive role in the formation of their unusual physical and mechanical properties [19].

A decrease in particle size leads to an increase in the total surface energy and, hence, to a non-equilibrium state of nanoparticles. Simple calculations [19] show that when a spherical particle is broken into  $N$  small particles while maintaining the same volume  $V = Nv$ , we get

$$\frac{4}{3} \pi R^3 = N \frac{4}{3} \pi r^3 \quad (9)$$

where  $R$  is the radius of the initial particle and  $r$  is the radius of the formed particles. From this, we can find the ratio between the radii

$$r = N^{-\frac{1}{3}} R. \quad (10)$$

Since the surface energy is proportional to the surface area, the ratio of the generated surface energy to the initial one gives

$$\frac{w_r}{w_R} = \frac{N\sigma r^2}{\sigma R^2} = N \left( \frac{r}{R} \right)^2, \quad (11)$$

and, taking into account (10), we have

$$\frac{w_r}{w_R} = N \cdot N^{-\frac{2}{3}} = N^{\frac{1}{3}} = \frac{R}{r}. \quad (12)$$

Thus, the surface energy increases as many times as the particle size reduces, i.e., when micron-sized particles are replaced by nano-sized ones, the surface energy increases a thousand times, and the excess surface energy causes their non-equilibrium state. Hence, the thermodynamics of non-equilibrium processes [20] has to be applied to explain the behavior of nanoparticles.

Surface atoms form fewer bonds, and therefore their binding energy is lower compared to atoms in bulk. X-ray and neutron imaging studies of nanocrystalline Pd established [21] that the density of the substance at the interface is 20-40% less than the density of ordinary Pd, and the coordination number of an atom is less than the coordination number of an atom in an ordinary crystal.

The authors [21] measured the diffusion of tin in copper at a temperature of 1000<sup>0</sup>C and established the ratio between the volume diffusion coefficient  $D_v$  and the boundary diffusion coefficient  $D_s$ :

$$D_s/D_v = 8 \cdot 10^5. \quad (13)$$

This ratio increases when the temperature lowers. Therefore, surface atoms have a significantly higher diffusion coefficient, which greatly speeds up the process of the embedding of surface atoms of a nanoparticle into the body upon contact.

**2.2. Quantum-mechanical behavior of nanoparticles.** On a dimensional scale, nanoparticles are on the boundary of the quantum [22] and classical states, and this metastable and structurally heterogeneous state determines a unique complex of their physicochemical and mechanical properties. To understand their behavior, it is necessary to take into account the features that distinguish the behavior of classical and quantum particles [23]:

1. Heisenberg's uncertainty principle. The accuracy limit for the simultaneous determination of a pair of quantities described by non-commuting operators is limited. By measuring, for example, the coordinate and momentum of a particle, we get

$$\Delta x \cdot \Delta P > h, \quad (14)$$

where  $\Delta x$  is the uncertainty (measurement error) of the microparticle's spatial coordinate,  $\Delta P$  is the uncertainty of the particle's momentum and  $h$  is Planck's constant. For a classical particle, both the coordinate and the momentum can be measured accurately (within the accuracy of the method).

In addition to coordinate and momentum, non-commuting pairs of operators include, for example, current and voltage, electric field intensity and magnetic induction, etc.

2. Wave-particle duality. The same representative of the microworld exhibits both wave and particle properties, therefore wave-particle duality is a general feature of the behavior of a quantum particle. The propagation of a de Broglie wave is associated with the movement of the particle.

The de Broglie wavelength  $\lambda$  is determined by the values characterizing the particle

$$\lambda = \frac{h}{P} = \frac{h}{\sqrt{2mkT}}. \quad (15)$$

where  $P$  is the momentum of the particle,  $h$  is Planck's constant,  $m$  and  $T$  are the mass of the particle and its absolute temperature, respectively.

Estimation of the de Broglie wavelength for an atom at room temperature according to equation (15) gives a representative value

$$\lambda = 0.2 - 0.1 \text{ nm},$$

that is, the atoms located on the surface of nanoparticles behave like classical particles, and their motion is described by the equations of classical mechanics.

For electrons in metals, the de Broglie wavelength has a typical value of 1.0 nm. That is, the quantum nature of electron behavior can be exhibited for small particles or in thin films. For nanoparticles of semimetals (Bi) and semiconductors (ZnSb) [20], the effective mass of electrons  $m \sim 0.01m_0$  and energy  $E \sim 0.1 \text{ eV}$ , then the value of the de Broglie wavelength is about 10 nm; that is, the manifestation of quantum effects for electrons of this type of nanomaterials is significant. For electrons of surface atoms, this estimate gives

$$\lambda = 5 - 10 \text{ nm}.$$

Therefore, in most cases quantum mechanics has to be used to explain the electron behavior in nanoparticles.

3. Probabilistic nature. Quantum mechanics only predicts the probability of processes. Thus, the probability of finding a microparticle of mass  $m$  in the volume  $dV$  surrounding the point  $\vec{r}$  at a certain time  $t$  is determined by the squared absolute value of its wave function  $|\psi_{(r,t)}|^2$ , which is found from the Schrödinger steady-state equation [22]

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left( \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} \right) + u_{(x,y,z)} \psi = E \psi; \quad (16)$$

here  $E$  is the energy of the particle and  $u_{(x,y,z)}$  is the potential energy. Thus, in the quantum world, a particle's movement is characterized not by the trajectory but by the most probable trajectory.

The structural and electronic properties of surface atoms and molecules, including adsorbed ones, are described by the quantum-mechanical method of molecular orbitals. Molecular orbitals are obtained by linear combinations of atomic wave functions, which are found by solving the Schrödinger equation (16).

In the one-electron approximation, wave functions are found as a sum of radial and angular components [22]

$$\Psi_{nlm(r,\theta,\phi)} = R_{nl}(r) \cdot Y_{lm}(\theta,\phi). \quad (17)$$

where  $R_{nl(r)}$  are radial functions,  $Y_{lm(\theta,\phi)}$  are spherical functions, the type of which depends on the quantum numbers  $n$  and  $l$  and characterizes the electron density distribution.

The wave function of the system of  $k$  electrons  $\Psi_{(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_k)}$  is approximated by the product of  $k$  individual functions (9)

$$\Psi_{(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_k)} = \prod_{i=1}^k \Psi_{nlm_i} \quad (18)$$

in such a way, the electron density of the cluster is calculated.

The positions of surface atoms are different due to unsaturated electron bonds compared to nanoparticle atoms in bulk. Therefore, in the case of the surface of a nanoparticle, the orbitals can protrude beyond the object and bond with the environment. Due to the interaction with the environment, the orbitals are deformed and their energy changes. When the energy of the interacting orbital reaches the Fermi level [17] (the maximum energy of an electron in metal at  $T = 0$ ), the electron moves to a vacancy in the metal zone upon contact. As a result, there is a Coulomb interaction between the nanoparticle and the metal. Due to attractive forces, configurations with a strong covalent or ionic bond or a weak van der Waals bond are formed [17].

4. Quantum states. The Schrödinger equation has a solution for the entire variable range if the eigenvalues of  $E$  belong to the discrete spectrum, i.e. a quantum particle can be in stable states which correspond to discrete energy values. It should be noted that a classical particle can have an arbitrary energy value not exceeding  $mc^2$ .

Discrete values also take other physical quantities that characterize a quantum particle [22] and fundamentally distinguish it from a classical one. The transition of a quantum particle to other states occurs in a jump. If the external disturbance is not intense enough, the system will not change its state; the state can be changed only if the disturbance has sufficient intensity.

5. Tunnel effect. The probability of a quantum particle with an energy  $E$  to penetrate the region  $[x_1, x_2]$  where the value of the potential energy  $u_{(x)} > E$  is determined from the expression

$$w = D = D_0 \cdot \exp \left[ -\frac{2}{h} \int_{x_1}^{x_2} \sqrt{2m(u_{(x)} - E)} \cdot dx \right] \quad (19)$$

As follows from the formula, when  $E < u$ , we get  $w > 0$  (a quantum particle has a chance to pass through the barrier if its energy is less than the maximum potential energy; for a classical particle in this case  $w = 0$ ); when  $E > u$ ,  $w < 1$  (for a classical particle in this case  $w = 1$ ).

Examples of tunneling are the conductivity of points of the mechanical joint of conductors covered with a dielectric oxide film, the movement of dislocations in crystals [17], etc.

Therefore, electron tunneling from nanoparticles during interaction with the environment is quite probable. When electrons are tunneled from the surface of nanoparticles, an additional Coulomb interaction occurs between the nanoparticle and the environment accelerating the embedding of nanoparticle atoms [23].

Indeed, the formation of strong and ductile films on friction pairs has been observed [24] when nanosized powders of Cu, Ag, Bi, In, Sn and Pb are added to lubricants increasing the service life of friction pairs.

**3. Self-organization.** According to the laws of classical thermodynamics, the evolution of a physical system should lead to an equilibrium state, which corresponds to the complete absence of ordering. For an isolated system

$$dS / dt \geq 0, \quad (20)$$

and in the equilibrium state, the entropy  $S$  reaches a maximum. Therefore, the spontaneous formation of an ordered structure is not possible at the macroscopic level in an isolated system, because this process corresponds to a decrease in entropy [13].

If the system, which was in stable equilibrium, is affected by external factors that bring it out of this state, then according to Le Chatelier's principle [13], processes that occur in the system try to counteract changes caused by external action. With minor deviations from the equilibrium position, according to Onsager's hypothesis [25], there is a linear relationship between the emerging flows  $J$  and driving forces  $X_i$

$$J = \sum_k L_{ik} X_i X_k. \quad (21)$$

However, when the deviation from the equilibrium state increases, as Prigogine [25] showed, the thermodynamic system loses stability, and then small fluctuations can lead to self-organization processes – the creation of new spatial and time structures that do not develop near the equilibrium state.

To describe the processes that occur in such systems, the concept of an open system is introduced. The change in entropy consists of two components [25]

$$dS = dS_V + dS_S, \quad (22)$$

where  $dS_V < 0$  is the increase in entropy in the system due to the ongoing processes, and  $dS_S$  is the flow of entropy due to the exchange of energy or matter with the environment, and this term does not have a definite sign. In such an open system, called an “active element,” a redistribution of energy between its elements, leading to the decrease of entropy, is possible:

$$dS = (dS_V + dS_S) < 0. \quad (23)$$

That is, in open thermodynamic systems, transformations with a decrease in entropy can occur, leading to the system ordering due to the tendency of the system to reduce entropy through self-organization [25] of structures. Self-organization is a process that results in a new order in an open system that is far from thermodynamic equilibrium when the transition from chaotic motion and a chaotic state occurs due to an increase in the magnitude of fluctuations spreading to the entire system.

Self-organization of structures causes [26] the occurrence of self-oscillations, spatially inhomogeneous structures in physical and chemical processes, etc. Such examples in hydrodynamics [13] are the structuring of convective flows in cells – Rayleigh-Benard convection, and the emergence of symmetric vortex structures during turbulent flow around bodies – the Karman street.

We will evaluate the excess surface energy of spherical nanoparticles with a size of  $r_0 = 10$  nm in a sample of a mass  $m = 1$  g.



The average density has been taken as  $\rho = 4 \cdot 10^3 \text{ kg/m}^3$ ; the volume of a given mass is  $V = m / \rho = 2.5 \cdot 10^{-7} \text{ m}^3$ .

The volume of a nanoparticle is  $V_o = \frac{4}{3}\pi r^3 = 4.2 \cdot 10^{-24} \text{ m}^3$  and its surface area is  $S_o = 4\pi r^2 = 1.26 \cdot 10^{-15} \text{ m}^2$ .

Since the number of particles is  $N = V / V_o = 6 \cdot 10^{16}$ , their total surface area is  $S = S_o N = 75 \text{ m}^2$  and total surface energy is  $W = \sigma S = 7.5 \text{ J}$ , where the specific surface energy has a representative value  $\sigma \sim 0.1 \text{ J/m}^2$ . If such energy is used to lift a given mass in the gravitational field, the lift will be equal to  $\Delta h = w/mg = 750 \text{ m}$ .

We should note that the specific surface energy increases as the size  $r$  of the spherical particle reduces [27]:

$$\sigma(r) = \sigma(1 + 2\delta/r)^{-1}, \quad (24)$$

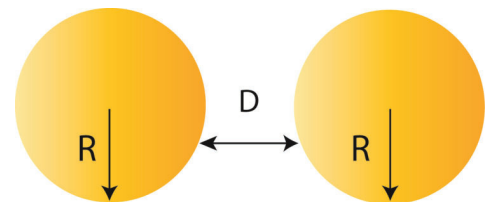
here  $\sigma$  is the surface energy value for a flat surface,  $\delta$  is the diameter of the molecules of the substance. For a nanoparticle with a size of 10 nm, we can assume  $\sigma(r) = \sigma$ .

Therefore, 1 gram of nanoparticles has a representative value of the total surface  $\sim 10\text{-}100 \text{ m}^2$  and a characteristic value of excess surface energy  $\sim 1\text{-}10 \text{ J}$ .

The very process of nanoparticle formation is accompanied by self-organization processes. Due to the creation of a non-equilibrium state, self-organization first transforms the chaotic movement of atoms (molecules) in the gas phase into an oscillatory-translational movement during the creation of a critical nucleus. After that, self-organization leads to the formation of a crystal lattice in the nanoparticle itself. Since the formed nanoparticles have large excess energy, self-organization of the already formed nanoparticles can occur under appropriate conditions.

For example, when metal nanoparticles are added to the lubricant, high stresses and temperature gradients are achieved in friction pairs creating significant deviations from equilibrium. In these positions, nanoparticles are capable to self-organize [28]. This leads to the formation of a strong and wear-resistant cladding film that increases the service life of friction pairs.

**4. Interaction between nanoparticles.** Consider two spherical nanoparticles of equal radius  $R$ , separated by a distance  $D$  and interacting in the medium as shown in Fig. 1. The interaction between the particles is mainly determined by the Van der Waals force, which arises due to the dipole-induced interaction [29]. Van der Waals forces contribute to the aggregation or flocculation of particles. For short distances between particles (when  $D < R$ ), the interaction energy is determined by the equation [30]



**Fig.1.** Interaction between two bare nanoparticles.

$$W = -\frac{AR}{12D}, \quad (25)$$

where  $A$  is the Hamaker constant, which, as a rule, has the order of  $10^{-19} - 10^{-21}$  J and is a function of the properties of the material and the environment in which the interaction takes place. To estimate the Hamaker constant, an approximate formula is used [30]

$$A = \frac{3}{4} kT \left( \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_3}{\varepsilon_1 + \varepsilon_3} \right)^2; \quad (26)$$

here  $k$  is the Boltzmann constant,  $T$  is the absolute temperature,  $\varepsilon$  is the dielectric constant, and subscripts 1 and 3 refer to the particle and environment, respectively.

The Hamaker constant is an important parameter because its sign determines whether the interaction is repulsive or attractive, while its magnitude determines the strength of the interaction. It can be seen from equation (26) that for the case of bare nanoparticles, the value  $A$  always takes a positive sign indicating attraction. Therefore, bare metallic nanoparticles, which are dispersed in inert nonpolar liquids, will aggregate and form clusters, which leads to their instability. To prevent the aggregation of nanoparticles, researchers have developed two methods of increasing the stability of nanoparticle dispersion: electrostatic repulsion and steric repulsion [29]. Repulsion is usually carried out by the adsorption of surfactants on the surface of nanoparticles.

**5. Interaction between nanoparticles and surfaces.** In addition to the interaction between particles, the interaction of the nanoparticle with the surrounding body is important. An example when a spherical nanoparticle of radius  $R$  interacts with a substrate located at a distance  $D$  from the nanoparticle, as shown in Fig. 2, is determined by the formula [30]

$$W = -\frac{CR}{6D} \quad (27)$$

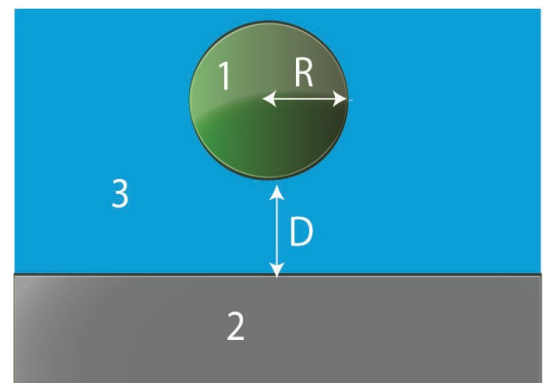
when  $D < R$ . An approximate formula is used to estimate the constant  $C$

$$C = \frac{3}{4} kT \left( \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_3}{\varepsilon_1 + \varepsilon_3} \right) \left( \frac{\varepsilon_2 - \varepsilon_3}{\varepsilon_2 + \varepsilon_3} \right). \quad (28)$$

Subscripts 1, 2, and 3 refer to the particle, surface, and medium, respectively.

We should note that when  $\varepsilon_2 > \varepsilon_1 > \varepsilon_3$  or  $\varepsilon_1 > \varepsilon_2 > \varepsilon_3$ , and when  $\varepsilon_3 > \varepsilon_2 > \varepsilon_1$  or  $\varepsilon_3 > \varepsilon_1 > \varepsilon_2$ , the constant  $C$  is always positive, which leads to the attraction of the nanoparticle to the surface.

When interacting with a metallic surface ( $\varepsilon_2 \gg 1$ ), nanoparticles added to the lubricant (relative dielectric constant is low  $\varepsilon_3 \sim 2-3$ ) will be attracted to the metallic surface if  $\varepsilon_1 > \varepsilon_2$  and improve its tribological properties, which explains the effectiveness of nanoparticle additives in lubricants [19, 30].



**Fig.2.** Interaction between the nanoparticle and surface.

However, when  $\varepsilon_1 > \varepsilon_3 > \varepsilon_2$  or  $\varepsilon_2 > \varepsilon_3 > \varepsilon_1$  (the medium has an intermediate dielectric constant), the  $C$  parameter will always be negative leading to the repulsion of the nanoparticle from the surface.

Thus, by changing the values of the dielectric constants of the involved materials and the environment, it is possible to manipulate the sign of  $C$  and, hence, the type of interaction of nanoparticles with contacting surfaces.

## **6. Production volumes of nanomaterials, their specifics and prices.**

**6.1. Development of the nanotechnology industry.** In 2000, the US Administration launched the “National Nanotechnology Initiative.” In the same year, 500 million dollars were allocated from the US federal budget, and already in 2015, the US government increased the funding of scientific research in the field of nanotechnology to 3.7 billion dollars. Besides the USA, intensive research and development in the field of nanotechnology are conducted by Japan, China, Germany and Israel [31]. Fundamental research on the problems of nanotechnology is also conducted in Ukraine within the framework of the comprehensive program of the National Academy of Sciences of Ukraine “Nanostructural systems, nanomaterials and nanotechnologies.”

According to the calculations of the Lux Research consulting company, in 2012 the volume of the nanotechnology market in the world amounted to 190.3 billion US dollars and had increased to 569 billion dollars by 2021. The world leaders in the production of nanomaterials and their implementation are the United States (278.8 USD billion), Europe (147 USD billion) and the Pacific Region (29.4 USD billion, mainly Japan) [31, 32]. The United States leads by the volume of the commercial market, the number of publications (about 25,000), and nanotechnology patents (45% of all related ones.)

The industry demand for nanoproducts in 2020 (USD billion): manufacturing industry– 455, nanoelectronics– 390, the pharmaceutical industry– 234, ecology– 130 and transport –91. Unfortunately, the production capacity of nanomaterials can satisfy the demand of the industry by only 40%.

**6.2. Structure of nanomaterial production.** Metal powders and their oxides are the main type of products on the world market of nanopowders.

In the market of pure metallic nanopowders, the volume of production is as follows: nickel – 16.5%, copper – 16.5%, iron – 14%, aluminum – 13%, titanium – 13%, zinc – 10%, tungsten – 5% and molybdenum – 5% [31]. Metallic nanopowders are used to obtain various compounds and for additional charging in powder metallurgy to strengthen parts.

In the product group of metal oxides, 4/5 of the production volume is accounted for by the three most common raw materials: silicon dioxide – silica ( $\text{SiO}_2$ ), aluminum oxide – alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) and titanium dioxide ( $\text{TiO}_2$ ). At the same time, silica occupies more than half of the total production, alumina – 18% and titanium dioxide – 10%. In addition, the most available oxides are oxides of iron, zinc, cerium, zirconium, copper, magnesium and yttrium.

Production of nanopowders by particle size: 22% with sizes less than 15 nm, 23% with sizes in the range of 16-30 nm, and 15% with sizes in the range of 31-60 nm. Therefore, more than half of all nanopowders (up to 60%) have a particle size of less than 60 nm, and about 45% less than 30 nm [32].

**6.3. Cost of nanomaterials.** Prices for nanomaterials vary and are determined by the following factors: manufacturers cooperate with specific industries, therefore, produce nanopowders with different characteristics (fractional composition, shape, purity, etc.); in the production of nanopowders with controlled properties the important indicator which determines the price is the volume of the batch.

The approximate cost of some common nanopowders in US dollars per kilogram is currently as follows: silicon dioxide – 60, iron oxide – 60, titanium dioxide – 70, zinc oxide – 75, barium oxide – 80, aluminum oxide – 95, cerium oxide – 150, zirconium oxide – 500, silver oxide – 1000 and indium tin oxide – 1500 [31, 32]. It should be noted that the high cost of nanopowders of zirconium oxide, silver oxide and indium tin oxide is determined by the high cost of raw materials and small production volumes.

The cost of manufacturers may differ from the specified by 25-50% and depends, in particular, on the size of the order and transport costs during delivery to the consumer.

The authors express their sincere gratitude to Professor V. Kalinchak and Professor O. Khliyeva for their sound advice and comments regarding the problems considered in the article.

### **Conclusions.**

1. Methods of obtaining nanomaterials lead to their non-equilibrium state.
2. The imbalance of nanoparticles can initiate self-organization, which determines the effectiveness of their application.
3. Nanoparticles exhibit quantum properties, and quantum mechanics has to be used to explain their behavior.
4. An important role in the features of the behavior of nanoparticles plays a large portion of surface atoms.
5. Bare nanoparticles attract each other and their surface is covered with surface-active substances preventing aggregation.
6. It is possible to control the nature of the interaction of embedded nanoparticles with the environment by changing the dielectric constant of nanoparticles and the materials into which they are introduced.
7. Recent advances in nanotechnology have significantly reduced their cost and made them competitive in use. The industry demand for nanomaterials exceeds the capabilities of nanotechnology production.

### **References:**

1. Пул Ч.П., Оуэнс Ф. Дж. Нанотехнологии. – М.: Техносфера, 2010. – 336с.
2. Gilbert D. Miniaturization. – Reinhold, 1961. – 306p.

3. *Гладких Н.Т., Крышталъ А.П., Богатыренко С.И.* Температура плавления наночастиц и энергия образования вакансий в них // Журнал технической физики. – 2010. – Т.80, № 11. – С.111-114.
4. *Yamakov V., Wolf D., Phillpot S.R., Mukherjee A.K., Gleiter H.* Deformation mechanism map for nanocrystalline metal by molecular-dynamics simulation // Nature Materials. – 2004. – V.3(1). – P. 43-47.
5. *Валиев Р.З.* Новые исследования парадокса прочности и пластичности в наноматериалах // Вестник СПбГУ. Математика. Механика. Астрономия. – 2020. – Т.7 (65), №1. – С.112-127.
6. *Ferrari M., Ravera F., Liggieri L.* Surfactants adsorption at hydrophobic and superhydrophobic solid surfaces // Applied Physics Letters. – 2006. – V. 88.
7. Наноматеріали і нанотехнології в приладобудуванні: електронне видання каф. Прикладної фізики // О.П. Ткач. – Суми: СумДУ, 2014. – 127с.
8. *Zhelezny V., Motovoy I., Khliyeva O., Lukianov N.* An influence of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles on the caloric properties and parameters of the phase transition of isopropyl alcohol in solid phase // Thermochimica Acta. – 2019. – V.671. – P. 170-180.
9. *Khliyeva O., Zhelezny V., Lukianov T., Lukianov N., Semenyu Y., Moreir A.L.N., Murshed S.M.S., Palomo del Barrio E., Nikulin A.* A new approach for predicting the pool boiling heat transfer coefficient of refrigerant R141b and its mixtures with surfactant and nanoparticles using experimental data // Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. – 2020. – P. 2327-2339.
10. *Czerwinski F.* Current Trends in Automotive Lightweighting Strategies and Materials. // Materials. – 2021. – V. 14, 6631.
11. *Андреевский Р.А.* Основы наноструктурного материаловедения: возможности и проблемы: монография. – Москва: Лаборатория знаний, 2020. – 384с.
12. *Козицький С.В., Бачеріков Ю.Ю.* Дослідження сульфідів цинку, отриманого методом високотемпературного синтезу, що самопоширюється: монографія. – Одеса: Астропринт, 2016. – 272с.
13. *Козицький С.В., Золотко А.Н.* Молекулярна фізика. – Одеса: Астропринт, 2011. – 352с.
14. *Козицький С.В.* Отримання нано-, мезо- та мікророзмірних кристалів ZnS методом високотемпературного синтезу, що самопоширюється // Морський та річковий флот: експлуатація і ремонт, 17-18 бер. 2016 р., Одеса, Україна / Тез. докл. – Одеса: НУ «ОМА», 2016. – С.147-149.
15. *Пинчук С.Й.* Хімія твердого тіла. – Київ: Издат. дом АртЕк, 2018. – 120с.
16. *Доценко А.И., Буяновский И.А.* Основы триботехники. – М.: Инфа-М, 2016. – 336с.
17. *Давыдов А.С.* Теория твердого тела. – М.: Наука, 1976. – 640с.
18. *Козицький С.В., Кіріян С.В.* Особливості дії наночастинок // Морський та річковий флот: експлуатація і ремонт, 18-19 бер. 2020 р., Одеса, Україна / Тез. докл. – Одеса: НУ «ОМА», 2020. – С.72-76.
19. *Kozytskyi S.V., Kiriiian S.V.* Effectiveness of nanomaterial utilization in ship's mechanisms // Суднові енергетичні установки. – 2019. – Вип. 39. – С.101-106.
20. *Николис Г., Пригожин И.* Самоорганизация в неравновесных системах. – М: Мир, 1979. – 512с.
21. Физическая химия. Диффузия в системах с твердой фазой: учебно-методическое пособие // М.М. Ишангоджаева. – СПб.: СПб ГУРП, 2012. – 35с.
22. *Глауберман А.Ю.* Квантовая механика. – Одеса: Астропринт, 2017. – 526с.

23. *Козицький С.В.* Особливості поведінки наноматеріалів // Морський та річковий флот: експлуатація і ремонт, 24-25 бер. 2022 р., Одеса, Україна / Тез. докл. – Одеса: НУ «ОМА», 2022. – С.49-52.
24. *Martin J., Ohmae N.* Nanolubricants. – Wiley, 2008. – 238p.
25. *Prigogine I., Stengers I.* Order out of chaos: Man's new dialogue with nature. – Bantam Books, 1984. – 349 p.
26. *Сугаков В.Й.* Основи синергетики. – Київ, Обереги, 2001. – 287с.
27. *Сдобняков Н.Ю., Самсонов В.М., Базулев А.Н., Кульпин А.Н.* О поверхностном натяжении нанокристаллов различной природы // Конденсированные среды и межфазные границы. – 2007. – Т.9, № 3. – С.255-260.
28. *Kozytskiy S.V., Kiriiian S.V.* Self-organization of nano-sized metal-containing lubricant additives // Суднові енергетичні установки. – 2022. – Вип. 44. – С.101-111.
29. *Bishop K., Wilmer C., Soh S., Grzybowski B.* Nanoscale forces and their uses in self-assembly // Small. – 2009. – V.5(14). – P. 1600-1630.
30. Tribological properties of nanoparticle-based lubrication systems: a dissertation for the degree of doctor of philosophy // *Bassem A. K.* – Texas A&M University, 2013.
31. *Коротієва А.В., Куцевська Н.Ф., Малишев В.В.* Дослідження руху нанопорошків // Маркетинг в Україні. – 2015. – Вип. 5 (92). – С.29-33.
32. *Malyshev V., Kushchevska N., Korotyeva A., Brusikova D-M., Lukashenko T., Zalubovskiy M.* Investigation of state, trends and structure of the world market of nanopowders // Technology audit and production reserves. – 2019. – V. 2/4(46).

**Козицький С.В., Кіріян С.В.**  
**Властивості та поведінка наночастинок**

**АНОТАЦІЯ**

У статті розглядаються методи отримання наноматеріалів та умови утворення наночастинок заданого розміру. Показано, що поверхнева енергія нанорозмірних частинок, завдяки великій частці поверхневих атомів, значно перевищує поверхневу енергію мікрочастинок, що призводить до нерівноважного стану перших із можливістю самоорганізації та формування, зокрема, на поверхнях тертя міцної та зносостійкої плакувальної плівки з металевих наночастинок, яка суттєво збільшує ресурс пар тертя. Для пояснення взаємодії з оточенням наночастинок, що знаходяться на межі квантового і класичного станів, використано основні положення квантової механіки. Розглянуто взаємодію між голими наночастинками та між наночастишкою і поверхнею, розділених середовищем. Показано, що без стабілізації поверхнево-активними речовинами металеві наночастинки будуть агрегувати; у свою чергу, характер взаємодії наночастинок із твердою підкладкою визначається їх діалектичними константами. У статті наведено огляд розвитку наноіндустрії, вказано комерційний попит на наноматеріали, зазначено країни - лідери з виробництва наноматеріалів, приведені метали, що використовуються для виробництва основної продукції – металевих нанопорошків.

**Ключові слова:** методи виробництва, поверхнева енергія, нерівновага, самоорганізація, квантова поведінка.



УДК 678.01:536+678.046.2

**Січкач Т.Г., Рокицький М.О., Янчевський Л.К., Рокицька Г.В.,  
Урсул К.В., Шут М.І.**

*НПУ імені М.П. Драгоманова, м. Київ, Україна  
01601, вул. Пирогова, 9, Київ, Україна  
E-mail: maksalrokitskiy@gmail.com*

## **Теплофізичні властивості полімерних композитів на основі наповненого терморозширеним графітом поліхлортрифторетилену**

*На основі досліджень та порівняльного аналізу теплофізичних (питома теплоємність  $c_p$ , термічний коефіцієнт лінійного розширення  $\alpha$ ) властивостей систем поліхлортрифторетилен (ПХТФЕ) - нанодисперсний терморозширений графіт (ТРГ) та ПХТФЕ - наномодифікований діоксидом кремнію ( $\text{SiO}_2$ ) ТРГ (30%  $\text{SiO}_2$  на 70% ТРГ) вивчався вплив структурно морфологічного стану компонент та їх концентрації, рівня міжфазної взаємодії на фізичні властивості нанокompозитів.*

*В роботі встановлено, що модифікований нанонаповнювач проявляє більшу активність по відношенню до полімерної матриці ніж немодифікований. Показано, що у композитах проявляється подвійна дія модифікованого нанонаповнювача на структуру матриці, яка полягає в утворенні потужної кристалічної структури в зонах впливу нанонаповнювача та аморфізації полімерної матриці в периферійних зонах. З'ясовано, що результатом аморфізації матриці є зменшення площі піків температурних рефлексів на температурних залежностях питомої теплоємності та зростання абсолютно-го значення температурного коефіцієнта лінійного розширення при збільшенні концентрації модифікованого ТРГ.*

**Ключові слова:** полімер, поліхлортрифторетилен, терморозширений графіт, теплоємність, теплове розширення.

**Постановка задачі.** В результаті наших попередніх експериментальних досліджень [1,2] встановлено, що нанокompозити на основі поліхлортрифторетилену (ПХТФЕ) наповненого нанодисперсним терморозширеним графітом (ТРГ) проявляють відносно низький поріг перколяції ( $\approx 0,95$  мас. %). В залежності від концентрації ТРГ структура матриці і системи в цілому демонструє перетворення за розміром неоднорідності. У випадку нанонаповнювачів недоцільно використовувати концентрації, що значно перевищують поріг перколяції, оскільки це приводить до коагуляції частинок наповнювача та відповідного рихлення матриці.

Зміна розміру неоднорідності структури системи пов'язана з переходом від неоднорідностей, як розміру кристалітів, ріст яких активований нанонаповнювачем при низьких концентраціях (до порогу перколяції), до неоднорідностей, пов'язаних з коагуляцією наночастинок при концентраціях, що перевищують поріг перколяції;

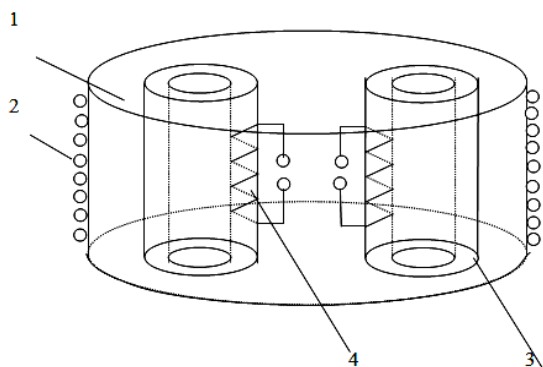
Модифікація нанонаповнювача (диспергованого терморозширеного графіту діоксидом кремнію) сприяє збільшенню міжмолекулярної взаємодії наповнювач – матриця [2].

**Метою даної роботи** було з'ясування впливу нанорозмірного наповнювача на властивості полімерного композиційного матеріалу ПКМ та дослідження теплофізичних властивостей системи поліхлортрифторетилен ПХТФЕ - нанонаповнювачі на основі терморозширеного графіту ТРГ.

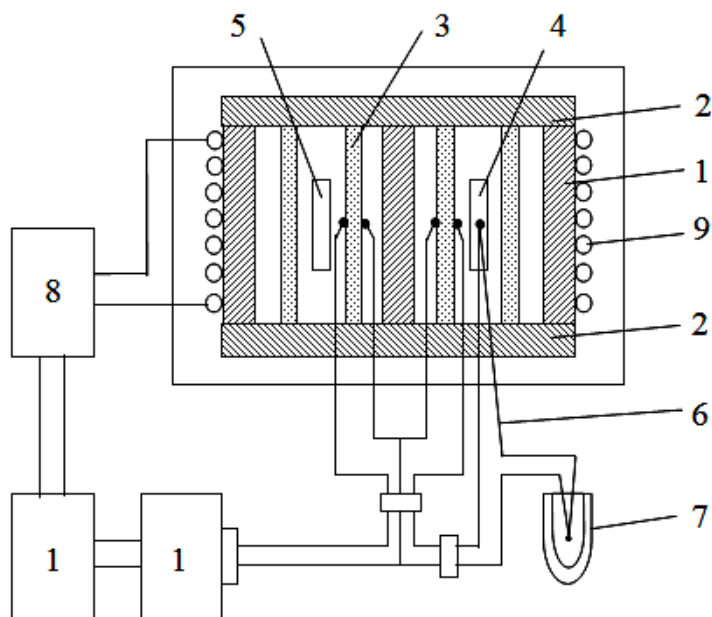
**Експериментальна частина.** Для вирішення поставлених задач етапу використовувались експериментальні установки та методики:

- Методика дослідження температурних залежностей питомої теплоємності на базі динамічного калориметру.
- Методика дослідження температурних залежностей теплового лінійного розширення (лінійний дилатометр).

**Дослідження питомої теплоємності.** В останній час визначення питомої теплоємності полімерних матеріалів реалізується, в основному, методом адіабатичної калориметрії. Досліджуваному зразку надається в процесі досліду певна кількість теплоти і при цьому реєструються відповідні зміни температури. Конструктивна особливість адіабатичного калориметру для теплофізичних досліджень полімерів наведено в [3]. Метод полягає у тому, що досліджуваний зразок оточується оболонкою малої теплопровідності, на якій вимірюється температурний перепад. Під час нагрівання весь тепловий потік, який надходить у зразок, проходить через цю оболонку і контролюється шляхом вимірювання температурного перепаду диференціальною термобатареею, що рівномірно роз-



**Рис. 1.** Схематичне зображення вимірювальної комірки: 1 – калориметричний блок, 2 – нагрівач, виповнений з ніхромової спіралі, 3 – діатермічна кварцова оболонка, 4 – термобатарея



**Рис. 2.** Схематичне зображення калориметру. 1 - калориметричний блок, 2 - фіксуючі кришки, 3 - діатермічні оболонки, 4 - досліджуваний зразок, 5- еталонний зразок, 6 – термопара для вимірювання температури зразка, 7 - посудина Дьюара, 8 - блок лінійного нагрівання, 9 – нагрівач, 10 - самописний потенціометр, 11 - блок реєстрації і контролю



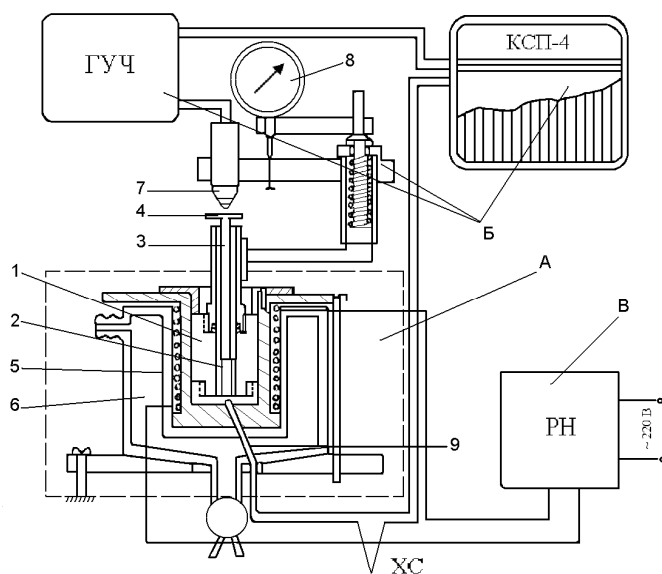
ташована на оболонці. Реєстрація температурного перепаду на оболонці здійснюється диференціальною термобатареею, що рівномірно покриває оболонки, так що “холодні” спаї знаходяться на одній її поверхні, а “гарячі” спаї – на іншій.

На основі цього методу була розроблена автоматична калориметрична установка для дослідження теплоємності та теплових ефектів в полімерах в інтервалі температур (від  $-100$  до  $+250$  °С).

Вимірювання питомої теплоємності проводиться в умовах квазістаціонарного режиму. Калориметричний блок 1 закритий зверху та знизу фіксуючими кришками 2. Провідники від термопар виведені через нижню частину блоку, при цьому термобатарей ввімкнуті “назустріч”. Всередині оболонок 3 знаходяться металеві капсули, в яких розміщені досліджуваний зразок 4 та еталонний зразок 5. Вимірювання температури зразка проводиться термопарою 6, еталонний спай якої вміщений у посудину Дьюара 7, яка заповнюється сумішшю льоду та води, що забезпечує опорну температуру  $0$  °С. Для здійснення лінійного розігріву вимірювальної комірки служить блок лінійного нагрівання 8. Роль його полягає у тому, щоб регулювати подачу електричного струму на нагрівники 9 від автотрансформатору. Швидкість нагрівання досліджуваного зразка складає  $2$  град/хв.

В результаті сканування отримуємо температурну залежність питомої теплоємності  $c_p$ . Калібрування калориметра проводилося за допомогою речовин з відомою теплоємністю (корунду  $Al_2O_3$  та ін.). Оцінка точності роботи установки виконувалась за допомогою зразків плавленого кварцу та поліметилметакрилату, похибка вимірювань не перевищувала  $1,5-2,0$  %. [3].

**Дослідження теплового лінійного розширення.** В роботі використано схему, яка поєднує в собі частини модифікованого дилатометра індукційного типу та кварцового дилатометра, в якому замість кварцу використано інвар.



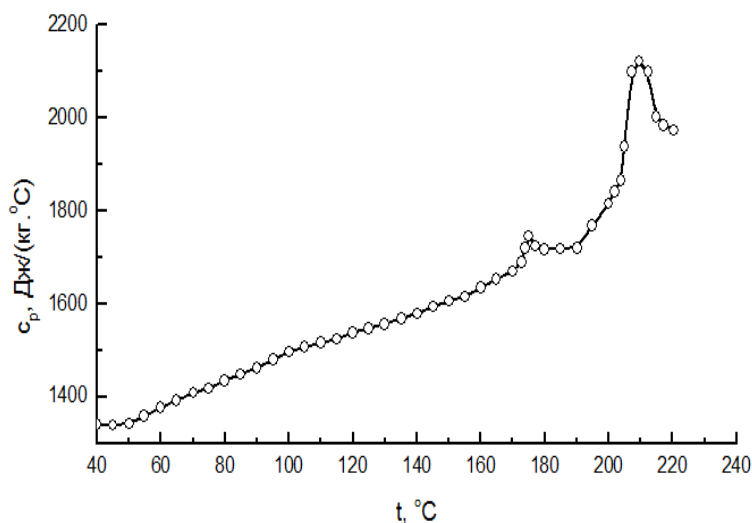
**Рис. 3.** Блок-схема дилатометра з електромагнітним (індукційним) індикатором

Лінійний дилатометр складається з термокамери, що виготовлена з інвару – сплаву з малим власним ТКЛР, яка складається з контейнера для зразка 1, зразка 2, штока 3, платформи з немагнітного матеріалу 4, нагрівника 5, охолоджувача 6 та вимірювальної системи Б. Вимірювальна система включає в себе: індикатор вимірювання довжини 7, підсилювач ГУЧ, диференціальну термопару 9, “гарячий” спай якої міститься в контакті зі зразком, а “холодний” спай (ХС) знаходиться в посудині Дьюара з танучим льодом; блок живлення В; самозаписуючий потенціометр КСП-4.

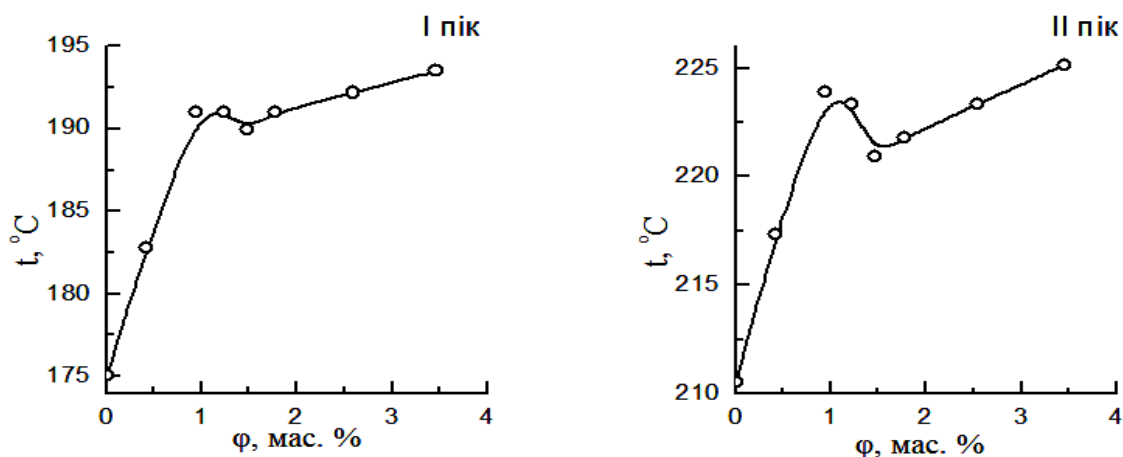
Джерело живлення забезпечує подання на нагрівник наростаючої в часі напруги, що в свою чергу дає можливість здійснити заданий темп нагрівання, коли температура зростає пропорційно до часу (швидкість нагрівання задається перед початком досліду). При нагріванні лінійні розміри зразка зростають, зразок підіймає шток 3 з платформою 4. Індикатор-вимірювач довжини 7 та підсилювач ГУЧ забезпечують вимірювання відстані між платформою 4 та індикатором 7, тобто фіксують зміну розміру зразка. Принцип дії індикатора – вимірювача довжини базується на вимірюванні індуктивності котушки, що входить до його складу. Наближення платформи 4 до індикатора 7 призводить до збільшення індуктивності, оскільки при цьому платформа відіграє роль осердя котушки, що, в свою чергу, викликає зміну вихідного сигналу підсилювача ГУЧ. Одночасно фіксується температура зразка за допомогою диференціальної термопар. Сигнали термопар та системи виміру довжини зразка подаються на потенціометр КСП-4 для запису на його діаграмній стрічці.

**Результати та їх обговорення.** Об’єкти дослідження готувались за методиками, описаними в наших попередніх роботах [1,2]. Температурна залежність питомої теплоємності поліхлортрифторетилену ПХТФЕ отримана методом динамічного калориметру та представлена на рис. 4. Залежності  $c_p = f(T)$  для наповнених композицій мають аналогічний вигляд.

Аналіз температурних залежностей питомої теплоємності системи ПХТФЕ-ТРГ дозволяє виділити два основних рефлекси на вказаних термограмах. Це свідчить про розшарування кристалічної структури ПХТФЕ на дві складові: низькотемпературну при  $\approx +175^\circ\text{C}$  та високотемпературну при  $\approx +212^\circ\text{C}$ . Внесення нанонаповнювача із збільшенням концентрації приводить до поступового зростання температур прояву вказаних рефлексів при досягненні порогу перколяції ( $\approx 0.95\%$ ) (рис. 5).



**Рис. 4.** Температурна залежність питомої теплоємності ПХТФЕ

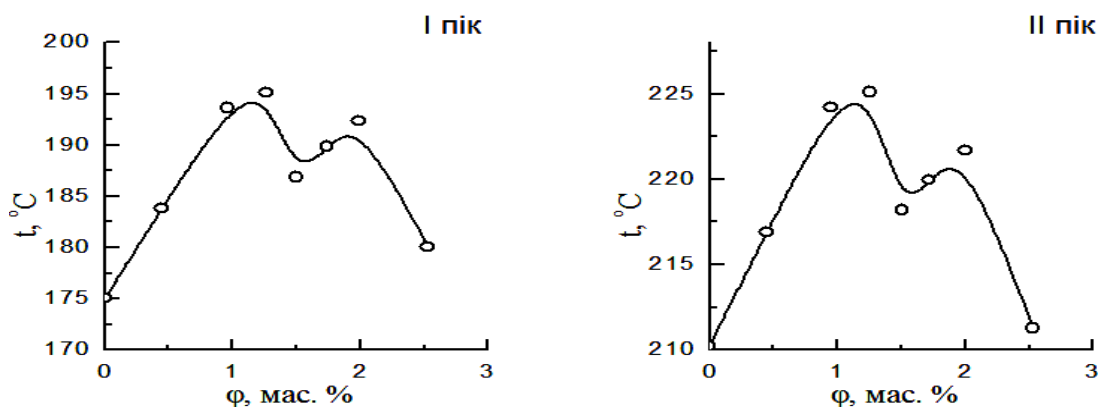


**Рис. 5.** Концентраційні залежності температури плавлення низькотемпературної та високотемпературної складової системи ПХТФЕ - ТРГ

Збільшення концентрації наповнювача, як в інтервалі перколяції, так і при перевищенні перколяційних значень демонструє припинення зростання температур вказаних рефлексів, які відповідають за плавлення двох складових кристалічної структури композиту.

Така поведінка залежностей питомої теплоємності від температури свідчить про подвійну дію нанонаповнювача на кристалічну структуру композиту. З одного боку, зв'язування частинками нанонаповнювача ділянок макромолекулярних ланцюгів стає ініціатором кристалізації, оскільки ініціює появу центрів кристалізації. З іншого боку, не слід забувати про те, що наповнювач є нанонаповнювачем. У випадку мікронаповнювача, розміри частинок якого перевищують розміри макромолекули, при взаємодії наповнювач зв'язує достатньо довгі ділянки макромолекул. У випадку нанонаповнювача ця дія носить точковий характер. Із збільшенням концентрації нанонаповнювача таких точок стає все більше. За рахунок цього в зонах контакту полімер - наповнювач формуються кристаліти більшого розміру. Разом з тим, точкова фіксація ділянок макромолекул обмежує їх рух в периферійних зонах, тому кристалізація в цих зонах стає утрудненою. Таким чином подвійна дія нанонаповнювача на кристалічну складову структури матриці полягає в тому, що відбувається утворення більш розвиненої кристалічної структури в зонах взаємодії полімер - наповнювач та, навпаки, певна аморфізація в периферійних зонах. Одночасно, збільшення концентрації нанонаповнювача приводить до конкурування кристалізації сусідніх кристалітів та можливості закріплення макромолекул з обох кінців на частинках нанонаповнювача. Існування таких конкурентних факторів приводить до їх взаємної компенсації, про що свідчить стабілізація температур рефлексів на термограмах після досягнення та перевищення порогу перколяції, що підтверджується даними рис. 5. Додатковим підтвердженням сказаного є характер зміни площі рефлексів на термограмах для обох складових кристалічної структури матриці.

Аналіз температурних залежностей питомої теплоємності системи ПХТФЕ - модифікований диспергований ТРГ (рис. 6) дозволяє також виділити два основних рефлекси на вказаних термограмах.



**Рис. 6.** Концентраційна залежність температури плавлення низькотемпературної складової (I пік) та високотемпературної складової (II пік) системи ПХТФЕ - ТРГ/30%SiO<sub>2</sub>

Внесення модифікованого нанонаповнювача із збільшенням концентрації приводить до поступового зростання температур прояву рефлексів до порогу перколяції та включаючи інтервал перколяції (0,95÷1,5%). При перевищенні цих значень температури прояву вказаних рефлексів знижуються та досягають значень, характерних для чистого ПХТФЕ.

Подвійна дія модифікованого нанонаповнювача на кристалічну складову структури матриці полягає в тому, що відбувається утворення більш розвиненої кристалічної структури в зонах взаємодії полімер - модифікований нанонаповнювач та, навпаки, певна аморфізація в периферійних зонах. Одночасно, збільшення концентрації модифікованого нанонаповнювача приводить до конкуренції росту сусідніх кристалітів та можливості фіксування макромолекул “з обох кінців” на частинках модифікованого нанонаповнювача. Якщо у випадку немодифікованого диспергованого ТРГ існування таких конкуруючих факторів приводило до їх взаємної компенсації і, як наслідок, стабілізування температур прояву рефлексів після досягнення порогу перколяції та перевищення порогу перколяції, то у випадку модифікованого нанонаповнювача коли взаємодія полімер-наповнювач зростає на стадіях, які перевищують поріг перколяції другий фактор переважає, що приводить до зменшення температур відповідних рефлексів практично до їх значення, які відповідають чистій матриці.

Надійність викладених висновків підтверджується результатами дослідження температурних залежностей термічного коефіцієнта лінійного розширення (ТКЛР). Характерна крива температурної залежності ТКЛР для чистого ПХТФЕ представлена на рис. 7. Температурні залежності ТКЛР для композицій ПХТФЕ - ТРГ та ПХТФЕ - ТРГ/30%SiO<sub>2</sub> мають аналогічний вигляд.

Як видно з рис.7 для чистого ПХТФЕ на температурній залежності ТКЛР спостерігається склування аморфної складової в районі +45 ÷ +50 °С. Також, як і для кривих залежностей питомої теплоємності від температури рефлексів, які відповідають перетворенню кристалічної складової зростають із ростом концентрації диспергованого ТРГ. Причому із ростом концентрації ці рефлекси, демонструючи збільшення температур прояву, поступово зближуються та при концентраціях, що перевищують поріг перколяції (1,78÷3,45%) практично на-

кладаються. Таким чином, результати дослідження температурних залежностей ТКЛР підтверджують висновки, зроблені за результатами аналізу температурних залежностей питомої теплоємності.

Сумісний аналіз результатів дослідження концентраційних залежностей густини [1,2] та температурних залежностей питомої теплоємності та термічного коефіцієнта лінійного розширення дозволили встановити, що: модифікований нанонаповнювач проявляє більшу активність по відношенню до полімерної матриці ніж немодифікований; проявляється подвійна дія модифікованого нанонаповнювача на структуру матриці, яка полягає в утворенні потужної кристалічної структури в зонах впливу нанонаповнювача та аморфізації матриці в периферійних зонах; результатом аморфізації є зменшення площі піків температурних рефлексів на температурних залежностях питомої теплоємності та зростання абсолютного значення температурного коефіцієнта лінійного розширення при збільшенні концентрації модифікованого ТРГ.

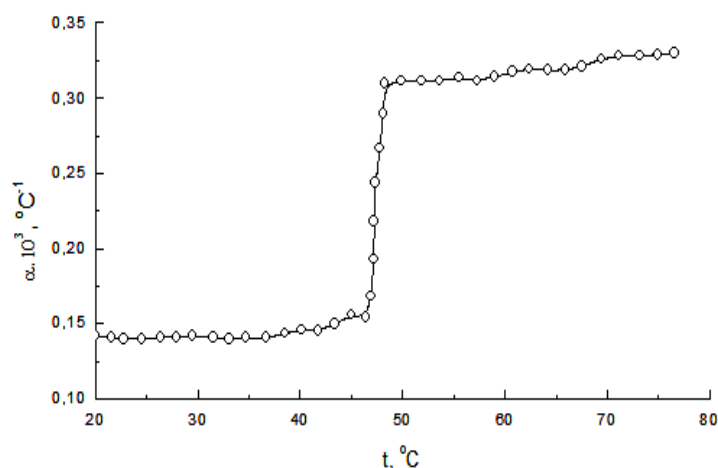


Рис. 7. Температурна залежність термічного коефіцієнту лінійного розширення ПХТФЕ

**Висновки.** Встановлено що:

- в залежності від концентрації нанонаповнювача структура матриці і системи в цілому демонструє перетворення за розміром неоднорідності;
- зміна розміру неоднорідності структури системи пов'язана з переходом від неоднорідності, як розміру кристалітів, ріст яких активований нанонаповнювачем при низьких концентраціях, через поріг перколяції, до неоднорідностей, пов'язаних з коагуляцією наночастинок при концентраціях, що перевищують поріг перколяції;
- у випадку нанонаповнювачів недоцільно використовувати концентрацію, що значно перевищують поріг перколяції, оскільки це призводить до коагуляції частинок наповнювача та відповідного рихлення матриці;
- модифікація нанонаповнювача (ТРГ/30%SiO<sub>2</sub>) сприяє збільшенню міжмолекулярної взаємодії в системі наповнювач-матриця;
- в залежності від концентрації наповнювача структура матриці та системи в цілому демонструє динамічні перетворення за розміром неоднорідності структури;
- модифікований нанонаповнювач проявляє більшу активність по відношенню до полімерної матриці ніж немодифікований;

- проявляється подвійна дія модифікованого нанонаповнювача на структуру матриці, яка полягає в утворенні потужної кристалічної структури в зонах впливу нанонаповнювача та аморфізації матриці в периферійних зонах.

### Література:

1. Січкара Т.Г., Рокицький М.О., Янчевський Л.К., Рокицька Г.В., Урсул К.В., Шут М.І. Фізико-механічні та релаксаційні властивості системи ПХТФЕ – нанодисперсний графіт // Фізика аеродисперсних систем. – 2020. – № 58. – С. 15-25.
2. Січкара Т.Г., Рокицький М.О., Янчевський Л.К., Рокицька Г.В., Урсул К.В., Шут М.І. Вплив модифікації на фізико-механічні та релаксаційні властивості системи полімер-модифікований нанокарбон // Фізика аеродисперсних систем. – 2021. – № 59. – С. 17-25.
3. Шут М.І., Левандовський В.В., Січкара Т.Г., Янчевський Л.К. Загальна фізика. Спеціальний фізичний практикум. - К.: НПУ імені М.П. Драгоманова, 2017. – 190 с.
4. Лазаренко М.В., Баглюк С.В., Василенко С.Л., Заболотний В.Ф. Обробка результатів теплофізичних досліджень // Фізика конденсованих високомолекулярних систем. – 1997. – В. 2. – С. 77-79.

***Sichkar T.G., Rokytskyi M.O., Yanchevsky L.K., Rokytska H.V.,  
Ursul K.V., Shut M.I.***

## **Heat physical properties of polymer composites based on polychlorotrifluoroethylene filled with thermally expanded graphite**

### SUMMARY

*Based on research and comparative analysis of heat physical (specific heat capacity  $c_p$ , thermal coefficient of linear expansion  $\alpha$ ) properties of systems polychlorotrifluoroethylene (PCTFE) - nanodispersed thermally expanded graphite (TEG) and PCTFE - nanomodified silicon dioxide ( $\text{SiO}_2$ ) TEG (30%  $\text{SiO}_2$  for 70% TEG) the influence of the structural-morphological state of the components and their concentration, the level of interfacial interaction on the physical properties of nanocomposites has been studied.*

*It is established that the double effect of the modified nanofiller on the crystalline component of the matrix structure is that a more developed crystal structure is formed in the polymer-modified nanofiller interaction zones and, conversely, some amorphization in the peripheral zones. At the same time, increasing the concentration of the modified nanofiller leads to competition from the growth of neighboring crystallites and the ability to fix macromolecules “from both ends” on the particles of the modified nanofiller. Whereas in the case of unmodified dispersed TEG the existence of such competing factors led to their mutual compensation and, as a consequence, stabilization of reflex temperatures after reaching the percolation threshold and exceeding the percolation threshold, in the case of modified nanofiller when polymer-filler interactions percolation of the second factor predominates, which leads to a decrease in the temperatures of the corresponding reflexes almost to their values, which correspond to a pure matrix.*

*The work found that depending on the nanofiller concentration, the structure of the matrix and the system as a whole shows a transformation in the size of the inhomogeneity and*



*change in the size of the inhomogeneity of the system structure is associated with the transition from inhomogeneity as the size of crystallites, the growth of which is activated by nanofiller at low concentrations, through the percolation threshold, to inhomogeneities associated with coagulation of nanoparticles at concentrations exceeding the percolation threshold. Thus the case of nanofillers, it is not advisable to use concentrations that significantly exceed the percolation threshold, as this leads to coagulation of the filler particles and the corresponding loosening of the matrix.*

*It is also shown that modification of the nanofiller (TRG/30%SiO<sub>2</sub>) increases intermolecular interaction in the filler-matrix system. Depending on the concentration of the filler, the structure of the matrix and the system as a whole demonstrates dynamic transformations in the size of the heterogeneity of the structure. Also, research results show that modified nanofiller is more active against the polymer matrix than unmodified, which is a consequence of the fact of the double action of the modified nanofiller on the matrix structure is manifested, which consists in the formation of a strong crystalline structure in the zones of influence of the nanofiller and amorphization of the matrix in the peripheral zones*

**Key words:** *polymer, polychlorotrifluoroethylene, thermally expanded graphite, heat capacity, thermal expansion.*

**Сичкарь Т.Г., Рокицкий М.А., Янчевский Л.К., Рокицкая Г.В.,  
Урсул К.В., Шут Н.И.**

## **Теплофизические свойства полимерных композитов на основе наполненного терморасширенным графитом полихлортрифторэтилена**

### **АННОТАЦИЯ**

*На основе исследований и сравнительного анализа теплофизических (удельная теплоемкость  $c_p$ , термический коэффициент линейного расширения  $\alpha$ ) свойств систем полихлортрифторэтилен (ПХТФЭ) – нанодисперсный терморасширенный графит (ТРГ) и ПХТФЭ – наномодифицированный диоксидом кремния (SiO<sub>2</sub>) ТРГ (30% SiO<sub>2</sub> на 70% ТРГ) изучалось влияние структурно-морфологического состояния компонент и их концентрации, уровня межфазного взаимодействия на физические свойства нанокompозитов.*

*В работе установлено, что модифицированный нанонаполнитель проявляет большую активность по отношению к полимерной матрице, чем немодифицированный. Показано, что в композитах проявляется двойное действие модифицированного нанонаполнителя на структуру матрицы, заключающуюся в образовании мощной кристаллической структуры в зонах воздействия нанонаполнителя и аморфизации полимерной матрицы в периферийных зонах. Выяснено, что результат аморфизации матрицы является уменьшение площади пиков температурных рефлексов на температурных зависимостях удельной теплоемкости и рост абсолютного значения температурного коэффициента линейного расширения при увеличении концентрации модифицированного ТРГ.*

**Ключевые слова:** *полимер, полихлортрифторэтилен, терморасширенный графит, теплоемкость, тепловое расширение..*

УДК 61: 621.378.

**Бекшаєв О.Я.**

*Науково-дослідний Інститут фізики,  
Одеський національний університет імені І.І. Мечникова  
E-mail: bekshaev@onu.edu.ua*

## **Формування та інформативний зміст фотоплетизмографічного сигналу в умовах контрольованої зовнішньої компресії**

*Теоретично досліджується фізична природа та кількісні характеристики фотоплетизмографічного (ФПГ) сигналу в умовах зовнішньої компресії досліджуваної ділянки тканини. Виявлено залежності сталої та змінної складових ФПГ сигналу від прикладеного тиску, що мають максимуми при деяких значеннях компресії. Фізична модель процесу формування ФПГ сигналу враховує оптичні та механічні властивості біологічних тканин. Модель заснована на розгляді дифузного поширення світла у двокомпонентному розсіюючому середовищі (кров + навколишні тканини) за допомогою двострумової теорії Кубелки – Мунка; при цьому кількість крові в тканинах визначається умовами механічної рівноваги та законами деформації тканин.*

*Показано, що розвинена модель правильно описує якісні особливості ФПГ сигналу, а процедура найкращого узгодження теоретичних та експериментальних кривих дозволяє в реальному часі визначити кількісні характеристики периферійного кровообігу (середнє значення та амплітуда коливань тиску крові в прекапілярах, концентрація еритроцитів, середній ступінь оксигенації крові стінок судин і т.д.). Розроблені способи визначення параметрів кровообігу можуть бути покладені в основу недорогих та ефективних експресних методик дослідження та медичної діагностики, особливо корисних під час масових обстежень або в екологічному моніторингу.*

**Ключові слова:** *біологічні тканини, розсіювання світла, зовнішня компресія, кровонаповнення тканин, фотомеханічні ефекти*

**Вступ.** Якщо освітити ділянку покривної тканини живого організму, певна частина падаючої енергії буде відбита або розсіяна у зворотному напрямку. Якщо світло монохроматичне і належить до червоного або ближнього ІЧ діапазону, то величина цієї частини вирішальним чином залежить від кількості та складу крові в прилеглих тканинах. Вимірюючи відповідний сигнал, можна отримати багато корисної інформації як про стан кровообігу, так і про важливі властивості приповерхневих тканин. Такий метод дослідження називається фотоплетизмографічним (ФПГ).

Фотоплетизмографія є зручним і точним методом вивчення судинних рефлексів, визначення судинного тону, об'ємної швидкості кровотоку, кров'яного тиску тощо, а отже, динаміки кровонаповнення, м'язової активності та багатьох інших параметрів, що характеризують судини різних розмірів у будь-якій ділянці шкіри та слизових оболонок [1–4]. До цінних переваг ФПГ методик відносяться висока чутливість, мінімальний вплив на об'єкт дослідження, велика завадостійкість і швидкодія, лінійність та багатоканальність вимірювань, безпека при експлуатації, а також можливість реалізації за допомогою портативних та зручних у користуванні недорогих пристроїв. В умовах

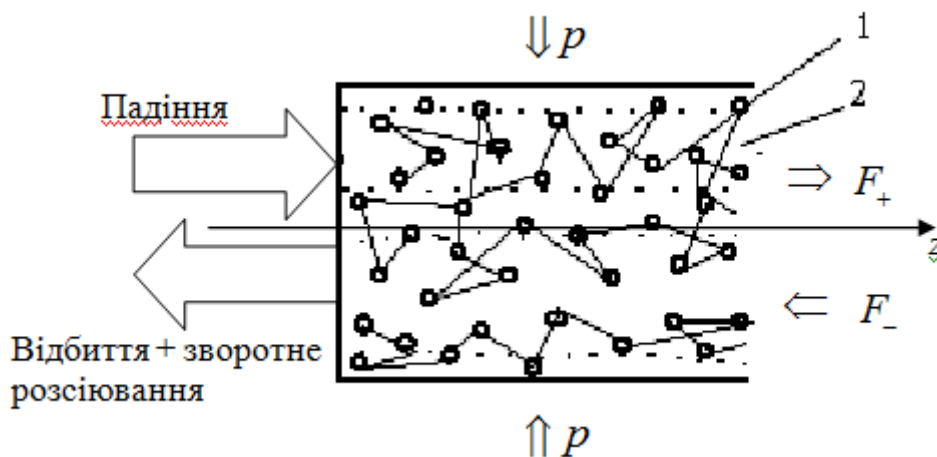


пандемії SARS-Covid-19 особливої ваги набувають широкі можливості ФПГ для створення дешевих та нескладних методик оперативного визначення насиченості крові киснем, придатних для експресного обстеження функціонального стану організму у природних умовах його життєдіяльності.

В таких умовах завдання дистанційного моніторингу життєво важливих показників ускладнюється через незначну амплітуду інформативних складових ФПГ сигналу [5–8]. В основу описаного в даній роботі дослідження став встановлений попередніми спостереженнями факт помітного збільшення ФПГ сигналу при використанні фотомеханічних ефектів, зумовлених тиском крові на тканини. На жаль, на даний час задовільного уявлення про фотомеханічну дію кровотоку не існує. Пов'язано це з необхідністю врахування багатьох факторів та складністю аналізованої системи. Коливання об'єму крові, викликані серцевими скороченнями, призводять до деформацій тканин і стінок судин, що внаслідок сильної нелінійності законів деформації біотканин [9] тягне за собою зміну механічних властивостей останніх. Як наслідок, умови рівноваги в системі “кров + оточуючі тканини” постійно змінюються, і синхронно змінюються обсяг крові, ступінь деформації тканин та їх оптичні характеристики. На нашу думку, саме такий механізм є головною причиною суттєвих обмежень точності відомих методів пульсової оксиметрії та дозиметрії [1–3,10]; з іншого боку, це означає, що у ФПГ сигналі міститься значно більше інформації, ніж прийнято вважати, і необхідно знайти способи її вилучення та використання.

З цією метою в роботі аналізується теоретична модель формування ФПГ сигналу з урахуванням фотомеханічних ефектів кровонаповнення тканин. В рамках моделі показано, що характер залежності ФПГ сигналу від компресії дозволяє визначити додаткові дані щодо периферійного кровообігу та мікроциркуляції, зокрема, середній тиск та амплітуду пульсової хвилі (ПХ) у прекапілярах, параметри пружності стінок судин, вміст еритроцитів у крові та ступінь її оксигенації. Результати роботи сприятимуть пошукам оптимальної процедури обробки ФПГ сигналу, що забезпечує отримання та інтерпретацію необхідної фізіологічної та біофізичної інформації, а також створенню рекомендацій щодо оптимального використання ФПГ даних.

**Опис моделі.** Для визначення особливостей поведінки ФПГ сигналу в умовах зовнішньої компресії треба виконати аналіз процесів поширення світла в багатокомпонентному розсіюючому середовищі зі змінним складом, об'ємом і щільністю, при врахуванні вимог механічної сумісності деформацій та залежності оптичних властивостей від усіх вищезгаданих факторів. Звичайні моделі формування ФПГ сигналу беруть до уваги, як правило, лише один-два фактори, наприклад, концентрацію різних клітин крові, і тому не здатні правильно врахувати вплив тиску [8]. В інших випадках (напр., [11]) відзначалась екстремальна дія зовнішнього тиску на проходження світла через біологічне середовище за умови придушення кровотоку, але без повноцінного кількісного аналізу. У цьому розділі ставиться мета визначити основні закономірності поширення світла в біологічних об'єктах при механічному впливі на тканини;



**Рис. 1.** Включення крові (1) хаотично розподілені у середовищі-матриці (2);  $p$  – зовнішній тиск,  $F_+$  і  $F_-$  – світлові потоки, направлені вглиб і, навпаки, до поверхні середовища.

зважаючи на складність досліджуваної системи, задача аналізується на основі простої двопотокової теорії Кубелки-Мунка [12].

Для спрощення математичного опису припустимо, що розсіююче біологічне середовище складається з крові та “матриці”, під якою розуміються всі інші тканини. З огляду на відому структуру покривних тканин [13], можна вважати, що в приповерхневому шарі, який головним чином відповідає за ФПГ сигнал, кров міститься в мікроскопічних судинах (наприклад, прекапілярах), які розподілені в просторі хаотично і досить однорідно. Простір між судинами заповнено середовищем-матрицею, фізичні параметри якої можна запозичити з результатів вимірювань, виконаних *in vitro*. Геометричне уявлення про модель дає рис. 1.

Оскільки судини гідравлічно пов’язані з кровоносною системою, внутрішній тиск у них періодично змінюється відповідно до поширення ПХ. Це призводить до періодичної модуляції об’єму крові, причому характеристики модуляції, очевидно, залежать від механічних властивостей обох середовищ та їх меж, а також зовнішнього тиску. Кров розглядається як нестислива рідина (густина є сталою), і її обсяг всередині органу, що розглядається, змінюється тільки внаслідок припливу із зовнішньої (по відношенню до органу) системи кровообігу, яку можна вважати нескінченно великим резервуаром. У той же час середовище-матриця повинно розглядатися як стисливе, але неплинне, так що будь-яка зміна його обсягу супроводжується відповідною зміною густини, але повна кількість розсіювачів залишається сталою. Внутрішній тиск в обох середовищах, що виникає внаслідок зовнішньої компресії або ПХ, вважається однорідним та ізотропним.

**Оптичний розрахунок.** При описі поширення світла можна припустити, що висока щільність і хаотичність розподілу судин по об’єму середовища дозволяє ігнорувати просторове розділення елементів крові та навколишніх тка-

нин і вважати, що поглинаючі та розсіювальні центри кожного середовища однорідно розподілені по об'єму органу або його досліджуваної частини. Це дозволяє використовувати звичайну теорію поширення світла в сильно розсіюючих середовищах з одним лише застереженням, що присутні поглинаючі та розсіювальні центри двох сортів. Звідси випливає, що якщо концентрацію відповідних центрів у середовищі  $i$  означити як  $n_i$ , то їх ефективна концентрація в усьому розглядуваному органі дорівнює

$$N_i = n_i \frac{V_i}{V_1 + V_2}, \quad (1)$$

де  $V_i$  – об'єм  $i$ -го середовища ( $i=1$  – кров,  $i=2$  – матриця).

При аналізі поширення світла в такому середовищі слід мати на увазі, що в поверхневому шарі шкіри, наприклад, в епідермісі, значна частина падаючого потоку набуває дифузного характеру. Для опису дифузного поширення світла в каламутних середовищах зазвичай використовується двопотокова теорія Кубелки – Мунка [12]; природно очікувати, що вона застосовна і для аналізу крововмісних середовищ типу представленого на рис. 1. У рамках зазначеної теорії величина коефіцієнта зворотного розсіювання визначається відношенням прямого та зворотного дифузних потоків на зовнішній межі середовища:

$$\rho_v = \frac{F_-(0)}{F_+(0)} \quad (2)$$

а самі потоки описуються рівняннями

$$\frac{dF_+}{dz} = -(A + S)F_+ + SF_-, \quad \frac{dF_-}{dz} = -SF_+ + (A + S)F_-, \quad (3)$$

де  $A$  та  $S$  суть ефективні коефіцієнти поглинання та розсіювання дифузних потоків.

Розв'язання рівнянь (3) з відповідними граничними умовами для напівбезкінечного шару ( $z > 0$ ) дозволяє записати простий вираз для  $\rho_v$  [14–16]

$$\rho_v = 1 + Z - \sqrt{(1 + Z)^2 - 1}, \quad Z = \frac{A}{S}, \quad (4)$$

яке, якщо  $A$  і  $S$  відомі, практично розв'язує оптичну частину задачі. На жаль, ці величини зазвичай не мають простого зв'язку з мікроскопічними характеристиками середовища або розсіюючих частинок, але можна показати, що якщо присутні частинки тільки одного сорту з концентрацією  $N$ , приблизний вираз цього зв'язку має вигляд [12]

$$S = Ns, \quad A = Na, \quad (5)$$

де

$$s = \frac{3}{4} \sigma_s (1 - \bar{\mu}), \quad a = 2\sigma_a, \quad (6)$$

$\bar{\mu}$  – середній косинус кута розсіювання,  $\sigma_s$  та  $\sigma_a$  – перерізи розсіювання і поглинання одиничної частинки відповідно. У більш загальній ситуації, коли присутні частинки кількох сортів, природно вважати їх внески до  $A$  і  $S$  адитивними:

$$S = \sum S_i = \sum N_i s_i; \quad A = \sum A_i = \sum N_i a_i. \quad (7)$$

Тут індекси нумерують види частинок або, відповідно, розсіюючих середовищ (у нашому випадку  $i = 1, 2$ ). Варто підкреслити, що коефіцієнти  $S_2$  і  $A_2$  – це, по суті, характеристики матричного середовища, які можуть бути визначені незалежно при прямих вимірюваннях *in vitro*.

**Механічний розрахунок.** Таким чином, рівняння (4) в комбінації з (6) і (7) дає можливість знайти зв'язок розсіяного «назад» світла з найважливішими оптичними параметрами середовища. Подальший аналіз стосується того, як механічні властивості середовища впливають на цей зв'язок.

Розглянемо величину  $Z$  з (4), поведінка якої має вирішальне значення. За допомогою (7) її можна зобразити в наступній зручній формі:

$$Z = \frac{a_1}{s_1} - \left( \frac{a_1}{s_1} - \frac{A_2}{S_2} \right) \left( 1 + \frac{N_1 s_1}{S_2} \right)^{-1}. \quad (8)$$

Звернімо увагу на доданок одиниці в знаменнику цього виразу. Представляючи  $S_2$  подібно до (5) та використовуючи (1), можна переписати (8) у вигляді

$$\frac{N_1 s_1}{S_2} = n_1 \frac{V_1}{V_1 + V_2} \frac{s_1}{n_2 \frac{V_1}{V_1 + V_2} s_2} = \left( \frac{V_{10}}{V_{20}} \frac{n_1 s_1}{n_2 s_2} \right) \varphi,$$

де  $\varphi = V_1/V_{10}$ , а  $V_{10}$  є певний рівноважний об'єм крові, що відповідає мінімальному напруженню стінок судин та навколишніх тканин, який для даного біологічного об'єкта є сталим.

Внаслідок припущення про нестисливість і завдяки незмінності повного числа розсіювачів у середовищі-матриці ( $V_2 n_2 = \text{const}$ ), вираз у дужках є сталим і дорівнює  $(S_1/S_2)_0$  – відношенню параметрів розсіювання крові і тканини при  $V_1 = V_{10}$ . В результаті маємо рівняння

$$Z = \frac{a_1}{s_1} - \left( \frac{a_1}{s_1} - \frac{A_2}{S_2} \right) \left[ 1 + \left( \frac{S_1}{S_2} \right)_0 \varphi \right]^{-1}. \quad (9)$$

На перший погляд звідси випливає, що значення  $Z$  і разом з ним значення  $\rho_v$  явно залежить тільки від одного механічного параметра: відносного об'єму крові  $\varphi$ . Але мусимо взяти до уваги ще один оптико-механічний ефект, характерний для деяких біологічних тканин – можливі варіації перерізу розсіювання, спричинені стисканням тканини [17]. Оскільки в нашому випадку середовище-матриця схильне до цього ефекту, його слід врахувати, ввівши у (9) залежність  $S_2$  від тиску. З огляду на відносно невелику величину тиску, можна припустити, що ця залежність має лінійну форму [17]

$$S_2 = S_{20}(1 - Kp). \quad (10)$$

Нарешті, аби завершити аналіз, потрібно пов'язати зміни  $\varphi$  з варіаціями кров'яного тиску  $p_b$  (з урахуванням того, що варіації тиску виникають в умовах

зовнішньої компресії). Для цього зазначимо, що в будь-який момент тиск крові у судинах урівноважується спільною дією зовнішнього тиску  $p$  і пружних напружень у стінках судин та тканинах оточення  $p_w$ :

$$p_b = p_w + p. \quad (11)$$

Тут  $p_w$  є функцією  $\varphi$  або, що те ж саме, об'єму  $V_1$ . Вигляд цієї функції визначається законом деформації судинних стінок. На жаль, точна форма цього закону невідома, але ми можемо припустити, що його графічне зображення подібне до графіка на рис. 2, який звичайно застосовується для м'яких тканин [18].

Для кількісного опису зручно апроксимувати криву деформації на рис. 2 додатною аналітичною функцією  $p_w(V_1)$ . Легко бачити, що основні властивості цієї функції у значущому діапазоні деформацій можна описати виразом

$$p_w = k_1 \tan\left(\frac{V_1 - V_{10}}{k_2 V_{10}}\right) \quad (12)$$

де  $k_1, k_2$  – константи, що підлягають емпіричній підгонці. Крім того, можна вважати, що  $V_1 \geq V_{10}$ , так що  $p_w \geq 0$ . З урахуванням (12), досі не визначений зв'язок між  $\varphi$  і  $p_b$  можна подати у вигляді

$$\varphi = 1 + k_2 \arctan \frac{p_b - p}{k_1}. \quad (13)$$

Тепер повний вираз для залежності  $\rho_v$  від кров'яного тиску може бути отримано шляхом комбінування рівнянь (4), (8) – (10) та (12). Якщо нас цікавить амплітуда змінної компоненти, слід взяти похідну (9) по  $p_b$  поблизу робочої точки, яка відповідає певному початковому стану з  $\varphi = \varphi_0$  при зовнішньому тиску  $p$ . Остаточно матимемо

$$\frac{d\rho_v}{dp_b} = \frac{d\rho}{dZ} \frac{dZ}{d\varphi} \frac{d\varphi}{dp_b} = -\frac{2\rho_0^2}{1-\rho_0^2} \cdot \frac{\left(\frac{S_1}{S_2}\right)_0 \frac{a_1}{s_1} - \frac{A_2}{S_{20}(1-Kp)}}{1-Kp \left[1 + \left(\frac{S_1}{S_2}\right)_0 \frac{\varphi_0}{1-Kp}\right]^2} \cdot \frac{k_1 k_2}{k_1^2 + (p_b - p)^2}. \quad (14)$$

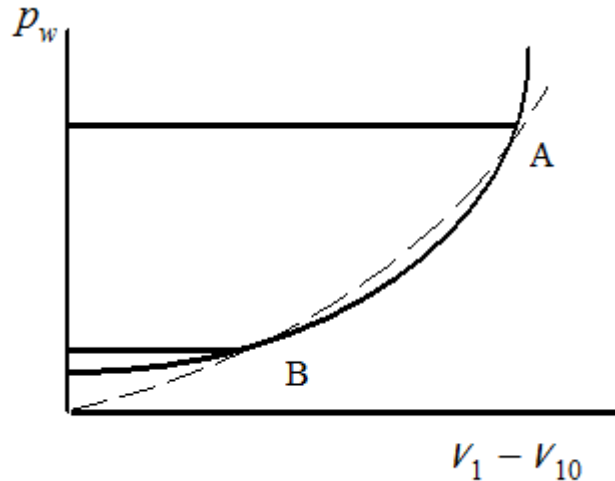


Рис. 2. Залежність тиску у м'якій біологічній тканині від її об'єму: суцільна лінія – експеримент, тонка штрихова лінія – апроксимація (12).

Тут  $\rho_0$  – середнє значення коефіцієнту зворотного розсіювання, що відповідає робочій точці. Нарешті, можемо записати загальні вирази для сталої  $I_d$  та змінної  $I_a$  складових ФПГ сигналу:

$$I_d = \rho_v \cdot B, \quad I_a = \frac{d\rho_v}{dp_b} \Delta p_b \cdot B, \quad (15)$$

де  $\Delta p_b$  – амплітуда модуляцій кров'яного тиску, викликаних ПХ, а  $B$  – певний апаратний коефіцієнт, що враховує потужність падаючого світла і сумарну ефективність схеми прийому та обробки розсіяного назад потоку.

Розглянемо результат (14) докладніше; при цьому ми можемо знехтувати слабкою залежністю розсіювання від тиску, що виражається фактором  $(1 - Kp)$ , запровадженим у рівнянні (10). Права частина (14) складається з трьох множників, причому останній завжди позитивний. Перший також позитивний завдяки очевидній нерівності  $\rho_0 \leq 1$ . Таким чином, знак (14) визначається знаком різниці

$$\frac{a_1}{s_1} - \frac{A_2}{S_2} \quad (16)$$

(точніше, протилежний йому), який може бути легко оцінений за допомогою даних, взятих з літератур. При довжині хвилі 665 нм, що є робочою для більшості портативних ФПГ пристроїв, можна прийняти, що для еритроцитів  $\sigma_s(1 - \bar{\mu}) = 0.28$  мкм<sup>2</sup>, тоді як  $\sigma_a$  може змінюватись від 0.06 (при 100%-ній оксигенації крові) до 0.4 мкм<sup>2</sup> (у випадку повної дезоксигенації) [11]. Далі з рівняння (6) знаходимо, що відповідне значення  $a_1/s_1$  заключене між 0.57 і 5.0. За тих самих умов, якщо середовище-матриця утворене тканинами шкіри, значення коефіцієнтів поглинання ( $\sim 2$  см<sup>-1</sup>), розсіювання ( $\sim 244$  см<sup>-1</sup>) і середнього косинуса кута розсіювання (0.81), взяті з [7,19], дають  $A_2/S_2 \approx 0.04$ . Отже, різниця (16) завжди додатна, і тому  $d\rho_v/dp_b \leq 0$  у повній згоді з експериментом.

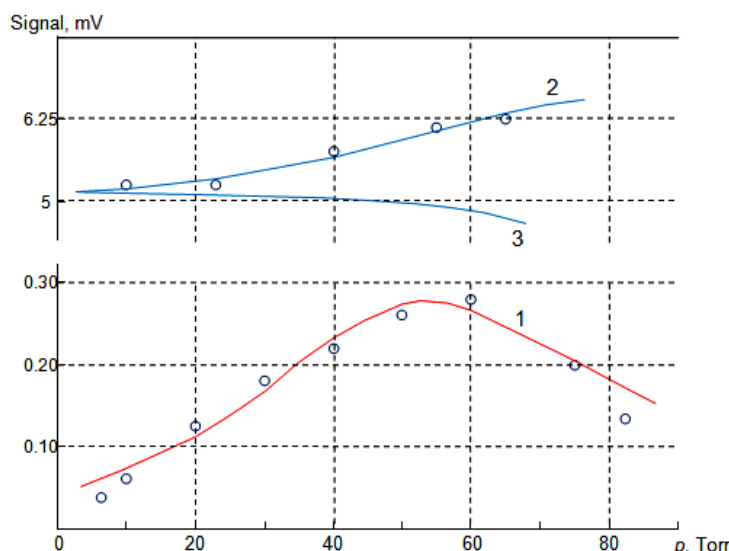
Тепер звернімось до аналізу поведінки величини  $|d\rho_v/dp_b|$ , що пропорційна вимірюваній амплітуді сигналу ПХ. Ясно, що її значення визначається останнім членом (14). Легко бачити, що саме в області  $p \leq p_b$ , де справедливий апроксимація (12) та її наслідок (14),  $|d\rho_v/dp_b|$  є зростаючою функцією  $p$ , що сягає максимуму при  $p = p_b$ . Таким чином, модель прогнозує зростання змінного ФПГ сигналу при накладанні зовнішнього тиску. Це явище можна пояснити наочно за допомогою рис. 2. Справді, відповідно до (12), при фіксованому зовнішньому тиску  $p$  кожній зміні тиску крові  $p_b$  відповідає пропорційна зміна напруження стінок судин  $p_w$ , що веде до відповідної зміни об'єму крові  $V_1$ . Його здатність слідувати за варіаціями кров'яного тиску напряму залежить від величини  $dV_1/dp_w$ . В нормальному фізіологічному стані тканини (без зовнішнього стискання) вони зазнають доволі сильних напружень (розтягуючих [18]), і початковому стану відповідає, наприклад, робоча точка А на рис. 2, де  $dV_1/dp_w$  має вельми мале абсолютне значення. У відповідності до (10), зовнішній тиск

веде до зменшення  $p_w$  (середнє значення і область змін  $p_b$  визначаються фізіологією), тобто зсуває робочу точку до іншого положення (наприклад, В), де  $dV_1/dp_w$  істотно більше. Тому чутливість ФПГ сигналу до змін кров'яного тиску зростає.

Сказане справедливо, поки не змінюються знаки деформацій, тобто  $V_1 \geq V_{10}$  і  $p_w \geq 0$ . Якщо ця умова порушується, бодай тільки в частині пульсового циклу, закон деформації стінок судин уже буде відрізнятися від зображеного на рис. 2. Це спричиняє асиметрію залежності  $|dp_v/dp_b|$  відносно максимуму. Зокрема, існує така робоча точка  $p_w = p_{w0}$ , що коли  $p_w < p_{w0}$ , кров повністю витісняється з досліджуваної ділянки тканини, і  $V_1 = 0$ . Оскільки значення  $p_b$  строго обмежені певним діапазоном варіацій  $p_{b\min} \leq p_b \leq p_{b\max}$ , ясно, що коли  $p = p_{b\max} - p_{w0}$ , об'єм крові  $V_1 \equiv 0$  на протязі всього циклу ПХ. Подібні міркування пояснюють можливі відхилення ФПГ сигналу від передбачень теорії (14), (15) при сильній компресії. В деякій проміжній області компресій, коли обмеження  $V_1 = 0$  грає роль тільки на частині ПХ циклу, це виражається у деформації кривих залежності ФПГ сигналу від зовнішнього тиску. Нарешті, коли  $p \leq p_{b\min} - p_{w0}$ , закон деформації стінок судин буде досить близький до того, що зображений на рис. 2; відповідна апроксимація може бути взята у вигляді (12) з (можливо) іншими значеннями підгоночних сталих.

**Порівняння з експериментом та визначення параметрів моделі.** Якісні міркування попереднього розділу знаходять підкріплення в кількісному аналізі, що має за мету підібрати найкращі значення параметрів, які містяться у (8) – (13). Розрахунки проводились при уже згадуваних умовах  $A_2 \approx 2 \text{ см}^{-1}$  і  $S_2 \approx 244 \cdot (1 - 0.81) \text{ см}^{-1} \approx 46 \text{ см}^{-1}$ , тоді як решта параметрів підганялись так, щоб розходження між кривими, що впливають з формул (4), (9), (14) і (15) з одного боку, та експериментальними даними з іншого, були мінімальні.

Така процедура служить одночасно і для експериментального підтвердження теорії, викладеної в розділах «Оптичний розрахунок» та «Механічний розрахунок», і для експериментального визначення важливих параметрів моделі, значення яких *a priori* достеменно не відомі. Типові результати процедури представлені на рис. 3. Криву 1 отримано шляхом «підстроювання» функції (14) і правої частини (15) до набору експериментальних даних для змінної складової ФПГ сигналу. Криву 2 отримано аналогічно шляхом порівняння виразів (4), (9) і першого рівняння (15) з сталою складовою сигналу. У відповідності до вищесказаного, при розрахунках внесок експериментальних даних на ділянці, де залежність змінної складової від компресії зазнає спаду ( $p > 60 \text{ Тор}$ ), враховується з меншою відносною вагою, ніж внесок точок початкової ділянки. В результаті були знайдені такі значення параметрів (округлені до двох знаків):  $k_1 = 30 \text{ Тор}$ ,  $k_2 = 0.71$ ,  $p_b = 44 \text{ Тор}$  (що цілком узгоджується з загальноприйнятим значенням кров'яного тиску в прекапілярах [20]),  $K = 0$ ,  $(\Delta p_b \cdot B) = 98$



**Рис. 3.** Залежність змінної (червона крива) та сталої (сині криві) складових ФПГ сигналу (15) від зовнішньої компресії. Експериментальні точки показані кружками.

Тор·мВ,  $B = 10.3$  мВ,  $(a_1/s_1) = 1.5$  и  $(S_1/S_2)_0 = 0.10$ . Останнє число означає, що в нормальному стані (тобто без компресії) відношення внесків крові та середовища-матриці в сумарне розсіювання тканини становить

$$\frac{S_1(0)}{S_2} = \left( \frac{S_1}{S_2} \right)_0 \left( 1 + k_2 \arctg \frac{p_b}{k_1} \right) = 0.17.$$

Отже,  $S_1(0) \approx 7.8 \text{ см}^{-1}$ , звідки, згідно (5) – (7), можна знайти концентрацію центрів розсіювання в крові  $N_1 = 3.7 \cdot 10^9 \text{ см}^{-3}$ , що за порядком величини збігається з загальноприйнятим значенням концентрації еритроцитів [12].

**Діагностичні застосування моделі.** Рис. 3 свідчить, що запропонована проста модель непогано описує фотомеханічні ефекти, пов’язані з кровонаповненням біологічних тканин (більш різке спадання експериментальних кривих в області великих компресій може бути пояснене уже обговореними причинами). Більш того, модель може бути використана для вилучення цінної діагностичної інформації.

Наприклад, знайдена вище сукупність параметрів дозволяє безпосередньо оцінити середній тиск ( $\sim 44$  Тор) і амплітуду ПХ в капілярах ( $\Delta p_b = 10$  Тор), значення концентрації еритроцитів  $N_1 = 3.7 \cdot 10^9 \text{ см}^{-3}$ , а величини  $k_1$  і  $k_2$  характеризують механічні властивості стінок судин та прилеглих тканин (якщо бути

більш точним, вираз  $\frac{k_1 k_2}{k_1^2 + (p_b - p)^2}$  являє собою коефіцієнт об’ємного розширення). Крім того, знання  $(a_1/s_1)$  дозволяє визначити оксигенацію крові в прекапілярах. Дійсно, величина  $a_1$  безпосередньо пов’язана з параметрами оксигенації крові, оскільки, згідно (7), вона може бути виражена як



$a_1 = a_{1o}x_o + a_{1e}(1 - x_o)$ , де індекси  $o$  і  $e$  відносяться до оксигенованих та дезокси-генованих еритроцитів відповідно;  $x_o$  позначає ступінь оксигенації (відношення числа оксигенованих еритроцитів до повного числа еритроцитів). Оскільки  $a_{1o}$  та  $a_{1e}$  звичайно відомі з літератури, то визначення  $x_o$  не становить проблеми. Так, користуючись відомими значеннями поперечних перерізів еритроцитів [12], неважко знайти, що, згідно (6),  $s_1 = 0.28 \text{ мкм}^2$ ,  $a_{1o} = 0.12 \text{ мкм}^2$ ,  $a_{1e} = 1.04 \text{ мкм}^2$ , і тоді знайдене в попередньому розділі значення  $(a_1/s_1) = 1.5$  призводить до оцінки  $a_1 = 0.31 \text{ мкм}^2$ , яка відповідає ступеню оксигенації  $x_o = 0.80$ .

Варто уваги, що поведінка сталої компоненти сигналу, зображена кривою 2 на рис. 3, є типовою, але не обов'язковою. Іноді спостерігається невелике спадання сигналу при великих компресіях, подібне тому, що можна бачити на кривій 3 (вона відрізняється від кривої 2 тільки тем, що при її побудові замість  $K = 0$  було прийнято  $K = 0.01 \text{ Тор}^{-1}$ ). Такі факти можуть бути інтерпретовані як свідчення того, що оптичні характеристики розсіювачів у середовищі-матриці, як правило, не чутливі до змін зовнішнього тиску (принаймні в межах звичайного діапазону компресій), але в деяких умовах, природа яких поки що не цілком ясна, вплив зовнішнього тиску проявляється досить чітко.

**Висновки.** На завершення зазначимо, що незважаючи на успіх описаної моделі, слід зважати на очевидні обмеження даного підходу. Не кажучи про добре відомі обмеження двопотокової теорії [12] та геометрію, вельми далеку від реальності (див. рис. 1), існують деякі фізіологічні явища, які могли б бути враховані моделлю, але залишились поки що поза увагою. Наприклад, кожний параметр у рівняннях (8), (9) і (14) вважався сталим на протязі ПХ циклу, хоча природно припускати, що ступінь оксигенації змінюється синхронно з  $p_b$ . За необхідності, цей ефект можна включити до розгляду, представивши змінний сигнал як суму двох адитивних частин:  $I_a = I_{a1} + I_{a2}$ , перша з яких дається другим рівнянням (15), а друга має вигляд  $I_{a2} = (d\rho_v/da_1)\Delta a_1 \cdot B$ . Тоді вищенаведені міркування стосуються лише першої частини, і для подальшого застосування аналізу потрібно заздалегідь розділити “механічний” та “фізіологічний” внески. Щоб розв'язати цю задачу, можна використати характерну рису представленої моделі, а саме той факт, що в звичайних умовах, коли  $K = 0$ , сигнал залежить тільки від різності  $p_b - p$ . Це значить, що для незалежної обробки “механічного” внеску можна застосувати модуляцію зовнішнього тиску. Дійсно, оскільки згідно з (14) похідні  $\rho_v$  по  $p_b$  і по  $p$  різняться тільки знаком, модуляція стискування породжує змінний сигнал, амплітуда якого виражається у формі, аналогічній (15),

$$I_p = (d\rho_v/dp)\Delta p \cdot B = -(d\rho_v/dp_b)\Delta p \cdot B.$$

Але, на відміну від (15), тут множник  $\Delta p$  є контрольованим і, таким чином, виникає додатковий незалежний канал отримання інформації про  $d\rho_v/dp_b$ . Отже, є можливість визначити величину члена  $I_{a1}$  з даних модуляційних вимі-

рювань, після чого значення  $I_{a2}$  може бути знайдено шляхом простих обчислень. В такому випадку можна буде досліджувати динаміку процесів оксигенації крові в прекапілярах.

Слід зазначити, що обробка ФПГ сигналу за допомогою запропонованої в роботі моделі дозволяє визначити такі найважливіші характеристики периферійного кровообігу та мікроциркуляції, як середній тиск та амплітуду ПХ у прекапілярах, параметри пружності стінок судин, вміст еритроцитів у крові та ступінь її оксигенації. При цьому, безперервно змінюючи компресію, можна визначити всі дані в одному циклі вимірювань, що займає не більше хвилини, і з використанням досить простої апаратури. Можливе поєднання ФПГ досліджень із аналізом параметрів серцевого ритму [21], що дає комплексну характеристику функціонального стану як серцево-судинної системи, так і організму загалом. Тому результати роботи можуть знайти застосування при створенні недорогих експресних діагностичних методик, що особливо важливо при професійних оглядах та в задачах екологічного моніторингу.

### Література

1. *Allen J.* Photoplethysmography and its application in clinical physiological measurement // *Physiological Measurement*. – 2007. – V. 28, No 3. – P. R1.
2. *Alian A. A., Shelley K. H.* Photoplethysmography // *Best Practice & Research Clinical Anaesthesiology*. – 2014. – V. 28, No 4. – P. 395-406.
3. *Kamshilin A. A. et al.* A new look at the essence of the imaging photoplethysmography // *Scientific Reports*. – 2015. – V. 5, No 1. – P. 1-9.
4. *Применение методов и средств лазерной техники в биологии и медицине.* - Киев: Наукова думка, 1981. - 156 с.
5. *Marchesini R., Bertoni A., Andreola S., Melloni E., Sichiolo A. E.* Extinction and absorption coefficients and scattering phase function of human tissues in vitro // *Applied Optics*. – 1989. – V. 28, N 42. – P. 2318-2324.
6. *Wai-Fung Cheong, Prahl S. A., Welch A. J.* A review of the optical properties of the biological tissues // *IEEE J. Quant. Electron.* – 1990. – V. 26, N 12. – P. 2166-2185.
7. *Wilson B. C., Jacques S. L.* Optical reflectance and transmittance of tissues: Principles and Applications // *IEEE J. Quant. Electron.* – 1990. – V.26, N 12. – P. 2186-2199.
8. *Grimblatov V.* Penetrated in biotissue light determination from in vivo measurements // Quantification and localization using diffuse photons in highly scattering media. – *Proc. SPIE*. – 1993. – V. 2082. – P. 112-119.
9. *Волькенштейн М. В.* Биофизика. – М.: Наука, 1988. – 590 с.
10. *Petty T. L.* Pulse oximetry. – Louisville, 1987. – 323 p.
11. *Аскарьян Г. А.* Увеличение пропускания лазерного и другого излучения через мягкие мутные физические и биологические среды // *Квант. Электрон.* – 1982. – Т. 9, № 7. – С. 1379-1383.
12. *Исмару А.* Распространение и рассеяние волн в случайно-неоднородных средах, т. 1. – М.: Мир, 1981. – 280 с.
13. *Schmitt H. J., Blazek V., Gaelings E., Haberland U.* Light distribution from ultrashort laser pulses in tissue, a simulation study // *Proc. SPIE*. – 1994. – V. 2082. – P. 114-122.
14. *Grimblatov V.M., Bekshaev A.Ya.* Optical beam distortion in biotissues with large-scale inhomogeneities // *Laser Interaction with Hard and Soft Tissue II*. – *Proc. SPIE*. – 1995. – V. 2323. – P. 331-337.

15. *Grimblatov V.M., Bekshaev A.Ya.* Diagnostics of lens-like biological media // Photon Propagating in Tissues, Britton Chance, David T. Delpy, Gerhard J. Muller, Eds. – Proc. SPIE. – 1995. – V. 2626. – P. 188-195.
16. *Grimblatov V.M., Bekshaev A.Ya.* Optomechanical effect of tissue blood microcirculation // Biomedical sensing and imaging technologies. – Proc. SPIE. – 1998. – V. 3253. – P. 119-127.
17. *Приезжев А. А., Тучин В. В., Шубочкин Л. П.* Лазерная диагностика в биологии и медицине. – М.: Наука, 1989.
18. *Gordon J. E.* Structures or why things don't fall down. – Harmondsworth: Penguin Books, 1978. – 356 p.
19. *Jacques S. L., Alter C. A., Prahl S. A.* Angular dependence of He - Ne laser light scattering by human dermis // Laser Life Sci. – 1987. – V. 1. – P. 309-333.
20. *Чернух А. М., Куприянов В. В.* Микроциркуляция / БМЭ, т. 15. – М.: Сов. Энциклопедия, 1981. – С. 648-657.
21. *Баевский Р.М., Кириллов О.И., Кляцкин С.З.* Математический анализ изменений сердечного ритма при стрессе. М.: «Наука», 1984. – 221 с.

***Bekshaev A. Ya.***

## **Formation and informative content of photoplethysmographic signal under the conditions of controllable external compression**

### **SUMMARY**

*The physical nature and quantitative characteristics of the photoplethysmographic (PPG) signal under conditions of external compression of the studied tissue area are theoretically investigated. Dependences of the constant and variable components of the PPG signal on the applied pressure are revealed, which have maxima at certain compression values. The physical model of the PPG signal formation process takes into account the optical and mechanical properties of biological tissues. The model is based on the consideration of the diffuse propagation of light in a two-component scattering medium (blood + surrounding tissues) and employs the Kubelka – Munk two-stream theory; in this case, the amount of blood in the tissues is determined by the conditions of mechanical equilibrium and the laws of tissue deformation.*

*It is shown that the developed model correctly describes the observed qualitative features of the PPG signal, and the condition for the best agreement between theoretical and experimental curves allows real-time determination of the peripheral microcirculation quantitative characteristics (mean value and amplitude of the blood pressure fluctuations in precapillaries, erythrocyte concentration, average degree of blood oxygenation, the vessel walls elasticity, etc.). The developed methods for determining the blood circulation parameters can be used as the basis for inexpensive and effective express methods of research and medical diagnostics, which are especially useful in mass surveys or in environmental monitoring.*

**Keywords:** *biological tissue, light scattering, external compression, tissue blood-filling, photomechanical effects*

***Бекшаев А.Я.***

## Формирование и информативность фотоплетизмографического сигнала в условиях контролируемой внешней компрессии

### АННОТАЦИЯ

*Теоретически исследуется физическая природа и количественные характеристики фотоплетизмографического (ФПГ) сигнала в условиях внешней компрессии исследуемого участка ткани. Выявлены зависимости постоянной и переменной составляющей ФПГ сигнала от приложенного давления, имеющие максимумы при некоторых значениях компрессии. Физическая модель процесса формирования ФПГ сигнала учитывает оптические и механические свойства биологических тканей. Модель основана на рассмотрении диффузного распространения света в двухкомпонентной рассеивающей среде (кровь + окружающие ткани) с помощью двухпоточковой теории Кубелки – Мунка; при этом количество крови в тканях определяется условиями механического равновесия и законами деформации тканей.*

*Показано, что развитая модель правильно описывает наблюдаемые качественные особенности ФПГ сигнала, а условие наилучшего согласования теоретических и экспериментальных кривых позволяет в реальном времени определить количественные характеристики периферийного кровообращения (среднее значение и амплитуда колебаний давления крови в прекапиллярах, концентрация эритроцитов, средняя степень оксигенации крови, упругость стенок сосудов и т.д.). Разработанные способы определения параметров кровообращения могут быть положены в основу недорогих и эффективных экспрессных методик исследования и медицинской диагностики, особенно полезных при массовых обследованиях или в экологическом мониторинге.*

**Ключевые слова:** биологические ткани, рассеяние света, внешняя компрессия, кровенаполнение тканей, фотомеханические эффекты

УДК 53.082.55

**Фудулей Н.О.<sup>1</sup>, Горбаньов Ю.М.<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>Одеський національний університет імені І.І. Мечникова

<sup>2</sup>НДІ «Астрономічна обсерваторія», ОНУ імені І.І. Мечникова

вул. Дворянська 2, Одеса, 65082

E-mail: nata.fudulei@gmail.com

## **Використання астрономічної камери ZWO ASI120MM для дослідження молекулярного розсіяння світла**

*Молекулярне розсіяння світла – метод, який дозволяє визначати інтенсивність та коефіцієнт розсіяння світла. Для більшості водних розчинів, величина такого коефіцієнта співрозмірна з такою для бензолу, але на порядок більше ніж для води. Потому необхідно реєструвати інтенсивність випромінювання порядку  $R_b \leq R \approx R_b$ . Задля усунення перешкод, пов'язаних з фізико-хімічними процесами, при проведенні подібних експериментів, було запропоновано використовувати високочутливі астрономічні камери. Мета даної роботи полягає в застосуванні високочутливих камер ZWO ASI120MM при дослідженні молекулярного розсіяння світла. В астрономічних дослідженнях при вивченні об'єктів зі слабкими світловими потоками (комет, метеорів, астероїдів), зазвичай використовуються CCD-камери. Для порівняння приведені три типи камер, які використовуються в астрономічних спостереженнях. CCD-камера ВИДЕОСКАН-415-2001 використовуються для спостереження комет та астероїдів, вона має маленькі розміри та може проводити накопичення сигналу без системи охолодження. Камера Watec WAT-902H2 ULTIMATE має високу чутливість, що дозволяє їй фіксувати швидкопролітаючі астрономічні об'єкти, наприклад, метеори. CCD-камера DMK 21AU04.AS котра є аналогом ZWO ASI120MM, використовується для реєстрації швидкопротікаючих процесів. В даній статті, показане успішне застосування астрономічних камер ZWO ASI120MM при дослідженні молекулярного розсіяння світла. Представлена схема експериментальної установки, з використанням даної камери. Показано, що в результаті проведення експериментів можна визначити інтенсивність заломленого та основного променів й розрахувати коефіцієнт розсіяння R для досліджуваних розчинів. Для роботи зі зображеннями, отриманими в результаті досліджень, створено спеціальне програмне забезпечення. Розроблена програма «Light» дозволяє проводити вимірювання усередненого значення інтенсивності. В ході послідовних експериментів, при постановці нових задач, програмне забезпечення буде допрацьовуватися та вдосконалюватися. В подальшому, планується використовувати дану методику для дослідження водно-білкових розчинів.*

**Ключові слова:** молекулярне розсіяння світла, астрономічні камери, коефіцієнт розсіяння, водні розчини.

**Вступ.** Як відомо, молекулярне розсіяння світла (MPC) – метод, який дозволяє отримувати інформацію про взаємодію світла з конденсованою речовиною. Для цього, на шляху падаючого світлового потоку повинні зустрічатися оптичні неоднорідності, наприклад: колоїдні частинки, пил або сажа [1]. Вивченню даного методу присвячена велика кількість робіт, з них можна виділити фундаментальні дослідження Фабелінського та Вукса [2,3].

Для дослідження молекулярного розсіяння світла необхідні три основні компоненти експериментальної установки: джерело випромінювання, система

для задавання кутів та фотоприймальний пристрій. Джерелом випромінювання зазвичай виступає лазер, в якості фотоприймального приладу використовують ФЕП (фотоелектронний помножувач), який працює в режимі лічення фотонів. В останній час, задля модернізації вимірювань в подібних установках, замість ФЕП почали використовувати різноманітні камери. Так в деяких статтях [4-6] представлено застосування CCD-камер для вивчення динамічного розсіювання світла.

За допомогою методу молекулярного розсіювання світла можна визначити інтенсивність та коефіцієнт розсіювання речовини  $R$  (коефіцієнт Релея). Таким чином, при дослідженні рідин [3] було визначено, що у води в 12 разів слабкіша світлорозсіювальна здатність, ніж у бензолу. Більшість досліджуваних водних розчинів мають коефіцієнт розсіювання співрозмірний з бензолом, тому необхідно забезпечити реєстрацію інтенсивності порядку  $R_B \leq R \approx R_B$ . Основними перешкодами при проведенні подібних експериментів є флуктуації інтенсивності джерела світла та забруднення (домішки) в розчині. Розділити зміну інтенсивності пов'язану з фізико-хімічними процесами та шуми, зазвичай, неможливо. Тому було запропоновано використовувати високочутливі астрономічні камери, та методики, які використовуються в астрономії при реєстрації слабких світлових потоків та об'єктів, що швидко змінюються (типу метеорів), для задач молекулярного розсіювання світла.

Метою цієї роботи є застосування високочутливої астрономічної камери ZWO ASI120MM для дослідження молекулярного розсіювання світла.

**1. Застосування камер в астрономічних спостереженнях.** В астрономічній практиці, досліджуючи об'єкти з малими світловими потоками, зазвичай застосовують CCD-камери з накопиченням, що дозволяє фіксувати такі об'єкти як: зорі, астероїди, комети і т.д. Як правило, досліджувані об'єкти мають слабкий світловий потік і базова задача приймача випромінювання - накопичити достатньо світла, щоб була можливість провести астрономічні та фотометричні вимірювання.

Але існують астрономічні явища з дуже коротким часом життя. Це метеорні явища – горіння пилових космічних частинок в атмосфері Землі на висоті 80-100 км. Влітаючи до земної атмосфери зі космічною швидкістю 11.2-72 км/с пилова метеорна частинка, масою до граму, зазвичай, породжує метеорне явище, яке продовжується менше секунди. В практиці метеорної астрономії, часові проміжки, яке потрібні для отримання миттєвого зображення, складають приблизно  $10^{-3}$ - $10^{-4}$  с. Такого часового розділення можуть досягати тільки окремі моделі камер й тільки у випадку великих світлових потоків. В нашому випадку це можливо для великих метеороїдів, які породжують вже не метеорні явища, а болідні.

Для прикладу наведемо три типи камер, які використовуються нами для спостереження комет, метеорів та болідів, це CCD-камера ВИДЕОСКАН-415-2001, Watec WAT-902H2 ULTIMATE та CCD-камера DMK 21AU04.AS (одного класу з камерою ZWO ASI120MM).

**1.1. CCD-камера ВИДЕОСКАН-415-2001.** Представлена камера використовується нами на телескопі системи Шмідта, вона добре себе зарекомендувала для позиційних спостережень комет й астероїдів. Може використовуватися в якості метеорного патрулю в телевізійному режимі для яскравих метеорів та болідів.

На рис.1 представлено тестове зображення ділянки зіркового неба з експозицією 40 с, отримане за допомогою камери ВИДЕОСКАН-415-2001.

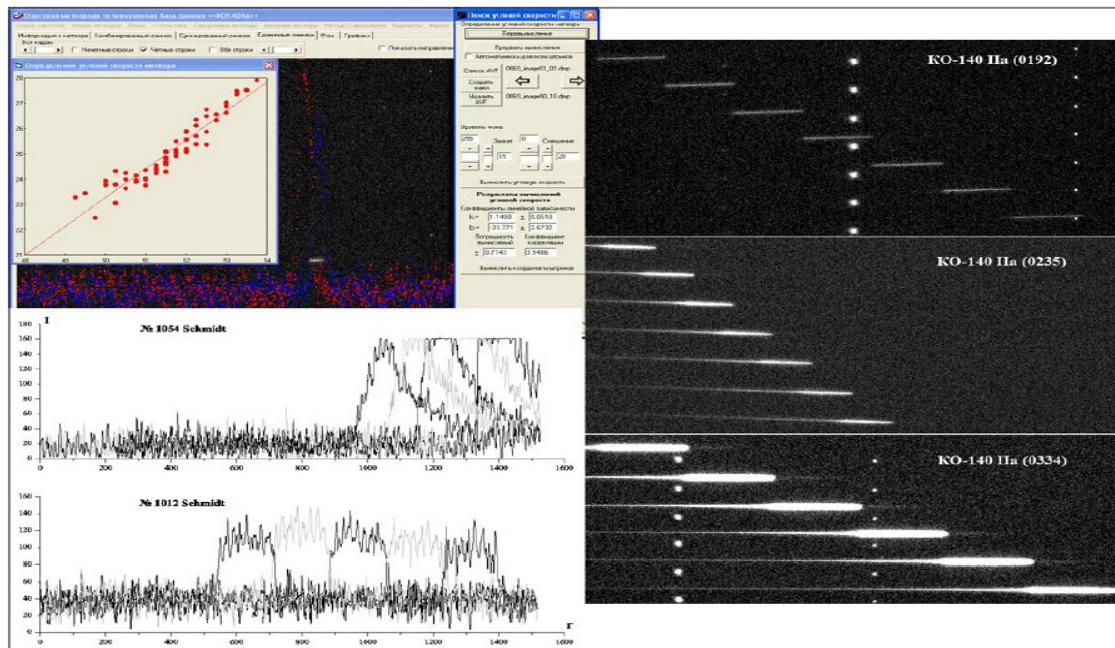
До переваг цієї камери можна віднести її невеликі розміри, можливість проводити накопичення сигналу без системи охолодження, наявність електронного затвору. До недоліків слід віднести той факт, що при малих експозиціях чутливість значно спадає в порівнянні, наприклад, з камерами Watec.



**Рис. 1.** Тестове зображення ділянки зіркового неба отримане на модернізованому телескопі системи Шмідта з CCD-камерою ВИДЕОСКАН-415-2001.

**1.2. Камера Watec WAT-902H2 ULTIMATE та її модифікації.** Дана модель в різноманітних модифікаціях використовується на спостережній станції Крижанівка Одеської астрономічної обсерваторії з 2003 року, як основний приймач випромінювання для метеорного телевізійного патрулю. Камери Watec WAT-902 незважаючи на достатньо скромні формати зображень, розмір пікселів, часове розділення, 8-біт розрядний аналогово-цифровий перетворював, мають одну важливу характеристику, яка недосяжна для інших камер. Це висока чутливість, яка робить ці камери можливо єдиними в цьому класі (з часовим розділенням 0.02 с) придатними для фіксації слабких метеорів або інших швидкопролітаючих об'єктів, наприклад штучних супутників Землі. Такі камери дозволяють отримувати зображення метеорів до 12 зіркової величини, що було досяжним для фотографічних спостережень у минулому. На рис.2 представлено комбіновані зображення різних типів метеорів, де кожний штрих представляє окрему експозицію в 0.02 с.





**Рис.2.** Комбіновані зображення різних типів метеорів.

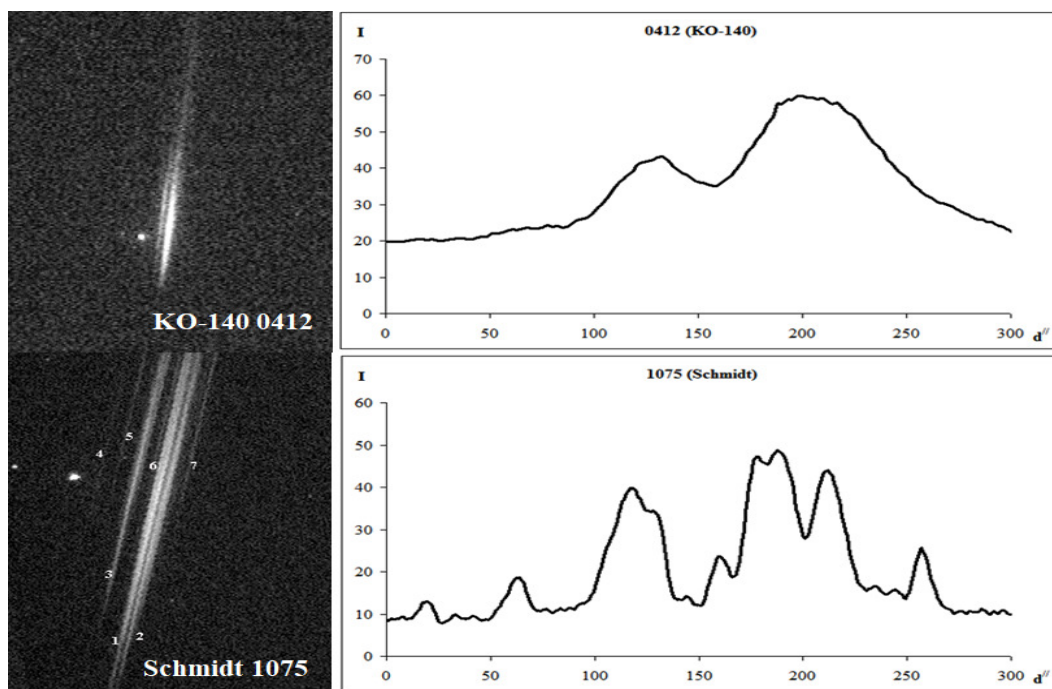
Різниця у зображеннях метеорів пов’язана з їх різними походженнями: одні є частинами астероїдів, а інші – комет. Астероїдні пилові частинки представляють собою кам’яні або залізні пилінки та мають велику густину, в той час як частинки кометного походження представляють собою суміш пилу та льоду. У метеорів кометного походження, як правило, існує хвіст. Він показує інтенсивність руйнації частинки. CCD-камери Watec дозволяють надійно фіксувати динаміку такого процесу.

В лівій частині рис. 2 представлені результати обробки метеорних штрихів, які дозволяють отримувати високоточні величини кутових швидкостей метеорів. Таку можливість забезпечила стабільна робота камер. В одній з перших робіт по ці темі [7] було проведено спеціальні експерименти та протестовано камеру Watec 902K на предмет стабільності роботи. Обробка даних експериментів показала, що досягається стабільність частоти з точністю  $0.05 \text{ мс}^{-1}$ , стабільність інтенсивності сигналу не гірше 6%. Результати досліджень представлено у ряді публікацій [7-9].

Для ілюстрації роздільної здатності камер Watec на рис.3 наведено зображення метеора, що подрібнюється, отримані одночасно на двох інструментах.

Верхній знімок отримано за допомогою об’єктиву КО-140 (світлова сила 1:2, фокусна відстань 140мм), нижній – за допомогою телескопа системи Шмідта (світлова сила 1:2.24, еквівалентна фокусна відстань 500мм). Використовувались однотипні приймачі випромінювання CCD-камери Watec. Отримано унікальні знімки, які документально підтверджують процес подрібнення метеорів у земній атмосфері, по радіолокаційним спостереженням серед всіх інших метеорів, такі, що подрібнюються, займають лише 2%. За допомогою об’єктиву з короткою фокусною відстанню фіксуються лише два великих фрагменти, а з телескопом системи Шмідта можна фіксувати тонку структуру метеора. На рис.3 з правої сторони представлено графіки поперечних сканів відносно траек-





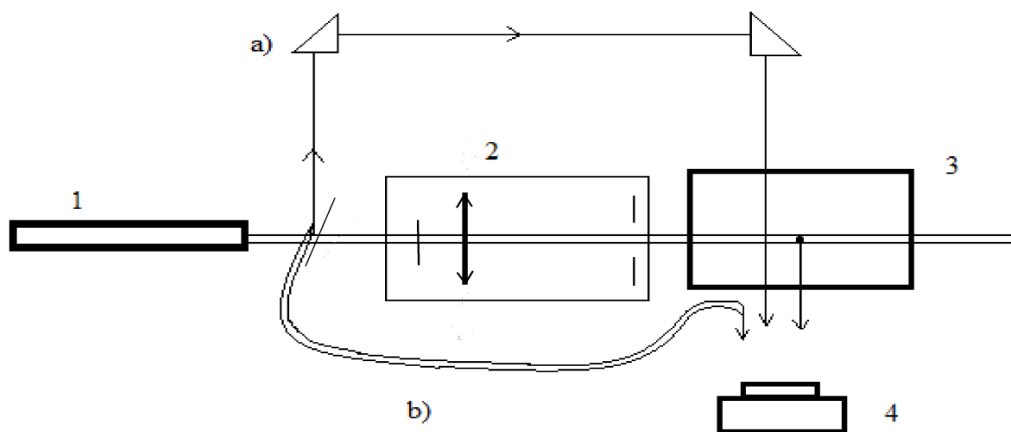
**Рис.3.** Подрібнення метеорних частинок в земній атмосфері

торії руху. У випадку телескопу системи Шмідта для того ж метеору зафіксовано не менше 10 фрагментів. Астрономічна обробка кожного зображення з позиційною роздільною здатністю в 1 кутову секунду та часовим розділенням в 0.02 с, дозволила визначити, що під час польоту в земній атмосфері відбулося три акти подрібнення. Це говорить про неоднорідну структуру яскравого метеору. В цілому, інформація отримана за допомогою камер Watec, дозволяє отримати унікальний матеріал для спостереження, інтерпретація якого відкриває нові можливості в метеорній астрономії.

**1.3. CCD-камера DMK 21AU04.AS.** CCD-камера DMK 21AU04.AS аналогічна камері ZWO ASI120MM. До переваг таких камер, можна віднести маленький розмір пікселів 5.6 мкм для DMK 21AU04.AS та 3.75 мкм для камери ZWO ASI120MM. Також, можна додати можливість працювати через USB-порт, що значно полегшує спостереження. Звісно, ці камери поступаються камерам ВИДЕОКАН-415-2001 та Watec WAT-902H2 ULTIMATE за чутливістю, але вони призначені для планетарно-місячних зйомок, для гідрування або спостереження яскравих болідів. Окрім того, подібні апарати можуть бути використані для реєстрації швидкопротікаючих процесів, в залежності від можливостей приймальної апаратури.

**2. Застосування камери ZWO ASI120MM для MPC.** Для дослідження молекулярного розсіяння світла використовувалась установка, блок-схема якої представлена на Рис.4. В нашій експериментальній установці використовується камера ZWO ASI120MM. Це монохроматична камера, яка має детекторну матрицю CMOS, розміром 1/3 дюйму з цифровим зображенням AR0130.

З лазера (1) виходить промінь, котрий ділиться на два промені (основний та заломлений). Основний проходить через систему коліматорів (2), далі напра-



**Рис.4.** Схема експериментальної установки: 1 – джерело світла (лазер), 2 – система коліматорів, 3 – кювета з розчином, 4 – камера ZWO ASI120MM. Розділення лазерного променя за допомогою: а) системи опорного променя, б) оптоволокна

вляться на кювету з рідиною (3) та фіксується камерою (4). Заломлений промінь направляється за допомогою системи опорного променя (а) або оптоволокна (б), також на кювету та фіксується аналогічно. Далі інформація з камери передається на ПК, обробляється програмою, написаною та адаптованою для роботи зі зображеннями, отриманими на установці по розсіюванню світла.

По інтенсивності заломленого променя визначається  $I_0$ , а по інтенсивності основного, який проходить через кювету –  $I$ . Подібне розділення променів дозволяє визначити відносну інтенсивність розсіяного світла  $I / I_0$ . При молекулярному розсіянні світла можуть спостерігатися флуктуації різних величин: анізотропії, концентрації або тиску. Розсіяння світла на подібних флуктуаціях призводить до зміни частоти та відповідно інтенсивності розсіяного світла. Коefіцієнт розсіяння рідини визначається наступним виразом  $R = \frac{I r^2}{I_0 V}$  [3], де  $r$  – відстань,  $V$  – об'єм розсіяння. За допомогою даної установки за тестові зразки досліджувались бензол та дистильована вода.

**3. Програмне забезпечення для обробки зображень отриманих за допомогою камери ZWO ASI120MM.** Використовуючи розробки програмного забезпечення для обробки зображень метеорних явищ, ми створили просту програму, котра дозволяє проводити вимірювання по зображенням, які отримані за допомогою камери ZWO ASI120MM. Програмне забезпечення написано на мові програмування Visual Basic 6.0.

На рис.5 та рис.6 представлений інтерфейс програми «Light», при обробці зображень тестових зразків, дистильованої води та бензолу відповідно, отриманих за допомогою експериментальної установки представленої вище. Світлові точки на зображеннях – заломлений промінь.

При порівнянні зображень бензол та дистильованої води Рис.7, видно, що інтенсивність розсіяного світла в дистильованій воді набагато менша ніж в бензолі, як ми й зазначали раніше.

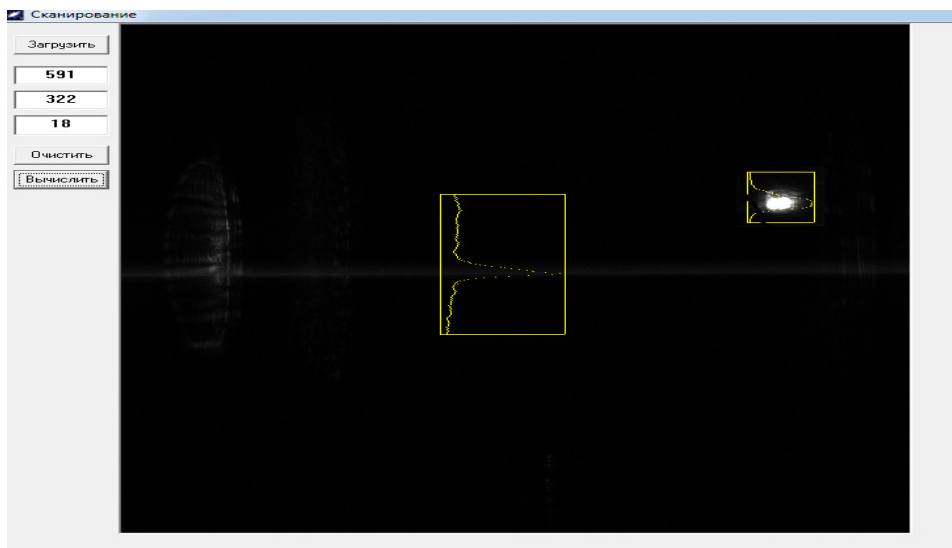


Рис.5. Интерфейс программы «Light» при обработке изображения дистиллированной воды, полученной камерой ZWO ASI120MM на экспериментальной установке.

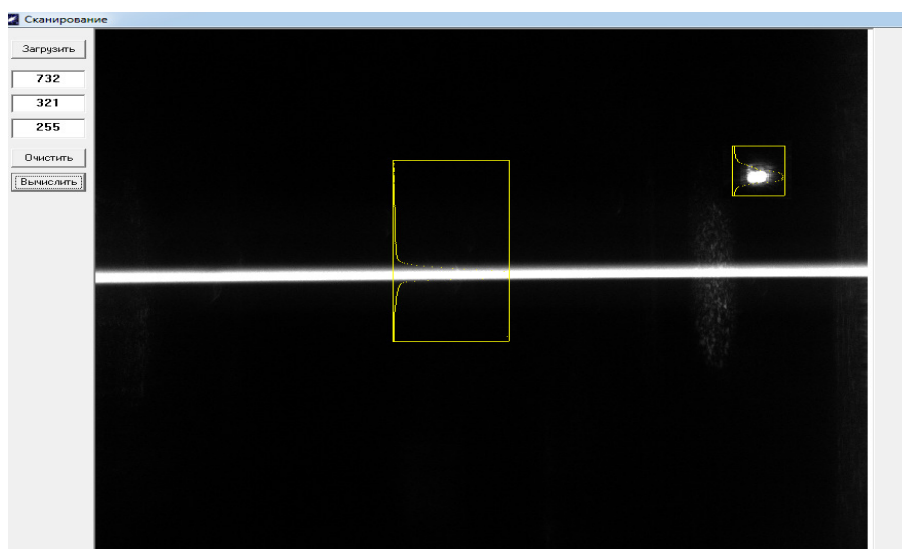


Рис.6. Интерфейс программы «Light» при обработке изображений бензола.

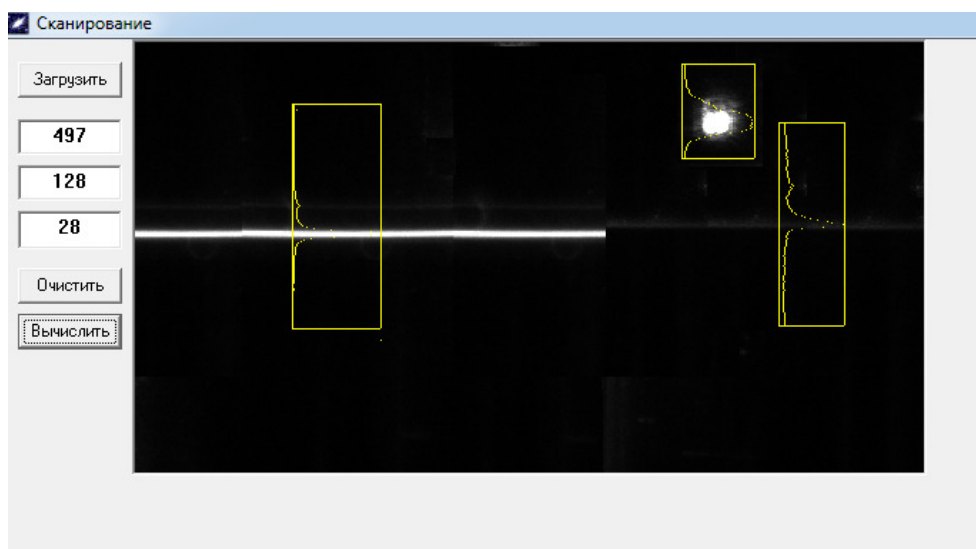


Рис.7. Сравнение изображений дистиллированной воды и бензола.

Результатом роботи з камерою є файли в форматі BMP з розрядністю 8 біт. При натисканні кнопки «Загрузити» відбувається зчитування файлу в форматі BMP та створення числового масиву, з котрим й відбувається подальша обробка. При русі курсором комп'ютерної миші по зображенню, відображаються поточні координати та інтенсивність вибраного пікселя. Наступною процедурою є виділення робочого вікна, в якому буде відбуватися сканування вибраної зони зображення. Натиснув ліву кнопку миші, відображається точка, вона відповідає одному з кутів прямокутного робочого вікна. Змістивши курсор та натиснув праву кнопку миші, ми відмітимо протилежний по діагоналі робочого вікна кут прямокутника, котрий після натискання кнопки відобразиться в вигляді жовтого прямокутника. Після цього можна натиснути кнопку «Вирахувати», що приведе до сканування зображення, і в робочому вікні відобразиться графік скану. Результати автоматично записуються в форматі CSV. Кожна точка на скані відповідає усередненому значенню інтенсивності по горизонтальному ряду пікселей. У випадку, якщо потребується повторити процедуру, можна натиснути кнопку «Очистити» і потім виділити нове робоче вікно. Дану методику плануємо застосовувати для дослідження молекулярного розсіяння водно-білкових розчинів. Так як по їх абсолютній інтенсивності можна визначити молекулярну масу макромолекул протеїнів[2]. В подальшому, по мірі появи нових задач, програмне забезпечення буде допрацьовуватись.

**Висновки.** В даній роботі проаналізовано три види камер, які найчастіше використовуються в астрономічних спостереженнях. Також показане успішне застосування астрономічної камери ZWO ASI120MM при дослідженні молекулярного розсіяння світла розчинами. Розроблено програмне забезпечення для обробки зображень отриманих в процесі експерименту. Загалом, подібні камери також можуть використовуватися і в інших розділах експериментальної фізики, де досліджуються достатні світлові потоки. Наприклад, таку методику вимірювання можна запропонувати при застосуванні астрономічних відеокамер в лічильнику частинок [10].

#### Література:

1. *Фабелинский И.Л.* Спектроскопия молекулярного рассеяния свет // Сорский образовательный журнал. – 2004. – Т.8, №2. – С. 99-105.
2. *Фабелинский И.Л.* Молекулярное рассеяние света. – М.: Высшая школа, 1965. – 512 с.
3. *Вукс М.Ф.* Рассеяние света в газах, жидкостях и растворах. – Л.: Изд-во ЛГУ, 1977. – 320 с.
4. *Zakharov P., Bhat S., Schurtenberger P., Scheffold F.* Multiple scattering suppression in dynamic light scattering based on a digital camera detection scheme // *Appl. Opt.* – 2006. – Vol.45. – P. 1756-1764.
5. *Zakharov P., Scheffold F.* Advances in dynamic light scattering techniques // in A.A. Kokhanovsky, ed. *Light Scattering Reviews* 4. Heidelberg: Springer – 2009. – P.433-468.

6. Бункин Н.Ф., Суязов Н.В., Ципенюк Д.Ю. Малоугловое рассеяние лазерного излучения на стабильных образованиях микронного масштаба в дважды дистиллированной воде // Квантовая электроника. – 2005. – Т.35, №2. – С. 180-184.
7. Gorbanev Yu.M., Golubaev A.V., Zhukov V.V., Knyaz'kova E.F., Kimakovskii S.R., Kimakovskaya I.I., Podlesnyak S.V., Sarest L.A., Stogneeva I.A., Shestopalov V.A. Methods and statistics of TV observations of telescopic meteors. // Sol. Syst. Res. – 2006. – Vol. 40. Iss. 5. – P. 412-426.
8. Gorbanev, Yu.M. Odessa Television Meteor Patrol // Odessa Astronomical Publications. – 2009. – Vol. 22. – P. 60-67.
9. Gorbanev Yu.M., Golubaev A.V., Zhukov V.V., Kimakovskaya I.I., Kimakovskiy S.R., Knyazkova E.F., Podlesnyak S.V., Sarest L.A., Stogneeva I.A., Shestopalov V.A. Techniques for positional measurements of telescopic meteor TV images // Sol. Syst. Res. – 2008. – Vol. 42. Iss. 1. – P. 35-50.
10. Контуш С.М., Щекатолина С.А., Дыханов С.М. Применение лазерного счетчика частиц для измерения чистоты воздуха // Холодильна техніка та технологія. – 2013. – №6 (146). – С. 60-65.

**Fudulei N.O., Gorbanev Yu.M.**

### **Employment of astronomical cameras ZWO ASI120MM for investigation of molecular light scattering**

#### SUMMARY

*Molecular light scattering – the method allow to determine the intensity and coefficient of scattering of the substance. For most of aqueous solutions, the value of this coefficient is comparable to that for benzene, but an order of magnitude more than for water. Therefore, it is necessary to register the emitting intensity of the order of  $R_B \leq R \approx R_B$ . For provide such experiments it has been proposed to used the high sensitive astronomical cameras, for eliminate interference, which allowed with physical-chemical processes. The aim of this work is to apply the high sensitive cameras ZWO ASI120MM in the investigation of molecular light scattering. In astronomical research for study the objects with weak light flows (comets, meteors, asteroids), usually used the CCD-cameras. For comparison three types of cameras, which used in the astronomical observations, are given. The CCD-camera VIDEOSCAN-415-2001 has been used for observation of the comets and asteroids, it has a small sizes and can to accumulate the signal without a system of refrigeration. The camera Watec WAT-902H2 ULTIMATE has high sensitive, that allow to fix the fast flying astronomical objects, meteors for example. The CCD-camera DMK 21AU04.AS, which is an analogue of ZWO ASI120MM, has been used for registration of fast processes. This article shows a successful application of the astronomical cameras ZWO ASI120MM in the investigation of molecular light scattering. The scheme of experimental setup using that camera is presented. It is shown that as a result of the experiments, it is possible to determine the intensity of the refracted and main ray and calculate the scattering coefficient  $R$  for the solutions under study. For work with images obtained as a result of experiments, special software has been created. The developed program “Light” is allowed to conduct to measure the average value of the intensity. In the course of subsequent experiments, when setting new tasks, the software will be refined and improved. In the future, it is planned to use this technique for investigation the water-protein solutions.*

**Keywords:** *molecular light scattering, astronomical cameras, coefficient of scattering, aqueous solutions.*

**Фудулей Н.А., Горбанёв Ю.М.**

## **Использование астрономической камеры ZWO ASI120MM для исследования молекулярного рассеяния света**

### **АННОТАЦИЯ**

*Молекулярное рассеяние света – метод позволяющий определять интенсивность и коэффициент рассеяния вещества. Для большинства водных растворов, величина этого коэффициента соизмерима с таковой для бензола, но больше чем для воды. Поэтому необходимо регистрировать интенсивность излучения такого порядка. Для устранения помех, связанных с физико-химическими процессами, при проведении подобных экспериментов, было предложено использовать высокочувствительные астрономические камеры. Цель данной работы заключается в применении высокочувствительных камер ZWO ASI120MM при исследовании молекулярного рассеяния света. В астрономических исследованиях при изучении объектов со слабыми световыми потоками (комет, метеоров, астероидов), обычно используют CCD-камеры. Для сравнения приведены три типа камер, которые используются в астрономических наблюдениях. CCD-камера ВИДЕОСКАН-415-2001 используется для регистрации комет и астероидов, она имеет малые размеры и проводит накопление сигнала без системы охлаждения. Камера Watec WAT-902H2 ULTIMATE имеет высокую чувствительность, что позволяет ей фиксировать быстролетающие астрономические объекты, например метеоры. CCD-камера DMK 21AU04.AS, которая является аналогом ZWO ASI120MM, используется для регистрации быстропротекающих процессов. В данной статье, показано успешное применение астрономических камер ZWO ASI120MM при исследовании молекулярного рассеяния света. Представлена схема экспериментальной установки, с применением данной камеры. Показано, что в результате проведения экспериментов можно определить интенсивность преломленного и основного луча и рассчитать коэффициент рассеяния  $R$  для исследуемых растворов. Для работы с изображениями, полученными в результате исследований, создано специальное программное обеспечение. Разработанная программа «Light» позволяет проводить измерения усредненного значения интенсивности. В ходе последующих экспериментов, при постановке новых задач, программное обеспечение будет дорабатываться и совершенствоваться. В дальнейшем, планируется использовать данную методику для изучения водно-белковых растворов.*

**Ключевые слова:** молекулярное рассеяние света, астрономические камеры, коэффициент рассеяния, водные растворы.

УДК 532.13

**Шингарев Г.Л., Черненко О.С., Іванов М.О. Сидоров О.Є.**  
Одеський національний університет імені І. І. Мечникова

### Температурна залежність в'язкості водно-мазутних емульсій

*В роботі досліджуються експериментальні залежності кінематичної в'язкості водно-мазутних емульсій від температури. Водно-мазутні емульсії з великим вмістом води (до 60%) готувалися шляхом тривалого механічного перемішування в циліндричній посудині за допомогою гвинта з металевими щітками. Для визначення в'язкості використовувався метод Стокса. Емульсії є непрозорими рідинами. Тому визначався час руху кульки між верхнім та нижнім шаром рідини. При цьому під емульсію в трубіці знаходився шар води. Рухомим тілом була металева кулька. Для вимірювання в'язкості при різних температурах систему поміщували в більшу колбу, через яку прокачували нагріту воду.*

*В результаті експериментально показано, що в'язкість мазуту нижча за в'язкість його водних емульсій (при одних і тих же температурах). З підвищенням вмісту води в емульсії її в'язкість збільшується. Для дотримання умови оптимального розпилю ВМЕ (як і інших подібних палив), їх необхідно підігрівати до температур, значення яких вище рекомендованих для чистого (не емульгованого) мазуту.*

**Ключові слова:** емульсія, в'язкість, температура.

#### Умовні позначення і скорочення:

**ВМЕ** – водно-мазутна емульсія;

**В70м30** – ВМЕ, що складається з 70% води і 30% мазуту;

**В60м40** – ВМЕ, що складається з 60% води і 40% мазуту.

**Вступ.** В'язкість є основною характеристикою, що визначає реологію рідкого палива. Від в'язкості залежить текучість рідини, ефективність розпилювання палива форсунками пальників, витрати енергії на переміщення горючих рідин насосами (тобто їх продуктивність), швидкості осадження механічних домішок пального і розшарування водно-паливних емульсій.

Як показала багаторічна практика теплотехніки [1-2], для забезпечення якісного диспергування рідкого палива пальниками котлів або дизелів в'язкість палива перед форсунками повинна мати значення від 13 до 25 сСт. Верхня допустима межа в'язкості складає 29 – 37 сСт. В процесі підготовки палива необхідне значення в'язкості забезпечується його підігрівом. Для визначення температурного діапазону, що відповідає оптимальній в'язкості палива, використовуються номограми залежності в'язкості палив від температури [3-4]. Для рекомендованого діапазону в'язкості  $\nu = 13 - 25$  сСт при підготовці палива для диспергування форсункою мазуту мазкі М100, необхідно підігрівати цей мазут до температур, що лежать в діапазоні від 117 до 144 °С.

Слід зазначити, що в паливній магістралі, що підводить до форсунки, при підвищенні температури палива зростає тиск. Зі зростанням тиску, у зв'язку з фізичною деформацією молекул палива, хімічними реакціями конденсації і полімеризації вуглеводнів відбувається збільшення в'язкості мазуту [5].

Необхідно відзначити, що емульсійна вода впливає на величину в'язкості. Так в [6] приведена теоретична залежність по формулі Річардсона-Джоші [7] кінематичної в'язкості водомасляної емульсії  $\nu$  від об'ємного змісту  $C$  в ній води (при  $C = 0$  до 70 %).

$$\nu = \nu_0 \cdot e^{kC} \quad (1)$$

де  $\nu_0$  – в'язкість при нульовій концентрації води;  $k$  – емпірична константа. Зазвичай  $k < 5$ .

В роботі [6] приведені експериментальні залежності кінематичної в'язкості водомасляних емульсій від температури. В'язкість емульсії більше в'язкості будь-якої з компонентів самої емульсії (води чи палива) заміряних при одній і тій же температурі; при підвищенні температури емульсії її в'язкість зменшується.

У діапазоні температур 85 – 95 °С значення в'язкості водомасляної емульсії зі змістом води до 40% від температури порівнюються з в'язкістю мазуту при тій же температурі.

Для водно-мазутних емульсій (ВМЕ) з великим вмістом води дані по залежності їх в'язкості від температури  $\nu = \nu(t)$  відсутні. Крім того, зіставлення експериментальних даних з різних джерел показує на значний розкид значень зміряних коефіцієнтів в'язкості однотипних емульсій. Це, на наш погляд, пов'язано з якістю приготованих емульсій різними методами – розподілом глобул дисперсного середовища по розмірах, що визначає характеристики реологій емульсій.

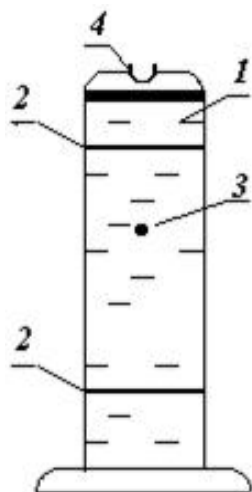
**Мета даної роботи** стало визначення значення кінематичної в'язкості ВМЕ з великим вмістом води при різних температурах для забезпечення оптимальних варіантів розпилювання цих палив промисловими пальниками.

У теплотехніці, в основному, використовують величини динамічної, кінематичної в'язкості і в умовних одиницях (°Е або °ВУ). Умовна в'язкість – поза-системна одиниця. Величина, що побічно характеризує опір рідині течії. Вимірюється часом закінчення заданого об'єму палива через вертикальну трубку заданого діаметру. Визначається відношенням часу витікання в секундах 200 см<sup>3</sup> випробовуваної рідини при даній температурі зі спеціального віскозиметра, до часу витікання 200 см<sup>3</sup> дистильованої води з того ж приладу при 20 °С. Вимірюють в градусах Енглера (°Е) або в градусах °ВУ («В'язкість Умовна»).

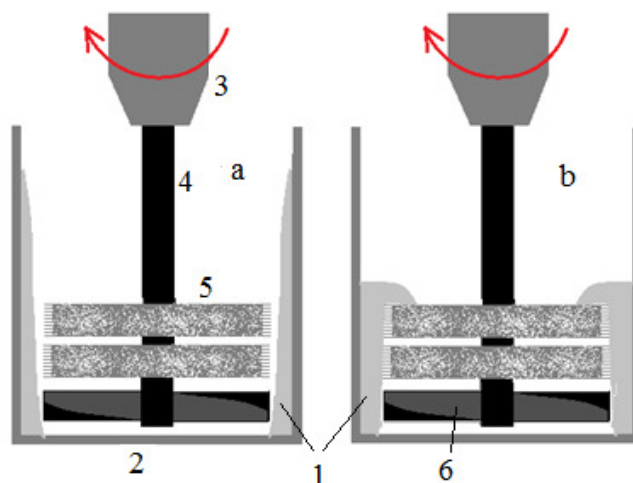
**Опис дослідів з ВМЕ.** Для зміни в'язкості водо-мазутних емульсій при різних температурах було прийнято рішення застосувати метод Стокса, так як на момент проведення дослідів були відсутні спеціалізовані віскозиметри типу ВПР-1, ВПРТ-1, ВНР, ВНРТ (Канон-Фенске-Опака), а також найбільш розповсюджені віскозиметри Пінкевича (марки ВПРТ-2 та ВПРТ-4), необхідні для таких експериментів у відповідності до ДСТУ 33768-2015 «Метод визначення кінематичної в'язкості та розрахунок динамічної в'язкості прозорих та непрозорих рідин» [8].

Суть методу Стоксу (методу «падаючої кульки») полягає в наступному. Якщо в посудину з досліджуваною рідиною (рис. 1) вкинути кульку густиною





**Рис. 1.** Схема методу «падаючої кульки» 1 – дослідна рідина (паливо); 2 – верхня та нижня мітки "непрозорої" емульсії; 3 – кулька; 4 – місто вкидання кульки в посудину



**Рис. 2.** Схематичне зображення змішувача для приготування емульсій: 1 – емульсія, 2 – ємність для емульгування, 3 – обойма дреля, 4 – металевий вал, 5 – металеві щітки, 6 – пластикові лопаті.

$\rho_k$  більшою за густину рідини  $\rho_p$ , то він падатиме з певною швидкістю починаючи з деякої глибини занурення. Для знаходження швидкості седиментації  $u$  визначають час  $t$  проходження кульки між двома мітками, відстань між якими  $L$ . Якщо вважати, що стінки судини, що має внутрішній діаметр  $D$ , знаходяться на значній відстані від рухомої кульки (діаметр якого  $d$ ), то динамічну в'язкість  $\mu$  досліджуваної рідини методом «падаючої кульки» можна визначити по формулі:

$$\mu = \frac{g \cdot t \cdot d^2 (\rho_k - \rho_p)}{18 \cdot L \cdot \left(1 + 2.4 \frac{d}{D}\right)} \quad (2)$$

Основою стенду є три скляні циліндрові судини діаметру 60 мм і ємністю 1,3 літра кожен на базі стандартних хімічних мірних посудин на 1 л. (рис.2). Всередині кожного з них встановлюється співвісна скляна тонкостінна циліндрова трубка, внутрішній діаметр  $D$  якої рівний 23 мм, а довжина  $L = 470$  мм. Ця трубка є вимірювальною кюветою, в яку наливається досліджувана ВМЕ. Внизу кювета закрита гумовою пробкою, на яку вона опирається в центральній частині дна зовнішньої посудини. Верхня частина кювети центрується в горлі мірної судини розрізною пористою трубкою. Всі три судини розташовано на платформі, що має три гвинтові шпильки для вертикалізації вимірювальних кювет.

В експериментальний стенд також входять водяний термостат УТ-15, електронний вимірювач температури з хромель-алюмелевою термопарою, ртутний термометр (діапазон 0 – 100 °С з ціною поділки 1 °С), електронні ваги (з ціною поділки 0.01 г, з межею 300 г), мікрометр МТ-3041 (з ціною поділки 0.01 мм), мірні пластикові стаканчики (на 50 мл вагою близько 4 г), скляні посудини на 0.5 л з металевими різьбовими пробками, допоміжний хімпосуд. Час падіння

кульки визначався за допомогою відеокамери в режимі кінозйомки з частотою 30 кадрів в секунду.

**Методика проведення дослідів.** Установка для приготування емульсії була механічним міксером (рис. 2). Для обертання мішалки використовувався дріль зі змінними регульованими оборотами, в цангову обойму якої вставляється вал металеві щітки. В нижній частині валу прикріплені співвісні лопаті, що встановлені похило до горизонтальної площини. Їх роль – створення додаткових струмів рідини для активації перемішування. Компоненти майбутньої емульсії в заданих пропорціях заливаються в металеву циліндричну ємність, дно якої контактує з електроплитою. Нагрівалася суміш до 90 °С, що активує процес емульгування.

Помічено, що коли емульсійна рідина на певному етапі приготування суміші починає опускатися зі стінок на верхню щітку (рис. 2b), то починався етап гомогенізації емульсії. Це непрямим чином вказувало про початкову фазу готовності емульсії (візуально вона виглядала однорідною). Орієнтовний час – 40 хвилин для 300 мл вихідної суміші.

Оскільки водно-мазутні емульсії є непрозорими рідинами, то класичний варіант «падаючої кульки» з визначенням часу проходження два міток (рис. 1) був в даних експериментах модернізований наступним чином. Верхньою міткою, де починається відлік часу руху кульки в рідині, є верхній зріз циліндрової кювети, в яку рідину налита «по край». Кульку не кидають в кювету, а як би «кладуть» на поверхню рідини в центрі кювети.

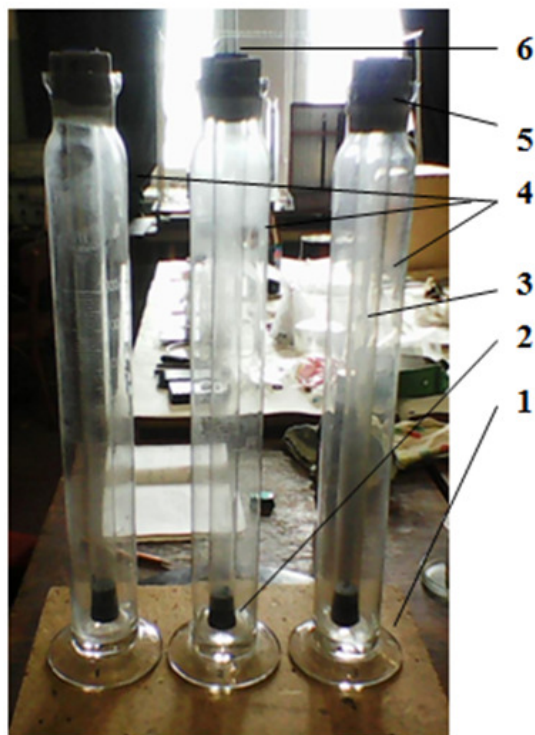
Нижня мітка є межею між водою, що знаходиться в придонній частині кювети і нижньою частиною непрозорого стовпа рідини (ВТЕ). Для створення такої мітки спочатку в чисту кювету наливають стільки води, щоб її рівень від дна кювети (району пробки) був близько 30 мм. Потім в кювету акуратно наливають підігріту емульсію так, щоб вона стікала по стінках. Тим самим утворюється рівна межа внизу кювети «Вода-емульсія». Відстань між такими «мітками» вимірювалася лінійкою з точністю  $\pm 0.5$  мм. Геометричні параметри вимірювальних кювет: внутрішній діаметр всіх кювет  $D = 23$  мм, відстань  $L$  між мітками 450 мм.

У дослідах використовувалися сталеві кульки з підшипника, очищені від старого масла розчинником Р646. Вимірювання їх діаметрів проводилися мікрометром МТ-3041. Діаметр всіх кульок  $d$  складав 6 мм. Для того, щоб переконатися, що вони виконані з підшипникової сталі ШХ-15, їх густина визначалася ваговим методом. Маса кожної кульки складала 0.88 г. Звідси густина  $\rho_k \approx 7810$  кг/м<sup>3</sup>.

Вимірювання температурної залежності кінематичної в'язкості емульсій проводилися по наступному алгоритму. Емульсії, а також мазут наливалися в півлітрові скляні ємності і закупорювалися різьбовими пробками. Ємності повністю занурювалися в термостат, вода в якому нагрівалася (при перемішуванні насосом термостата) до 90 °С. Вимірювання температури води в термостаті проводилося ртутним термометром з ціною поділки 1 °С. Досягши температури води 90 °С, ємності витягувалися з термостата, а емульсії з цих ємностей пере-

**Табл. 1.** Виміряні густини мазуту та ВМЕ

Вид палива	Температура, °С	Густина $\rho_p$ , кг/м <sup>3</sup>
Мазут	70	954,8
B50M50	78	949,4
B60M40	75	936,0
B70M30	76	932,6



**Рис. 3.** Ємності вимірювального стенду: 1) Платформа для вертикалізації вимірювальних кювет; 2) пробка для нижньої частини кювети; 3) вимірювальна кювета; 4) зовнішня скляна ємність для термостатування кювети ; 5) розрізна порувата трубка для центрування кювети; 6) центр вимірювальної кювети, куди вноситься кулька.

ливалися у вимірювальні кювети (рис. 3). Нагріта вода з термостата заливалася в мірні посудини до їх максимального заповнення. Тим самим створювався режим термостатування емульсії у вимірювальній кюветі.

Залишок емульсій в скляних ємкостях йшли на визначення їх густин  $\rho_p$  при температурі, близькій до 80 °С. Густина визначалася зважуванням на електронних вагах в мірному пластиковому стакані 50 мл (табл. 1).

Температури емульсій, що знаходяться в термостатованих кюветах, визначалися електронним датчиком, хромель-алюмелевая термопара якого вводилася в кожен кювету на глибину, приблизно рівній половині відстані між мітками (близько 220 мм). По мірі охолодження емульсій від 80 до 40 °С (швидкість охолодження була приблизно 10 °С за 20 хвилин) з кроком 10 °С визначалася в'язкість ВМЕ, а також чистого мазуту. Для кожної температури для кожної емульсії використовувалися 3 кульки.

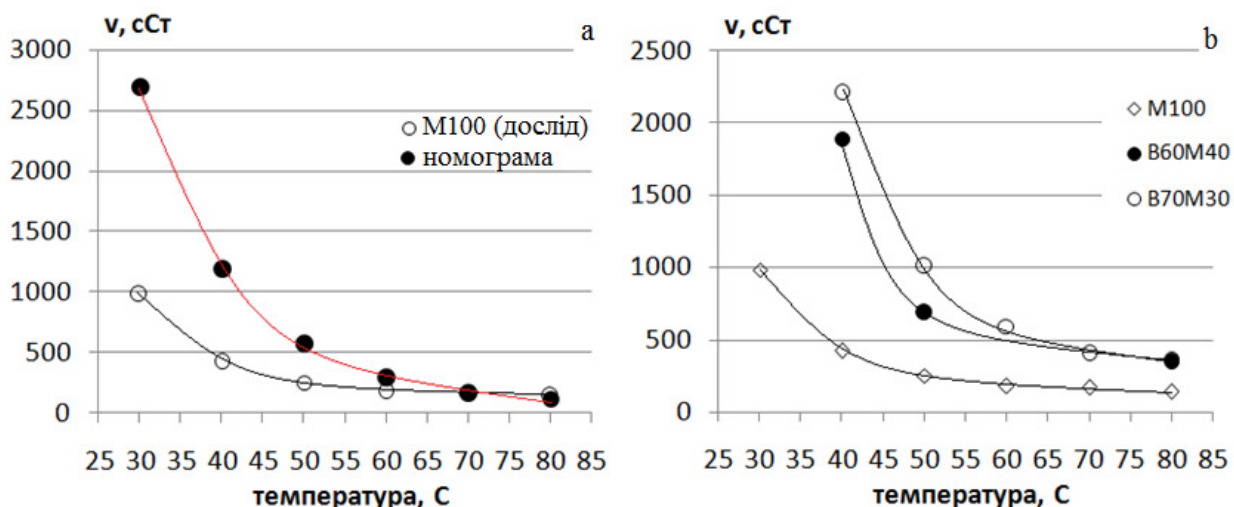
В ході експериментів було відмічено налипання емульсії на кульки при виході їх з емульсивного стовпа в кюветі в область водяного стовпа (проходженні нижньої межі)(рис.4). Це налипання мало місце навіть тоді, коли кульки були спеціально покриті тонким шаром вакуумного масла. По мірі охолодження паливних рідин (збільшення їх в'язкості) ступінь налипання збільшувався.

На рис. 4 показано три фотографії процесу виходу кульки з емульсивного стовпа в область водяного стовпа. На фрагментах кінозйомки *б)* і *в)* видно, як за



а) початок виходу кульки б) через 1/30 секунди в) через 2/30 сек. після виходу

**Рис. 4.** Фотографії процесу виходу сталеві кульки зі стовпа емульсії.



**Рис. 5.** Дослідні дані по вимірювання температурних залежностей в'язкості  $\nu = \nu(t)$  мазуту M100 та його емульсій:

- а) порівняння  $\nu = \nu(t)$  мазуту з номограмою;
- б) порівняння дослідних кривих  $\nu = \nu(t)$  для мазуту та емульсій B60M40 і B70M30

кулькою з налиплою емульсією тягнеться «стовп» емульсії, який потім втягується назад у вимірювальну кювету при досягненні кулькою її дна.

**Результати обробки даних і їх інтерпретація.** В досліді визначалися в'язкість двох емульсій B60M40, B70M30 і мазуту. Саме такі емульсії цікаві насамперед можливістю їх стійкого горіння при електрокінетичній дії на них в процесі розпилювання.

Результати вимірювань в'язкості мазуту і емульсій від температури представлені на рис. 4. Дослідні дані в області температур 60°C і нижче розходяться з рекомендованими довідковими джерелами. Причому тим більше, чим нижче температура палив. Наприклад, якщо в області 70 – 80 °C має місце добрий збіг дослідного і табличного значень (в рамках помилки експерименту), то вже при 60 °C значення в'язкості мазуту відрізняється від номограмної на величину в 300 сСт. При 40 °C дана різниця відрізняється вже в 3 рази. Це говорить про те, що метод «падаючої кульки» для високої в'язкості палива не прийнятний вна-

слідок того, що рідини по властивостях реологій перестають описуватися формулою Стоксу, і, як наслідок, експериментальна методика визначення в'язкості на цьому принципі (методі «падаючої кульки») перестає бути коректною. Проте, добрий збіг дослідних і табличних даних для мазуту М100 при температурах, більших за 60 °С дає підставу зробити наступні висновки для ВМЕ:

- експериментально показано, що в'язкість мазуту нижча за в'язкість його водних емульсій (при одних і тих же температурах);
- с підвищенням вмісту води в емульсії її в'язкість збільшується;
- для дотримання умови оптимального розпилу ВМЕ (як і інших подібних палив), їх необхідно підігрівати до температур, значення яких вище рекомендованих для чистого (не емульгованого) мазуту.

Так, по номограмі [2-4] діапазон температур підігріву мазуту М100 лежить від 117 до 144 °С. Для ВМЕ зі значним змістом води (більшим за 60% від загальної маси емульсії) цей діапазон зміщується в область ще більших температур, де водяні глобули емульсії схильні до процесу активного кипіння. Така «перегріта» емульсія знаходиться в нерівноважному стані, причому її поведінка при диспергуванні форсункою достовірно не описана в науковій літературі. Це є підставою для подальшого комплексного дослідження даної проблеми аналітичним і експериментальним шляхом.

**Висновки.** Багаторічна практика теплоенергетики рекомендує для якісного диспергування рідкого палива пальниками котлів забезпечити в'язкість палива перед форсунками в діапазоні значень від 13 сСт до 25 сСт. Для важких вуглеводнів такі вимоги досягаються підігрівом палива до певних температур, розрахунок яких проводиться по спеціальних номограмах. Останнім часом застосування плазмових методів активації і стимуляції процесів горіння воднопаливних емульсій з високим вмістом в них води, також передбачає попередній нагрів палива перед подачею його у форсунку пальника.

Огляд літературних джерел і власні експериментальні дослідження показали, що температура підігріву водно-паливної емульсії повинна бути вище за температуру нагріву пального, що є основою емульсії. Забезпечення такого теплового режиму може переводити емульсивне середовище в нерівноважний «перегрітий» стан, вивчення якого дасть можливість підвищити ефективність процесу диспергування палива. В'язкість емульсій з вмістом води в 60-70% збільшується по мірі збільшення вмісту води (відносно мазуту в 2 і більше разів), а густина – зменшується.

#### **Література:**

1. Демидова Н.П., Марченко А.А., Онищенко О.А. Основные показатели судового топлива и их основные эксплуатационные свойства // Вестник КамчатГТУ. – 2015. – № 32. – С. 6-11.
2. Удосконалення системи паливопідготовки суднових середньообертових дизелів шляхом зниження концентрації компонентів, що містять сірку : дис. ... канд. тех. наук / Солодовников В.Г.; Одес. нац. мор. акад. – О., 2015. - 201 с.

3. Нефтепродукты (справочник) / ред. Е.С. Левина и др.. – М.: Химия, 1966. – 776с.
4. Исламов М.Ш. Печи химической промышленности, – Химия, 1975. – 434 с.
5. Адамов В.А. Сжигание мазута в топках котлов. – Л.: Недра, 1989. – 304 с.: ил.
6. Особенности испарения и горения капель водо-топливных эмульсий тяжелых углеводородов : дис. ... канд. физ.-мат. наук : 01.04.17 / Опятюк В.В.; Одес. нац. ун-т им. И. И. Мечникова. – О., 2012. - 139 с
7. Клейтон В. Эмульсии их теории и техническое применение. – М., Химия, 1950. – 137 с.
8. ГОСТ 33768-2015 «Метод определения кинематической вязкости и расчёт динамической вязкости прозрачных и непрозрачных жидкостей» <http://docs.cntd.ru/document/1200141744>

***Shyngarev G.L., Chernenko A.S., Ivanov M.A., Sydorov A.E.***

### **Temperature dependence of the viscosity of water-fuel oil emulsions**

#### SUMMARY

*The experimental dependence of the kinematic viscosity of oil-water emulsions on temperature was examined. Oil-water emulsions with a high water content (up to 60%) were prepared by long-term mechanical stirring in a cylindrical vessel using a screw with metal brushes. The Stokes method was used to determine the viscosity. Emulsions are opaque liquids. Therefore, the movement metal ball's time between the upper and lower layers of liquid was determined. At the same time, there was a layer of water under the emulsion in the tube. To measure the viscosity at different temperatures, the system was placed in a larger flask through which heated water was pumped.*

*As a result, it was experimentally shown that the fuel oil viscosity is lower than oil-water emulsions viscosity (at the same temperatures). As the water content in the emulsion increases, its viscosity increases. In order to meet the conditions of optimal spray of WOE (as well as other similar fuels), they must be heated to temperatures higher than those recommended for pure (non-emulsified) fuel oil.*

*Key words: emulsion, viscosity, temperature*



УДК 538.95

**Чечко В.Є<sup>1</sup>, Гоцульський В.Я<sup>2</sup>.**

<sup>1</sup> Одеський національний університет імені І.І. Мечникова, НДІ фізики ОНУ ім. І.І. Мечникова, вул. Дворянська, 2, Одеса, 65082.

<sup>2</sup> Одеський національний університет імені І.І. Мечникова, кафедра общей фізики і фізики теплоенергетических і химических процессов, Одесса, Дворянская, 2, 65082.

E-mail: [AstandPPWT@ukr.net](mailto:AstandPPWT@ukr.net)

### **Кластеризація водних розчинів етанолу. Якісний підхід**

У роботі обговорюються особливості кластеризації у водних розчинах етанолу. Приймається, що об'єм елементарного кластеру, виявляється меншим за сумарний молекулярних об'ємів компонент, що утворюють цей кластер. Наведено обґрунтування, що до вигляду концентраційної залежності кластерного параметру  $\kappa$ . На підставі даних про кластерний склад розчинів вода-етанол отримано концентраційної залежності  $\kappa$ . Помилка у визначенні значень  $\kappa$  не перевищує 0.1 %. Застосовуючи груповий опис розчинів, отримана концентраційна залежність молярного об'єму розчину в інтервалі концентрацій 0.074 ÷ 0.25. Відхилення від експериментальних даних не більше 0.5%.

Отримані концентраційної залежності контракції водних розчинів етанолу за температур вищих від 40°C. Ці залежності, на відміну від контракції за температур менших ніж 40°C, не проходять через особливу точку розчину.

**Ключові слова:** розчини, вода, одноатомні спирти, елементарні кластери, особлива точка.

**Вступ.** Ще 160 років тому були зроблені перші кроки що до розгляду розчинів (а далі рідинних систем взагалі) з точки зору утворення молекулярних асоціатів. Це було на початку плідного наукового життя Д.І.Менделєєва, яке він розпочав у Одесі як викладач і самостійний науковець. Після його робіт, вже наприкінці ХХ сторіччя фізика розчинів набула, здавалось, сталого вигляду [1]. Але близько 2010 року відбулось відродження інтересу до цієї теми. Велика кількість робіт і експериментальних, які залучали новітні методи типу позитронної спектроскопії та комп'ютерного моделювання, і теоретичні, які розглядали весь масив даних у рамках нових підходів та моделей. Ряд таких робіт з використанням моделей кластеризації розчинів [2-5] проводився і у ОНУ імені І.І.Мечникова, у якому (ще у бутність Рішельєвського ліцею) Д.І.Менделєєв [6] починав свої роботи. Ця стаття узагальнює розгляд водно-спиртових розчинів з точки зору того, що кластери вода-спирт є лише частиною системи, а повністю кластеризованим розчин можна розглядати лише за концентрації особливої точки. Ця особлива точка, яка характеризується рядом аномалій фізичних величин, співпадає по положенню з першою точкою гідратації Менделєєва.

У попередніх наших роботах [7-9] розглядався якісний опис кластеризації водних розчинів спиртів.

Молекулярний склад кластерів характеризується параметром  $\kappa$  [7, 8]

$$\kappa = N_w^{(c)} / N_a^{(c)}, \quad (1)$$

де кількості молекул  $N_w^{(c)}$  - води та  $N_a^{(c)}$  - спирту. Ступінь кластеризації молекул спирту  $Z_a(x, T) = N_a^{(c)} / N_a$  - відношенням кількості молекул спирту, що складають кластер  $N_a^{(c)}$  до повної кількості молекул спирту  $N_a$ .

Для визначення  $Z_a(x, T)$  у роботах [7, 8] було зроблено наступні припущення:

1) в особливій точці [2-5] розчин є повністю кластеризованим;

2) при додаванні спирту до води [7] та води до спирту [8] речовина, що додається, кластеризується лише частково, що відображається значеннями ступеню кластеризації спирту  $Z_a(x, T)$  та води  $Z_w(x, T)$ . Обидві ці характеристики є функціями концентрації та температури.

У 20-х роках минулого століття Ленгмюр [10] запропонував так званий груповий опис молекулярних систем. Відповідно з цим описом молекули розчину розподіляються між декількома групами (вільні вода і спирт та кластеризований компонент). Кластеризований компонент утворюється з молекул води та спирту завдяки тому, що енергія міжмолекулярної взаємодії між молекулами вода-спирт перевищує енергію взаємодії спирт-спирт та декілька вода-вода [11]. Об'єми цих груп адитивно додаються до об'єму розчину.

У роботах [7, 8] відповідно з груповим описом розчинів було отримано концентраційні та температурні залежності ступеню кластеризації молекул спирту у водних розчинах.

**1. «Якісний опис кластеризації у водних розчинів етанолу».** В роботах [7, 8] було показано, що для водних розчинів метанолу в усьому інтервалі їх концентрацій ступінь кластеризації молекул спирту в роботах [7, 8] було показано, що для водних розчинів метанолу в усьому інтервалі їх концентрацій ступінь кластеризації молекул спирту  $Z_a \leq 1$ . Але починаючи з розчинів етанолу на концентраційних залежностях  $Z_a$  спостерігається «особлива зона», де  $Z_a > 1$ . Ця проблема долається у [7, 8] завдяки введенню залежності параметру  $\kappa$  від концентрації розчину ( $x_p$  - концентрація розчину, що відповідає особливій точці):

$$\kappa(x) = \begin{cases} \frac{1-x_p}{x_p}, & x \leq x_p \\ \frac{1-x}{x}, & x > x_p. \end{cases} \quad (2)$$

Таке визначення параметру  $\kappa$  можливо пояснити тим, що в інтервалі концентрацій  $x > x_p$  у розчині утворюються кластери, складніші за елементарні [12]. При цьому, ліворуч від особливої точки ( $x \leq x_p$ ) у водних розчинах спиртів від метанолу до, при наймі, бутанолу утворюються лише елементарні кластери [9].

Обмежимося у розгляді тільки водними розчинами етанолу.

У [13] базуючись на результатах досліджень хімічного зсуву протонів гідроксильних зв'язків зроблено висновок, що поведінку водних розчинів у всьому



му інтервалі концентрацій неможливо розглядати с точки зору єдиного молекулярного механізму. Аналогічних висновків отримано у [14] при аналізі різних фізико-хімічних властивостей цих розчинів. Весь інтервал існування розчинів може бути розділено на 4, як і у [15], ділянки:

(а).  $0 \leq x \leq 0.08$ , розчин містить вільні воду, спирт та кластери першого  $C_2H_5OH-12H_2O$  типу;

(b).  $0.08 < x \leq 0.2$ , розчин містить кластери першого  $C_2H_5OH-12H_2O$  та другого  $C_2H_5OH-3H_2O$  типів;

(с).  $0.2 < x \leq 0.8$ , розчин містить кластери другого та третього  $3C_2H_5OH-H_2O$  типів;

(d).  $0.8 < x \leq 1.0$ , розчин містить вільні воду, спирт та кластери третього  $C_2H_5OH-3H_2O$  типу.

Подібний погляд на структуру кластерів в залежності від концентрації водних розчинів інших спиртів наведено у публікаціях [16] – розчини третичного бутанолу, [17-18] – розчини 1-пропанолу (н-пропанолу).

Наприклад у [17] інтервал існування розчинів водна -1-пропанол поділені на 4 ділянки. Для опису волюметричних властивостей розчинів автори запропонують «чотири сегментну модель». Граничними точками цих інтервалів є:

$$x_1 = 0.038 \pm 0.006$$

$$x_2 = 0.260 \pm 0.020$$

$$x_3 = 0.735 \pm 0.015$$

У кожному з цих інтервалів надлишковий об'єм розчину описується власною залежністю від концентрації.

З погляду на те, що енергії водневих зв'язків вода-етанол перевищують аналогічний для вода-вода, але достатньо близькі (3,57 ккал / моль) автори [11] стверджують ефект «структурування» розчину відбувається у концентраційному інтервалі (а) -  $0 \leq x \leq 0.08$ . Це явище супроводжується зростанням самоасоціації молекул води. У інтервалі (b) -  $0.08 < x \leq 0.2$  додаткова кількість молекул етанолу починає руйнувати первинну структуру води.

Концентраційну поведінки кластерного параметру (2) у інтервалі  $x > x_p$  можливо обґрунтувати наступним чином. У другому концентраційному інтервалі (b), розчин є сумішшю кластерів двох типів, кожний з яких може бути охарактеризованим власним кластерним параметром  $\kappa_1$  і  $\kappa_2$  та концентраціями особливої точки  $x_{p1}$  і  $x_{p2}$ . Молярна маса цього розчину дорівнює [8]:

$$M_\mu = \frac{m_w \bar{k} + m_a}{1 + \bar{k}} = \frac{m_w \kappa_1 + m_a}{1 + \kappa_1} (1 - \bar{x}) + \frac{m_w \kappa_2 + m_a}{1 + \kappa_2} \bar{x},$$

де  $\bar{k}$  – середнє значення кластерного параметру,  $\bar{x} = \frac{x - x_{p1}}{x_{p2} - x_{p1}}$ .

Тоді  $\bar{k}$  дорівнює:

$$\bar{k} = \frac{M_\mu - m_a}{m_w - M_\mu} = \frac{1 - x}{x},$$

що збігається з виразом для параметру  $\kappa$  [7-8] в інтервалі  $x > x_p$  (див. формулу (2)).

У першому концентраційному інтервалі (а) має місце рівняння:

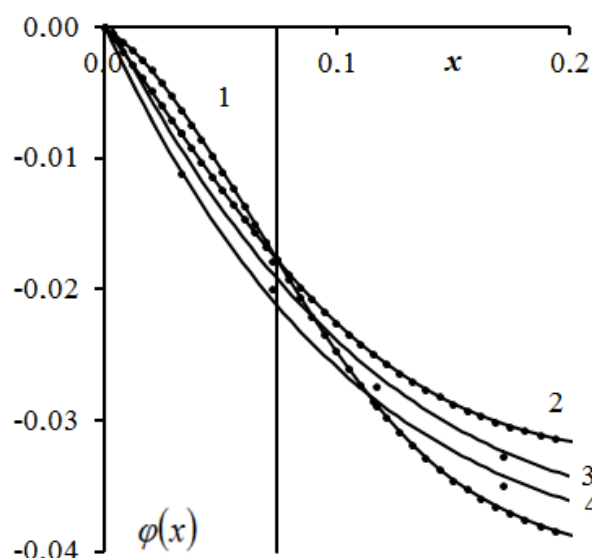
$$\frac{m_w \bar{\kappa} + m_a}{1 + \bar{\kappa}} = m_w (1 - \bar{x}) + \frac{m_w \kappa_1 + m_a}{1 + \kappa_1} \bar{x},$$

яке призводить до  $\bar{\kappa} = \kappa_1$ , що підтверджує наше припущення стосовно незмінності параметру  $\kappa$  від концентрації у цьому інтервалі.

Зазначимо, що ширина «особлива зона», де  $Z_a \leq 1$  залежить від температури. Зі зростанням температури її ширина зменшується. Таке явище можливо пояснити руйнуванням кластерів другого типу. Енергія утворення цих молекулярних менша за аналогічну для кластерів першого типу. Відповідно до [15] енергія утворення кластерів другого типу ( $C_2H_5OH - 3H_2O$ ) дорівнює 3.077 кДж/моль ( $1.26k_B T$  у розрахунку на одну частинку), а для кластерів першого типу ( $C_2H_5OH - 12H_2O$ ), відповідно, 8.7 кДж/моль ( $3.57k_B T$ ).

Апроксимація концентраційної залежності  $Z_a$  [7-8] на більші температури у лінійному наближенні показує, що за температури близької до  $T \approx 49.06^\circ C$  ширина «особливої зони» має нульове значення. У випадку розчинів метанолу «особлива зона» стягнута в особливу точку розчину та має нульове значення у інтервалі температур  $0 \div 20^\circ C$ , що на наш погляд підтверджує утворення у цих розчинах лише елементарних кластерів.

У роботі [19] наведені дані густини водних розчинів етанолу у інтервалі температур від 293К до 323К. На рис. 1 відображено концентраційні залежності контракції водних розчинів етанолу. Для більшої наочності залежності у інтервалі від 273К до 313К відображені для граничних температур - 273К та 313К. Розрахунки для цього інтервалу температур зроблені на підставі даних густини розчинів вода-етанол [20]. Бачимо, що зазначені залежності взаємно перетинаються в особливій точці. Положення цієї точки відображено вертикальною лінією. Для розчинів вода-етанол ця концентрація дорівнює  $x_p \approx 0.074$  [2-5] мольних часток спирту. Для розчинів з цього інтервалу притаманна така ж саме поведінка. Для розчинів за температур 318К до 323К спостерігається інша поведінка (див рис.1). Бачимо, що залежності за температур 318К до 323К не перетинаються у особливій точці, а проходять нижче



**Рис. 1.** Концентраційні залежності контракції водних розчинів етанолу. Залежності 1 – 0°C і 2 – 40 °C отримано з [2]. Дані для розрахунку для 3 - 45°C і 4 - 50°C отримано з [19]. Вертикальна лінія відповідає особливій точці розчину - 0.074 мольних часток етанолу.

цієї точки.

Таку поведінку можна пояснити зменшенням впливу водневих зв'язків з підвищенням температури. При досягненні температури порядку 42°C цим впливом можна знехтувати [21].

У роботі [15] наведено концентраційні залежності кількостей молей повністю кластеризованих розчинів, що містять кластери зі складами:  $C_2H_5OH-12H_2O$ ,  $C_2H_5OH-3H_2O$ ,  $3C_2H_5OH-H_2O$  (див. таблицю). За допомогою визначення кластерного параметру (1) маємо:

$$\kappa(x) = \frac{N_w^{(c)}}{N_a^{(c)}} = \frac{12n_1(x) + 3n_2(x) + n_3(x)}{n_1(x) + n_2(x) + 3n_3(x)}, \quad (3)$$

де  $n_1(x)$ ,  $n_2(x)$ ,  $n_3(x)$  - кількості молей розчинів, що містять кластери 1, 2 та 3 типів. Розрахунок  $\kappa(x)$  за допомогою (3) показав відмінний збіг (менш 0.1 %) з припущенням стосовно концентраційної залежності значень кластерного параметру (1) у цьому концентраційному та температурному інтервалах, що було висунуто у [7-8]. Природно, що зі зростанням температури у інтервалі ( $x > x_p$ ) залежність кластерного параметру від концентрації буде набувати вигляд відмінний від (2).

Розглянемо детальніше розчини з інтервалу концентрацій праворуч від

**Таблиця.** Кількостей молей повністю кластеризованих розчинів зі складами:  $C_2H_5OH-12H_2O$ ,  $C_2H_5OH-3H_2O$ ,  $3C_2H_5OH-H_2O$  [15].

Массовые проценты	$x$	$C_2H_5OH-12H_2O$ $n_1(x)$	$C_2H_5OH-3H_2O$ $n_2(x)$	$3C_2H_5OH-H_2O$ $n_3(x)$
0	0.00			
5	0.02	1.0860		
10	0.04	2.1730		
15	0.06	3.2600		
20	0.08	3.4890	0.8588	
25	0.11	2.8180	2.6168	
30	0.14	2.1471	4.3746	
35	0.17	1.4761	6.1326	
40	0.21	0.8052	7.8905	
45	0.24	0.1342	9.6484	
50	0.28		9.0508	0.6007
55	0.32		7.8749	1.3530
60	0.37		6.6890	2.1083
65	0.42		5.5216	2.8625
70	0.48		4.3454	3.6164
75	0.54		3.1688	4.3703
80	0.61		1.9921	5.1243
85	0.69		0.8159	5.8781
90	0.78			5.5506
95	0.88			2.7753
100	1.00			

особливої точки -  $x = 0.0742 \div 0.25$ . Розчини будемо розглядати з точки зору групової моделі [10], яка була застосована у [7-9] для опису кластеризації у водних розчинах спиртів. Обмежимося для початку поглядом до опису структури розчинів, що запропоновано у [15]. Так у інтервалі  $x = 0.0742 \div 0.25$  розчин вода-етанол за температури  $T = 20$  °С складається з кластерів з наступними молекулярними структурами:  $C_2H_5OH-12H_2O$  та  $C_2H_5OH-3H_2O$ .

Для розрахунку молярного об'єму розчинів  $V_\mu$  як і у [9] застосуємо принцип балансу кількості молекул компонентів розчину. Первинний розчин має концентрацію  $x = x_p = 0.074$  мольних часток спирту. Відповідно до висунутого припущення [7-8] цей розчин повністю кластеризований. Виходитимемо з моделі, що при додаванні до повністю кластеризованого розчину, що складається з кластерів першого типу, трьох молекул спирту, руйнується 1 кластер першого типу та утворюються 4 кластери другого типу. Тоді для  $V_\mu$  маємо:

$$V_\mu = \frac{3(1-x) - n^{(1)}(x - x_p)}{3(1-x_p)} \nu_{C1} + \frac{(x - x_p)(n^{(1)} + 3)}{3(1-x_p)} \nu_{C2}, \quad (4)$$

де  $x_p = 0.074$  - концентраційне положення особливої точки,  $\nu_{C1}$  і  $\nu_{C2}$  - молярні об'єми розчинів при концентраціях  $x_p$  та  $x = 0.25$  мольних часток етанолу,  $n^{(1)}$  - кількість молекул компонентів розчину у елементарному кластері.

Обчислення молярного об'єму розчину за формулою (4) показує максимальне відхилення значень від експериментальних не більше 0.5%.

**Висновки.** Застосування групової моделі дозволяє адекватно описувати концентраційні залежності волюметричних властивостей водних розчинів спиртів. У найбільш простому випадку (розчини метанолу) для опису достатньо застосувати елементарний кластер (склад якого відповідає концентрації розчину у особливої точці). Запропоновано що у розчинах утворюються динамічні кластери переважно одного складу. У випадку розчинів етанолу потрібні декілька параметрів. Співпадіння з експериментом дає тільки застосування залежності кластерного складу розчинів від концентрації.

З підвищенням температури вплив водневих зв'язків на волюметричні властивості розчинів зменшується. За температур вищих 40°С цим впливом можна знехтувати. Проявом цього є відсутність у розчинів за цих температур особливої точки.

#### Література:

1. Tager A.A., Adamova L. V. The Volumes of Mixing of Liquids and Their Importance for the Modern Theory of Solutions // RUSS. CHEM. REV. - 1980, - V. 49. – P. 325–336.
2. Chechko V.E., Gotsulsky V.Ya., Malomuzh M.P. Peculiar points in the phase diagram of the water-alcohol solutions // Condensed Matter Physics. – 2013. – V. 16. – P. 23006: 1–9.

3. *Gotsulskiy V.Ya., Malomuzh N.P., Chechko V.E.* Particular Points of Water–Alcohol Solutions // Russian Journal of Physical Chemistry A. – 2015. – V. 89. – P. 207–213.
4. *Gotsul'skii V.Ya., Malomuzh N.P., Timofeev M.V., Chechko V.E.* Contraction of Aqueous Solutions of Monoatomic Alcohols // Russian Journal of Physical Chemistry A. – 2015. – V. 89. – P. 51-56.
5. *Gotsul'skii V.Ya., Malomuzh N.P., Chechko V.E.* // Features of the Temperature and Concentration Dependences of the Contraction of Aqueous Solutions of Ethanol // Russian Journal of Physical Chemistry A. – 2013. – V. 87. – P. 1638-1644.
6. *Менделеев Д.И.* Растворы. Серия “Классики науки”. - М.: Изд-во Академии наук СССР, 1956.
7. *Chechko V.E., Gotsulskyi V.YA.* Qualitative analysis of clustering in aqueous alcohol solutions // Ukr. J. Phys. – 2018. – V. 63. – P. 521-526.
8. *Chechko V.E., Gotsulskyi V.YA., Diieva T.V.* Qualitative analysis of clustering in aqueous alcohol solutions II // Ukr. J. Phys. – 2019. – V. 64. – P. 143-150.
9. *Chechko V.E.* Qualitative analysis of clustering in aqueous alcohol solutions III // Ukr. J. Phys. – 2021. – V. 66. – P. 865-872.
10. *Langmuir I.* The distribution and orientation of molecules // Third Colloid Symposium Monograph. – 1925. - P. 48-75.
11. *Némethy C., Podo F.* Structure and Hydration of Nonionic Detergent Micelles. High Resolution Nuclear Magnetic Resonance Study // Jerusalem Symposia on Quantum Chemistry and Biochemistry. - 1973. - V. 5.- P. 715-736.
12. *Malomuzh N.P., Slinchak E.L.* The cluster structure of dilute aqueous-alcoholic solutions and molecular light scattering in them // Russ. J. Phys. Chem. A. – 2007. – V. 81. – P. 1777–1782.
13. *Coccia A., Indovina P.L., Podo F., Viti V.* PMR studies on the structures of water-ethyl alcohol mixtures // Chemical Physics. – 1975. – V. 7. – P. 30–40.
14. *Franks F., Ives D.J.G.* The structural properties of alcohol–water mixtures // Q. Rev. Chem. Soc. – 1966. – V. 20. – P. 1–44.
15. *Зельцер, Я.В.* Теплота смешения растворов этанол – вода // Ферментная и спиртовая промышленность. – 1966. –Т. 4. – С. 11-14.
16. *Fukasawa T., Tominaga Y., Wakisaka A.* Molecular Association in Binary Mixtures of tert-Butyl Alcohol–Water and Tetrahydrofuran–Heavy Water Studied by Mass Spectrometry of Clusters from Liquid Droplets // The Journal of Physical Chemistry A. – 2004. – V. 108. – P. 59–63.
17. *Davis M.I.* Analysis and interpretation of excess molar properties of amphiphile + water systems. I. Excess molar volumes  $V^E$  for 1-propanol + water // Thermochemica Acta. – 1990. – V. 157. – P. 295–305.
18. *Byakov V.M., Lanshina L.V., Stepanova O.P. and Stepanov S.V.* The Nanoheterogeneous Structure of Aqueous Solutions of n-Propanol // Russian Journal of Physical Chemistry A. – 2009. – V. 83. – P. 214–219.
19. *Khattab, I.S., Bandarkar, F., Fakhree, M.A.A., and Jouyban A.* Density, viscosity, and surface tension of water+ethanol mixtures from 293 to 323K // Korean Journal of Chemical Engineering. – 2012. – V. 29. – P. 812–817.

20. Таблицы для определения содержания этилового спирта в водноспиртовых растворах. – М.: Изд-во стандартов, 1972.
21. Булавин Л.А., Маломуж Н.П. Динамический фазовый переход в воде как важнейший фактор провоцирования денатурации белков в теплокровных организмах // Физика живого. – 2010. – Т. 18. – С. 16-22.

**Chechko V.E., Gotsulskiy V.YA.**

### **Clustering of aqueous ethanol solutions. Qualitative approach**

#### **SUMMARY**

*The papers discuss the features of clustering in aqueous solutions of ethanol. It is assumed that the volume of an elementary cluster is smaller than the total molecular volumes of the components that make up this cluster. It is justified that the form of the concentration dependence of the cluster parameter  $\kappa$ . Based on the data on the cluster composition of water-ethanol solutions, the concentration dependence of  $\kappa$  was obtained. The value determination accuracy of  $\kappa$  does not worse than 0.1%. Applying the group description of solutions, the concentration dependence of the molar volume of the solution in the concentration range  $0.074 \div 0.25$  was obtained. The deviation from experimental data is no more than 0.5%. Obtained concentration dependence of contraction of aqueous solutions of ethanol at temperatures higher than  $40^{\circ}\text{C}$ . These dependences, in contrast to the contraction at temperatures lower than  $40^{\circ}\text{C}$ , do not pass through a special point of the solution.*

**Keywords:** solutions, water, monohydric alcohols, elementary clusters, special point.

**Чечко В.Е., Гоцульский В.Я.**

### **Кластеризация водных растворов этанола. Качественный подход**

#### **АННОТАЦИЯ**

В работе обсуждаются особенности кластеризации в водных растворах этанола. Принимается, что объем элементарного кластера оказывается меньше суммарного молекулярного объема компонентов, образующих этот кластер. Приведено обоснование вида концентрационной зависимости кластерного параметра  $\kappa$ . На основании данных о кластерном составе растворов вода-этанол получена концентрационная зависимость  $\kappa$ . Точность в определении значений  $\kappa$  не хуже 0.1%. Применяя групповое описание растворов, полученная концентрационная зависимость молярного объема раствора в интервале концентраций  $0.074 \div 0.25$ . Отклонение от экспериментальных данных в пределах 0.5%. Полученные концентрационной зависимости контракции водных растворов этанола при температурах выше  $40^{\circ}\text{C}$ . Эти зависимости, в отличие от контракции при температурах меньше  $40^{\circ}\text{C}$ , не проходят через особую точку раствора.

**Ключевые слова:** растворы, вода, одноатомные спирты, элементарные кластеры, особенная точка.

УДК 616-073.53+536.421

**Hlek Ya.<sup>1</sup>, Ivchenko D.<sup>1</sup>, Khliyeva O.<sup>2\*</sup>, Zhelezny V.<sup>1</sup>, Zheliba Yu.<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>Odesa National University of Technology, Odesa, Ukraine

<sup>2</sup>National University "Odessa Maritime Academy", Odesa, Ukraine

\*e-mail: [khliyev@ukr.net](mailto:khliyev@ukr.net)

## **Effect of fullerene C<sub>60</sub> admixture in paraffin wax on the refractive index and phase transition temperatures**

*The paraffin wax (PW) utilized as a phase change material is promising for thermal energy storage systems. However, the application of this material is limited by its low thermal conductivity. The fullerene C<sub>60</sub> adding in PW can help to eliminate this problem. Therefore, the system PW/C<sub>60</sub> is promising for studying its properties.*

*The results of an experimental study of the refractive index of solutions of fullerene C<sub>60</sub> in PW of 52...54 °C melting point at the ranges of C<sub>60</sub> content of 0...0.052 wt. % and temperatures of 41...65 °C are presented in the study. The complex character of the concentration dependence of the refractive index on isotherms for the studied thermodynamic systems has been registered both in liquid and solid phases. Data on the effect of the C<sub>60</sub> content in PW on the temperatures of the start and finish of its phase transition is presented. At C<sub>60</sub> content in PW of 0...0.01 wt. % the temperatures of the start and finish of the phase transition decreased, at C<sub>60</sub> content of 0.01...0.04 wt. % they increased more than the pure PW temperatures and at C<sub>60</sub> content more than 0.04 wt. % they decreased again.*

*The obtained effects of a decrease and increase in the refractive index on the isotherms and temperatures of start and finish of PW crystallization can be explained by structural transformations in PW caused by C<sub>60</sub> presence. In the authors' opinion, the reason for the extreme behavior of concentration dependence of the refractive index of objects of study is the effect of C<sub>60</sub> on the density fluctuations and the quasi-crystalline structure of the liquid and solid phases. These structural transformations in PW cause a similar change in the concentration dependencies of the temperatures of the start and finish of the phase transition of objects of study.*

**Keywords:** paraffin wax (PW); fullerene C<sub>60</sub>; solution; refractive index; phase transition

**1. Introduction.** The paraffin wax (PW) utilized as phase change material (PCM) is very promising for thermal energy storage systems. These materials have a wide range of fusion temperatures and are appropriate for medium-temperature thermal energy storage applications [1, 2, 3]. However, the application of PW as PCM is limited by low thermal conductivity.

The fullerene C<sub>60</sub> adding in PW can help to eliminate this problem [2, 3]. The advantage of fullerene C<sub>60</sub> is that form a time-stable molecular solution with PW [4]. However, nowadays there are very few papers devoted to studying the PCM containing fullerene. In [2] the thermal conductivity enhancement of composite PW/C<sub>60</sub> vs. pure PW was shown. The expediency of adding the fullerene C<sub>60</sub> in PCM (binary carbonate eutectic salts) was studied in [5], however, the thermal conductivity enhancement was not recorded. Fullerene has been chosen as nanoadditives into poly(ethylene oxide), and obtained by melt-solidification method composite was investigated for thermal energy storage applications in [6]. The higher heat of melting in comparison to theoretical values has been observed for the blend with fullerene. Al-

so, it has been found that for the crystallization of samples, the incorporation of fullerene lowers the activation energy of nucleation. Therefore, further study of the properties of PW/C<sub>60</sub> solutions for use as PCM is currently important.

Within the comprehensive studies of the thermophysical properties of composite PCMs, the use of simple methods of experimental study of the nanoparticles' effect on the phase transition parameters of these materials is of interest. Conventional methods for studying the phase transitions of n-alkanes are adiabatic and differential scanning calorimetry [3, 6]. In addition, optical methods are often applied to studying the parameters of phase transitions of various substances due to their simplicity and precision [7, 8, 9, 10]. The temperatures of phase transitions (melting, crystallization, rotator phases) were determined for a number of individual n-alkanes from C<sub>19</sub>H<sub>40</sub> to C<sub>28</sub>H<sub>58</sub> by the optical method based on dynamic light scattering [9]. However, alkanes were studied as an emulsion in water [9]. In the authors' opinion, it is practical to use the refractometry method to determine the phase transition temperatures, since it provides the high accuracy of the refractive index measurement and allows to register of the structural transformations in the studying samples [7, 8, 10].

It is known that the temperature dependence of the refractive index  $n_D(t)$  exhibits a discontinuity (an abrupt change in  $n_D$ ) or a break (an abrupt change in  $dn_D/dt$ ) at the phase transition point for pure substances. An abrupt change in  $n_D(t)$  dependence is typical for the melting point of a pure substance, and a break in the  $n_D(t)$  dependence is observed during second-order phase transitions [7]. For n-alkanes (components of industrial PW) a considerable “jump” in  $n_D$  during the phase transition is typical [8]. This circumstance makes refractometry a sufficiently accurate technique for studying the phase transition temperatures in this class of substances.

The promise of the method for determining the phase transition temperatures by the refractive index temperature dependence is confirmed by the presence of recent studies that propose devices and methods for the express determination of phase transition temperatures for various substances [10]. A single-mode-no-core-single-mode (SNS) fiber optical sensor for the detection of solid-liquid and liquid-solid phase changes in n-octadecane is proposed in [10]. A large discontinuous change of the n-octadecane's refractive index during its phase transition leads to the corresponding step-like change in the transmitted optical power that can reliably indicate the phase change of the sample in the vicinity of the sensor.

The purpose of the present paper is to study the effect of the fullerene C<sub>60</sub> in industrial PW on the refractive index and phase transition temperatures by applying the refractometry method.

## 2. Experiments.

**2.1 Object of study.** The following materials have been used to prepare composite PCMs:

– paraffin wax (PW) (produced in Germany, industrial grade T-3, melting temperature 53.5 °C according to the supplier);

– fullerene C<sub>60</sub> (purchased from Suzhou Dade Carbon Nanotechnology Co., Ltd., China, CAS# 99685-96-8), purity 0.995 kg·kg<sup>-1</sup>).



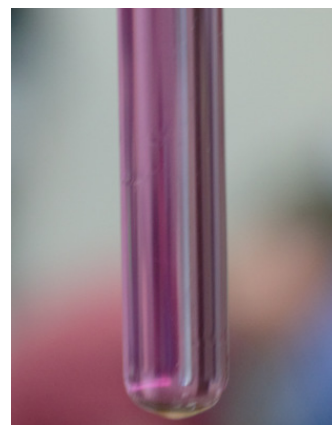
The first step of the composite PCMs preparation containing C<sub>60</sub> consists of C<sub>60</sub> mixing in molten PW and mechanical stirring at about 55±5 °C.

During the second step, the composite PCM containing C<sub>60</sub> was kept for 15 days in the liquid phase at a temperature of about 60 °C in an air thermostat. This is necessary because it takes considerable time to reach the saturation equilibrium, from several hours to several days [4]. The obtained solution has been founded as supersaturated because of the presence of the undissolved crystals of fullerene C<sub>60</sub> in form of a precipitate. The precipitate with crystals of C<sub>60</sub>

was carefully removed after PW/C<sub>60</sub> crystallization. The removed PW with C<sub>60</sub> precipitate was washed repeatedly by n-pentane to remove PW (C<sub>60</sub> has very low solubility in n-pentane 0.005 mg·ml<sup>-1</sup> at 20 °C [11]) and filtered through a paper filter. The difference in mass of the dry filter with C<sub>60</sub> crystals and the filter before the experiment allowed us to obtain the mass of C<sub>60</sub> that was not dissolved in PW. The saturation mass fractions of C<sub>60</sub> in PW at 60...65 °C is 0.000746 g·g<sup>-1</sup> – Fig. 1.

Composite PCM samples for further studies were obtained by diluting the saturated solution of PW/C<sub>60</sub> with pure PW. The required quantity of components was measured using the Model GR 300 electronic balance with an instrument error of 0.5 mg. The C<sub>60</sub> mass fraction uncertainties were evaluated as 1.0 %.

The list of samples that were used for the refractive index measurement is given in Table. 1. The image of PW samples with various content of C<sub>60</sub> is shown in Fig. 2.



**Fig. 1** – Image of saturation solution of C<sub>60</sub> in PW at 60 °C (mass fraction C<sub>60</sub> is 0.000746 g·g<sup>-1</sup>)

**Table 1.** Objects of study

C <sub>60</sub> mass fraction, g·g <sup>-1</sup>	Shown in figures and text	C <sub>60</sub> mass fraction, g·g <sup>-1</sup>	Shown in figures and text
0	PW	0.000247	PW/C <sub>60</sub> 0.024
0.000060	PW/C <sub>60</sub> 0.006	0.000320	PW/C <sub>60</sub> 0.032
0.000124	PW/C <sub>60</sub> 0.012	0.000400	PW/C <sub>60</sub> 0.040
0.000150	PW/C <sub>60</sub> 0.015	0.000460	PW/C <sub>60</sub> 0.046
0.000200	PW/C <sub>60</sub> 0.020	0.000524	PW/C <sub>60</sub> 0.052



**Fig. 2.** Image of the several samples in form pellet (from left to right): PW, PW/C<sub>60</sub> 0.006, PW/C<sub>60</sub> 0.012, PW/C<sub>60</sub> 0.020, PW/C<sub>60</sub> 0.024, PW/C<sub>60</sub> 0.052.

**2.2 Experiment technique.** An ИРФ-454Б Abbe type refractometer was used in the study. The index of refraction, relative to the air, at a wavelength of 589 nm (sodium D line) was measured. It was revealed in [12, 13] that fullerene C<sub>60</sub> in solutions of tetralin and o-xylene at low content does not absorb light of 589 nm wavelength. Convergence of readings of the refractive index is no more than  $\pm 5 \cdot 10^{-4}$ . A circulation thermostat was used to maintain a constant temperature during the refractive index measuring. The water thermostat was equipped with automatic temperature control. Temperature deviations in the thermostat from the set value did not exceed  $\pm 0.02$  °C. The uncertainty of measured temperature in the temperature-controlled part of the refractometer did not exceed 0.05 °C.

PW is a multicomponent solution, thus, after the crystallization of molten PW, the compositions of the solid sample on the surface and in the volume may differ slightly. This effect is caused by different crystallization temperatures of the PW components and thermal diffusion processes. The previously performed experimental analysis revealed that the refractive index of the samples taken in the solid state from different parts of large-volume objects of study can vary within 0.001. To eliminate the methodological error, the samples for measurements were taken from the liquid phase of the object of study, and the refractive index was measured from a higher temperature to a lower one.

**3. Results.** The measured values of the refractive index of the objects of study are presented in Fig. 3. Additionally measured values of the refractive index and the temperatures of the start and finish of the crystallization are presented in Table A.1 of the Appendix.

The data obtained reveal that the effects of small amounts of fullerene C<sub>60</sub> in PW on the refractive index variation are insignificant in absolute value. Therefore, it is advisable to analyze the concentration dependence  $n_D = f(w)$  at  $T = const$  after the experimental data fitting to reduce the influence of the random component of uncertainty.

The obtained experimental data were fitted by Eq. (1). The coefficients of Eq. (1) and its range of application are given in Table 2.

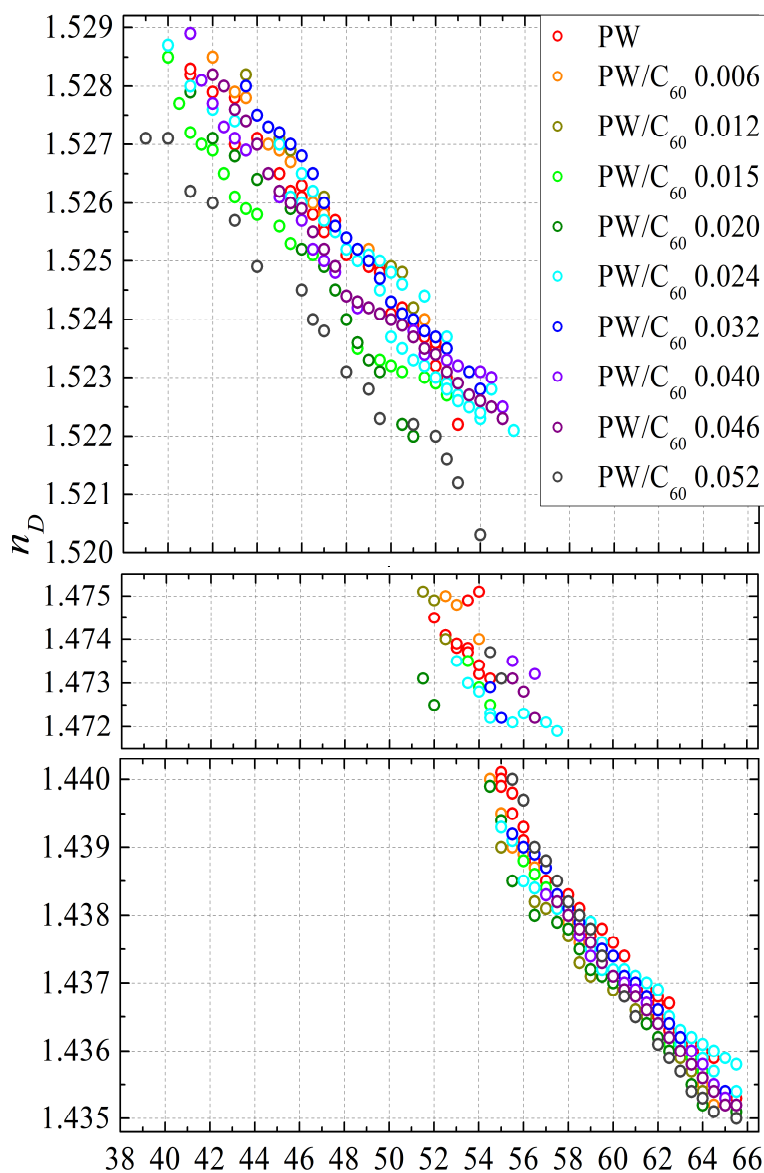
$$n_D = a + b \cdot w + c \cdot w^2 + d \cdot w^3 + e \cdot t, \quad (1)$$

where  $a$ ,  $b$ ,  $c$ ,  $d$ , and  $e$  are the fitting coefficients;  $w$  is the mass fraction of the C<sub>60</sub>, % wt.;  $t$  is temperature, °C.

Deviations of experimental data from fitting ones are presented in Fig. 4.

The performed analysis reveals that the expanded uncertainty in measuring the refractive index of PW/C<sub>60</sub> samples did not exceed  $5.52 \cdot 10^{-4}$  for liquid phase and  $6.57 \cdot 10^{-4}$  for solid phase.

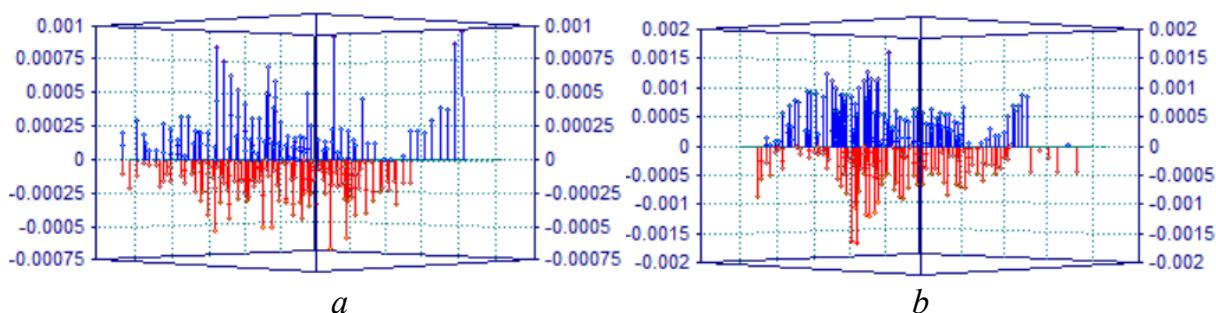
**4. Discussion.** As follows from the given in Fig. 3 information, the temperature dependencies of the refractive index of composite PCMs PW/C<sub>60</sub> represent a series of almost equidistant straight lines. Curvetting of the linear dependencies of the refractive index  $n_D(t)$  in the solid phase is observed only at temperatures below 44°C. Since industrial PW is a multi-component mixture of high molecular alkanes (from C<sub>19</sub> and



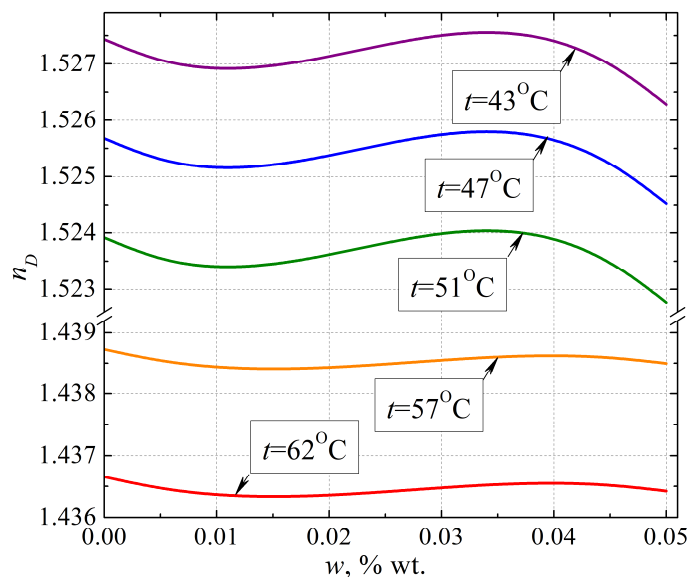
**Fig. 3.** Temperature dependence of the refractive index for objects of study

**Table 2** Fitting coefficients of Eq. (1)

Parameters	Liquid phase, temperature range 54...65 °C	Solid phase, temperature range 41...52 °C
Coefficients of determination $R^2$	0.969	0.928
Fitting standard error $\sigma$	0.000234	0.000456
$a$	1.46238	1.54634
$b$	-0.050419	-0.114336
$c$	2.33985	7.03193
$d$	-28.4598	-104.0962
$e$	-0.00041492	-0.00043969



**Fig 4.** Deviations of experimental data on the refractive index from fitting ones: a – liquid phase, b – solid phase



**Fig 5.** Concentration dependences of the refractive index in the liquid (57...62 °C) and solid (43...51 °C) phases corresponding to various isotherms

above), this curvature reflects the effects of structural transformations of some components in the solid phase.

During slow PW cooling with achieving the liquid-solid phase transition temperatures, a second total internal reflection boundary was observed at refractometry. In the authors' opinion, its presence is explained by the appearance of a new phase (Fig. 3). There are reasons to suppose [7] that under conditions of a low rate of formation of crystallization centers in PW and a strong increase in viscosity of PW the glassy state of the substance can form. The data obtained reveal that the refractive index of this phase differs significantly from the refractive index of PW in the liquid and solid crystalline states - Fig. 3. PW in the glassy state is in equilibrium with the solid phase formed during cooling. With a further decrease in temperature, the glassy state transforms into a solid state.

Fig. 5 presents the concentration dependences of the refractive index corresponding to various isotherms in the liquid and solid phases.

The analysis of the results revealed the existence of various regions with two extremes on the concentration dependences of the refractive index of the system  $PW/C_{60}n_D(w)$  at  $T=const$ . The minimum points on the dependencies  $n_D(w)$  have its confirmation with the previously obtained data for other systems [13-20].

Obviously, the complex behavior of the concentration dependencies of the refractive index of the PW/C<sub>60</sub> liquid and solid phases should have a thermodynamic substantiation. Since the thermophysical properties of substances and the refractive index are related [7], the presence of extrema should also manifest itself in the concentration dependencies of other thermophysical properties.

Up to now a lot of studies devoted to investigating the effect of fullerene on the thermophysical properties of liquids were published [4, 11, 13-20]. However, the principles of thermodynamic modeling of the nanofluids properties, including properties of solutions of PW/C<sub>60</sub> (the molecule C<sub>60</sub> in the solution can be considered both a nanoparticle and a large molecule [4]), remain developed insufficiently [13, 15, 21, 22]. In the opinion of some authors [18–22], the current situation is caused by the absence of an approach for the correct evaluation of the nanoparticles' effect on structural changes in the base fluids. It should be emphasized, that mentioned above concerns not only the formation of an interfacial phase around nanoparticles in a nanofluid but also structural changes in the base fluid at the distance from the nanoparticles.

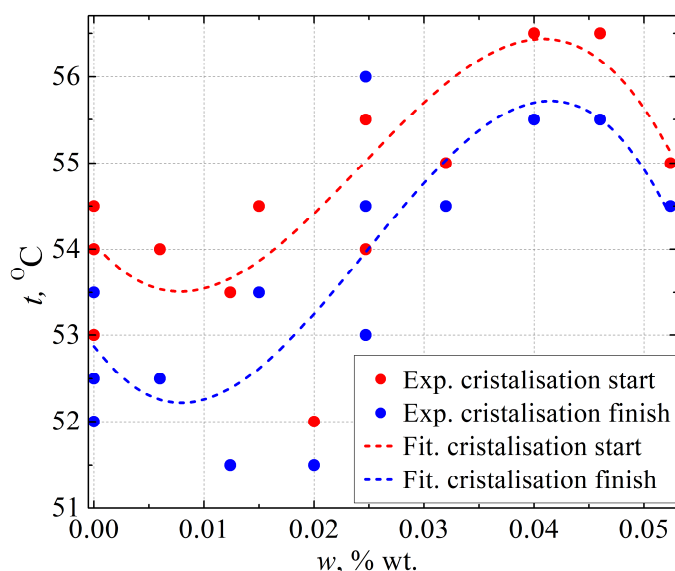
According to the mentioned, the study of the properties of fullerene solutions in hydrocarbons is of considerable interest. The interfacial layer of base liquid molecules around C<sub>60</sub> molecules is absent in these solutions. At the same time, fullerene C<sub>60</sub> solutions exhibit unusual optical, thermodynamic, kinetic, and other properties [4, 11, 13-20]: complex temperature dependence of the solubility of fullerenes in some solvents was revealed in [4, 11, 16], non-linear nature of the change in some thermophysical properties with concentration at low content of fullerene in solutions was revealed in [13-15, 17-20].

There are several hypotheses of anomalous variation in the base liquids' properties with the presence of fullerene in low content. Thus, the authors of the study [17] assume the presence of two shells around fullerene molecule in solution, first a "loose" lyophobic one, second a lyophilic one (the dense layer of base liquid).

The mentioned features of the fullerene C<sub>60</sub> behavior in solutions are explained by the recently predicted theoretically and discovered experimentally phenomenon of the formation of structural anomalies in solutions [17-20]. The dissolution of fullerene C<sub>60</sub> in aromatic solvents is typically followed by heat release and entropy decrease, which indicates structural transformations in the liquid phase of the solvent.

The most comprehensive explanation of the described phenomena is given in the studies of Ginzburg with coauthors [17-19], where the hypothesis about the appearance of regions with "zero" density in the liquid phase of aromatic hydrocarbons during the fullerene dissolving is formulated. The model of fullerene C<sub>60</sub> solutions in aromatic hydrocarbons assumes the formation of a shell with zero density around C<sub>60</sub> molecules [17]. The volume of this shell in the solution cannot be filled with liquid, since the shell's size is smaller than the size of liquid molecules. The formation of this volume by adding a low amount of fullerene C<sub>60</sub> can contribute to a decrease in the density of aromatic hydrocarbons.

A new thermodynamic hypothesis that explained the causes of fullerene C<sub>60</sub> admixtures' effect on the variation of thermophysical properties of aromatic hydrocarbons was proposed in studies [13-15]. According to the hypothesis, a low amount of



**Fig 6.** Concentration dependencies of the temperatures of the start and finish of phase transition of the PW/C<sub>60</sub>

fullerene admixtures C<sub>60</sub> contribute to an anomalous variation in fluctuations of density and volume, as well as variation in the activation energy of aromatic hydrocarbon molecules. As a result, the saturated vapor pressure, density, and viscosity of the liquid significantly change. The obtained data on the refractive index of the liquid phase of composite PCM PW/C<sub>60</sub> allow us to state that the hypothesis on the effect of fullerene admixtures on fluctuations of the thermodynamic functions is also valid for high-molecular n-alkanes.

This conclusion is confirmed by the concentration dependencies of the refractive index - Fig. 5. The refractive index values are related to the density by the Lorentz-Lorenz equation. Therefore, the decreasing refractive index in the range of fullerene concentrations of 0...0.01 wt. % is concerned with increasing the density fluctuations [13]. According mentioned above, the obtained data on the refractive index of PW/C<sub>60</sub> is thermodynamically justified. The increasing refractive index in the concentration range of 0.01...0.035 is probably concerned with the destruction of the long-range order between the molecules of the PW components (clusters), which is typical for liquids with parameters close to the triple point [23].

Refractive index values obtained in the temperature range of phase transition allow us to accurately determine the temperatures of the start and finish of melting for the PW/C<sub>60</sub>. The studying breaks of the dependencies of  $n_D(t)$  is an effective method to register the phase transformations in the objects of study. The obtained concentration dependencies of the temperatures of the start and finish of the phase transition are shown in Fig. 6.

An analysis of data presented in Fig.6 reveals that fullerene C<sub>60</sub> admixture changes the temperatures of the phase transition of the objects of study. Repeated experiments state that the melting points of the same PW/C<sub>60</sub> sample can vary within 0.5...1 °C. This effect has a random character and is typical for systems with abroken metastable state (the supercooled liquid phase transforms into a solid phase). The concentration dependence of the start and finish of the phase transition is complex. At C<sub>60</sub> content in PW of 0...0.01 wt. % the temperatures of the start and finish of the



phase transition decreased, at  $C_{60}$  content of 0.01...0.04 wt. % they increased more than the pure PW temperatures and at  $C_{60}$  content more than 0.04 wt. % they decreased again. It should be noted that the concentration dependencies of the phase transition temperatures and concentration dependencies of the refractive index are similar in shape and location of the extrema points – Figs. 5-6.

**Conclusion.** The purpose of the paper was to study the effect of the fullerene  $C_{60}$  in industrial PW on the refractive index and phase transition temperatures by applying the refractometry method.

The values of the refractive index of solutions of fullerene  $C_{60}$  in PW of 52...54 °C melting point at the ranges of  $C_{60}$  content of 0...0.052 wt. % and temperatures of 41...65 °C were obtained. The expanded uncertainty of the experimental data did not exceed  $5.52 \cdot 10^{-4}$  for liquid phase and  $6.57 \cdot 10^{-4}$  for solid phase. The complex character of the concentration dependence of the refractive index on isotherms for system PW/ $C_{60}$  has been registered both in liquid and solid phases. Data on the effect of the  $C_{60}$  content in PW on the temperatures of the start and finish of its phase transition was obtained. At  $C_{60}$  content in PW of 0...0.01 wt. % the temperatures of the start and finish of the phase transition decreased, at  $C_{60}$  content of 0.01...0.04 wt. % they increased more than the pure PW temperatures and at  $C_{60}$  content more than 0.04 wt. % they decreased again. The obtained effects of a decrease and increase in the refractive index on the isotherms and temperatures of start and finish of PW crystallization can be explained by structural transformations in PW caused by  $C_{60}$  presence. In the authors' opinion, the reason for the extreme behavior of concentration dependence of the refractive index of objects of study is the effect of  $C_{60}$  on the density fluctuations and the quasi-crystalline structure of the liquid and solid phases. These structural transformations in PW cause a similar change in the concentration dependencies of the temperatures of the start and finish of the phase transition of objects of study.

**Acknowledgment.** The authors acknowledge the partial support provided by the National Research Foundation of Ukraine, project No2020.02/0125.

### References:

1. Grosu Y., Zhao Y., Giacomello A., Meloni S., Dauvergne J. L., Nikulin A., ...& Faik A. Hierarchical macro-nanoporous metals for leakage-free high-thermal conductivity shape-stabilized phase change materials. *Applied Energy*. 2020. Vol. 269. 115088. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2020.115088>
2. Khliyeva O. Ya., Zhelezny V. P., Nikulin A. G., Lapardin M., Ivchenko D. O., Palomo del Barrio E. Paraffin wax enhanced with carbon nanostructures as phase change materials: preparation and thermal conductivity measurement. *2021 IEEE 11th International Conference on "Nanomaterials: Applications & Properties" (NAP-2021)*. Odesa, Ukraine, Sept. 5-11, 2021. <https://doi.org/10.1109/NAP51885.2021.9568522>
3. Hlek Ya., Khliyeva O., Ivchenko D., Lapardin N., Khalak V., Zhelezny V. Express method of experimental study of carbon nanostructures effect on paraffin wax caloric properties, *Nanosystems, Nanomaterials, Nanotechnologies*, 2022, Vol. 20 (3), *in press*.

4. Mchedlov-Petrosyan N. O. Fullerenes in Liquid Media: An Unsettling Intrusion into the Solution Chemistry. *Chem. Rev.* 2013.Vol. 113 (7). P. 5149–5193. <https://doi.org/10.1021/cr3005026>
5. Tao Y. B., Lin C. H., He Y. L. Preparation and thermal properties characterization of carbonate salt/carbon nanomaterial composite phase change material. *Energy Convers. Manage.* 2015. Vol. 97. P. 103-110. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2015.03.051>
6. Pielichowska K., Pielichowski K. Crystallization behaviour of PEO with carbon-based nanonucleants for thermal energy storage. *Thermochimicaacta.*2010. Vol.510(1-2). P. 173-184. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2010.07.012>
7. Ioffe B. V. Refractometric methods in chemistry. Khimiya: Leningrad. 1983. 352 p. (in Russian)
8. Johnson J. F. Phase transformations in commercial paraffin waxes, *Industrial & Engineering Chemistry.* 1954.Vol. 46(5). P. 1046-1048. <https://doi.org/10.1021/ie50533a062>
9. Kuryakov V. N., Ivanova D. D., Tkachenko A. N., Sedenkov P. N. Determination of phase transition temperatures (melting, crystallization, rotator phases) of n-alkanes by the optical method. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering.* 2020. Vol. 848, N 1. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/848/1/012044>
10. Han W., Rebow M., Lian X., Liu D., Farrell G., Wu Q., Ma Y., SemenovaY. SNS optical fiber sensor for direct detection of phase transitions in C<sub>18</sub>H<sub>38</sub> n-alkane material. *Exp. Therm. Fluid Sci.* 2019.Vol. 109. 109854. <https://doi.org/10.1016/j.expthermflusci.2019.109854>
11. Ruoff R. S., Tse D. S., Malhotra R., Lorents D. C. Solubility of fullerene (C<sub>60</sub>) in a variety of solvents. *J. Phys. Chem.* 1993. Vol. 97 (13). P. 3379–3383. <https://doi.org/10.1021/j100115a049>
12. Lamosa R. A., Motovoy I., Khliiev N., Nikulin A., ... & del Barrio Elena P. Tetralin+ fullerene C<sub>60</sub> solutions for thermal management of flat-plate photovoltaic/thermal collector. *Energy Convers. Manage.* 2021. Vol. 248. 114799. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2021.114799>
13. Zhelezny V. P., Khanchych K. Y., Motovoy I. V., Nikulina A. S. On the nonmonotonous behavior of the thermal properties of fullerene C<sub>60</sub>/o-xylene solutions.*J. Mol. Liq.* 2021. Vol. 338. 116629. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2021.116629>
14. Zhelezny V., Motovoy I., Khanchych K., Sechenyh V., Hlek Y. Temperature and concentration dependencies of the saturated vapor pressure for the solutions of nanoparticles AL<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in isopropanol and fullerenes C<sub>60</sub> in o-xylene. *J. Mol. Liq.* 2020. Vol. 319.114362. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.114362>
15. Zhelezny V. P., Khanchych K. Y., Motovoy I. V., Nikulina A. S. Viscous behaviour of o-xylene/fullerene C<sub>60</sub> solutions. *J. Mol. Liq.*2021.Vol. 328.115416. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2021.115416>
16. Semenov K.N., Charykov N.A., Keskinov V.A., Piartman A.K., Blokhin A.A., Kopyrin A.A., Solubility of light fullerenes in organic solvents.*J. Chem. Eng. Data.*2010. Vol. 55(1).P. 13-36. <https://doi.org/10.1021/je900296s>
17. Ginzburg B.M., Tuichiev S., Tabarov S.K., Formation of zero density regions during the dissolving of C<sub>60</sub> and C<sub>70</sub>.*J. Macromol. Sci. Part B.*2013. Vol. 52 (6).P. 773-787. <http://doi.org/10.1080/00222348.2012.721654>
18. Ginzburg B.M., Tuichiev S., Tabarov S.K., Concentration-dependent variations in the density of C<sub>60</sub> fullerene solutions in aromatic solvents.*Tech. Phys. Lett.* 2007. Vol. 33(8).P. 639-640. <http://doi.org/10.1134/s1063785007080044>



19. Ginzburg B.M., Tuichiev S., Rashidov D., Sodikov F.H., Tabarov S.H., Shepelevskii A.A., Step-wise concentration influence of fullerenes C<sub>60</sub> and C<sub>70</sub> on the various parameters of condensed systems, *J. Macromol. Sci. Part B*.2015. Vol. 54 (5).P. 533-543. <http://dx.doi.org/10.1080/00222348.2015.1010635>
20. Amer M.S., Bennet M., Maguire J.F., A Brillouin scattering study of C<sub>60</sub>/toluene mixtures.*Chem. Phys. Lett.*2008. Vol. 457 (4-6).P. 329-331. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2008.04.015>
21. Michaelides E.E.S., Nanofluidics: thermodynamic and transport properties. Springer International Publishing: Switzerland. 2014. 335 p. <http://doi.org/10.1007/978-3-319-05621-0>
22. Rashidi M. M., Nazari M. A., Mahariq I., Assad M. E. H., Ali M. E., Almuzaier R., ...&Murshid N. Thermophysical properties of hybrid nanofluids and the proposed models: An updated comprehensive study.*Nanomaterials*. 2021. Vol. 11(11). 3084. <https://doi.org/10.3390/nano11113084>
23. FrenkelYa.I., Kinetic theory of liquids.Nauka: Leningrad. 1975. 592 p. (in Russian)

## Appendix

Table A.1 - Experimental data on the refractive index of solutions of fullerene C<sub>60</sub> in PW (interval of phase transition temperatures in italics,  liquid phase,  solid phase)

<i>t</i> , °C	<i>w</i> , wt.%	<i>t</i> , °C	<i>w</i> , wt.%	<i>t</i> , °C	<i>w</i> , wt.%	<i>t</i> , °C	<i>w</i> , wt.%	<i>t</i> , °C	<i>w</i> , wt.%	<i>t</i> , °C	<i>w</i> , wt.%
<b>PW</b>		63.5	1.4360	<b>52.5</b>	<b><i>1.474</i></b>	<b>PW/C<sub>60</sub> 0.024</b>		50.5	1.5235	46.5	1.5252
62.0	1.4367	63.0	1.4362	<b>52.0</b>	<b><i>1.4749</i></b>	65.5	1.4354	50.0	1.5237	46.0	1.5257
61.0	1.4369	62.5	1.4363	<b>51.5</b>	<b><i>1.4751</i></b>	64.5	1.4357	<b>PW/C<sub>60</sub> 0.024</b>		45.0	1.5261
60.0	1.4372	62.0	1.4365	51.0	1.5242	64.0	1.4359	60.0	1.4372	44.5	1.5265
59.0	1.4374	61.5	1.4369	50.5	1.5248	63.5	1.4360	59.5	1.4373	43.5	1.5269
58.0	1.4379	61.0	1.4371	50.0	1.5249	63.0	1.4361	59.0	1.4375	43.0	1.5271
57.0	1.4385	60.5	1.4372	49.5	1.525	62.0	1.4364	58.5	1.4378	42.5	1.5273
56.5	1.4388	60.0	1.4374	49.0	1.5251	61.5	1.4367	58.0	1.4380	42.0	1.5277
56.0	1.4390	59.5	1.4376	48.5	1.5252	61.0	1.4369	57.5	1.4384	41.5	1.5281
55.5	1.4400	59.0	1.4379	47.0	1.5261	60.0	1.4371	57.0	1.4385	41.0	1.5289
55.0	1.4401	58.5	1.4381	46.0	1.5268	59.5	1.4375	56.5	1.4387	<b>PW/C<sub>60</sub> 0.046</b>	
<b>54.5</b>	<b><i>1.4731</i></b>	58.0	1.4383	45.5	1.5269	59.0	1.4376	56.0	1.4388	65.5	1.4352
<b>54.0</b>	<b><i>1.4751</i></b>	57.5	1.4385	45.0	1.5271	58.5	1.4378	<b>55.5</b>	<b><i>1.4721</i></b>	65.0	1.4352
<b>53.5</b>	<b><i>1.4749</i></b>	57.0	1.4388	43.5	1.5282	58.0	1.4380	<b>55.0</b>	<b><i>1.4722</i></b>	64.5	1.4354
53.0	1.5222	56.5	1.4390	<b>PW/C<sub>60</sub> 0.015</b>		<b>57.5</b>	<b><i>1.4719</i></b>	<b>54.5</b>	<b><i>1.4723</i></b>	64.0	1.4356
52.5	1.5230	56.0	1.4391	65.5	1.4352	<b>57.0</b>	<b><i>1.4721</i></b>	54.0	1.5224	63.5	1.4358
52.0	1.5235	55.5	1.4395	65.0	1.4354	<b>56.5</b>	<b><i>1.4722</i></b>	53.5	1.5225	63.0	1.4360
51.0	1.5240	55.0	1.4399	64.5	1.4355	<b>56.0</b>	<b><i>1.4723</i></b>	53.0	1.5226	62.5	1.4362
50.5	1.5242	<b>54.5</b>	<b><i>1.4731</i></b>	64.0	1.4357	55.5	1.5221	52.5	1.5228	62.0	1.4364
50.0	1.5249	<b>54.0</b>	<b><i>1.4734</i></b>	63.5	1.4359	55.0	1.5223	52.0	1.5230	61.5	1.4366
49.0	1.5251	<b>53.5</b>	<b><i>1.4737</i></b>	63.0	1.4360	54.5	1.5228	51.5	1.5232	61.0	1.4368
47.0	1.5259	<b>53.0</b>	<b><i>1.4739</i></b>	62.5	1.4361	54.0	1.5231	51.0	1.5233	60.5	1.4369
46.0	1.5263	<b>52.5</b>	<b><i>1.4741</i></b>	62.0	1.4364	53.0	1.5232	<b>PW/C<sub>60</sub> 0.032</b>		60.0	1.4371
<b>PW</b>		52.0	1.5232	61.5	1.4367	52.5	1.5233	65.0	1.4354	59.5	1.4373
65.5	1.4353	51.5	1.5237	61.0	1.4369	51.0	1.5237	64.5	1.4355	59.0	1.4376

64.0	1.4358	50.0	1.5241	60.5	1.4370	50.0	1.5240	64.0	1.4358	58.5	1.4378
63.5	1.4360	49.5	1.5248	60.0	1.4371	49.5	1.5245	63.5	1.4360	58.0	1.4380
63.0	1.4362	49.0	1.5249	59.5	1.4373	48.5	1.5250	63.0	1.4362	57.5	1.4382
62.5	1.4365	48.5	1.5250	59.0	1.4375	48.0	1.5252	62.5	1.4364	<b>56.5</b>	<b>1.4722</b>
62.0	1.4366	48.0	1.5252	58.5	1.4378	47.0	1.5260	62.0	1.4366	<b>56</b>	<b>1.4728</b>
61.0	1.4370	47.0	1.5255	58.0	1.4380	46.5	1.5262	61.5	1.4368	<b>55.5</b>	<b>1.4731</b>
59.5	1.4373	46.5	1.5258	57.5	1.4382	46.0	1.5265	61.0	1.4370	55.0	1.5223
59.0	1.4377	46.0	1.526	57.0	1.4384	45.0	1.527	60.5	1.4371	54.5	1.5225
58.0	1.4380	45.0	1.5262	56.5	1.4386	44.0	1.5275	60.0	1.4374	54.0	1.5226
57.5	1.4383	44.0	1.527	56.0	1.4388	<b>PW/C<sub>60</sub> 0.024</b>		59.5	1.4375	53.5	1.5227
57.0	1.4385	43.0	1.5278	55.5	1.4391	65.5	1.4358	59.0	1.4378	53.0	1.5229
56.5	1.4388	42.0	1.5279	55.0	1.4401	65.0	1.4359	58.5	1.4379	52.5	1.5231
56.0	1.4390	41.0	1.5283	<b>54.5</b>	<b>1.4725</b>	64.5	1.4360	58.0	1.4381	52.0	1.5234
55.5	1.4398	<b>PW/C<sub>60</sub> 0.006</b>		<b>54.0</b>	<b>1.4729</b>	64.0	1.4361	57.5	1.4383	51.5	1.5235
55.0	1.4400	65.5	1.4351	<b>53.5</b>	<b>1.4735</b>	63.5	1.4362	57.0	1.4387	51.0	1.5237
<b>54</b>	<b>1.4732</b>	64.5	1.4352	52.5	1.5227	63.0	1.4363	56.5	1.4389	50.5	1.5239
<b>53.5</b>	<b>1.4738</b>	64.0	1.4355	52.0	1.5229	62.5	1.4365	56.0	1.4390	50.0	1.524
52.5	1.5227	63.0	1.4359	51.5	1.523	62.0	1.4369	55.5	1.4392	49.5	1.5241
52.0	1.5236	62.0	1.4362	50.5	1.5231	61.5	1.4370	<b>55.0</b>	<b>1.4722</b>	49.0	1.5242
51.0	1.5239	61.5	1.4364	50.0	1.5232	61.0	1.4371	<b>54.5</b>	<b>1.4729</b>	48.5	1.5243
50.5	1.5241	61.0	1.4368	49.5	1.5233	60.5	1.4372	54.0	1.5228	48.0	1.5244
50.0	1.5243	60.5	1.4370	48.5	1.5235	60.0	1.4374	53.5	1.5231	47.5	1.5249
49.5	1.5249	60.0	1.4371	48.0	1.524	59.5	1.4376	53.0	1.5232	47.0	1.5252
48.0	1.5252	59.0	1.4374	47.5	1.5245	59.0	1.4379	52.5	1.5235	46.5	1.5255
47.0	1.5256	58.5	1.4376	47.0	1.5249	58.5	1.4380	52.0	1.5237	46.0	1.5259
46.0	1.5261	58.0	1.4379	46.5	1.5251	58.0	1.4382	51.5	1.5238	45.5	1.526
45.0	1.5262	57.5	1.4382	46.0	1.5252	57.5	1.4385	51.0	1.524	45.0	1.5262
44.0	1.5271	57.0	1.4384	45.5	1.5253	57.0	1.4387	50.5	1.5241	44.5	1.5265
<b>PW</b>		56.5	1.4387	45.0	1.5256	56.5	1.4389	50.0	1.5243	44.0	1.527
65.5	1.4354	56.0	1.4389	44.0	1.5258	56.0	1.4390	49.5	1.5247	43.5	1.5274
64.5	1.4359	55.5	1.4390	43.5	1.5259	55.5	1.4391	49.0	1.525	43.0	1.5276
64.0	1.4360	55.0	1.4395	43.0	1.5261	55.0	1.4393	48.5	1.5252	42.5	1.528
63.5	1.4361	54.5	1.4400	42.5	1.5265	<b>54.0</b>	<b>1.4728</b>	48.0	1.5254	42.0	1.5282
63.0	1.4363	<b>54.0</b>	<b>1.474</b>	42.0	1.5269	<b>53.5</b>	<b>1.473</b>	47.5	1.5256	<b>PW/C<sub>60</sub> 0.052</b>	
62.5	1.4367	<b>53.0</b>	<b>1.4748</b>	41.5	1.527	<b>53.0</b>	<b>1.4735</b>	47.0	1.526	65.5	1.4350
62.0	1.4368	<b>52.5</b>	<b>1.475</b>	41.0	1.5272	52.5	1.5237	46.5	1.5265	64.5	1.4351
61.5	1.4370	52.0	1.5237	40.5	1.5277	51.5	1.5244	46.0	1.5268	64.0	1.4353
61.0	1.4371	51.5	1.524	40.0	1.5285	50.5	1.5246	45.5	1.527	63.5	1.4354
60.5	1.4374	51.0	1.5242	<b>PW/C<sub>60</sub> 0.020</b>		50.0	1.5248	45.0	1.5272	63.0	1.4357
60.0	1.4376	50.0	1.5248	65.5	1.4351	49.5	1.5250	44.5	1.5273	62.5	1.4359
59.5	1.4378	49.5	1.525	64.0	1.4352	49.0	1.5251	44.0	1.5275	62.0	1.4361
59.0	1.4379	49.0	1.5252	63.5	1.4355	48.5	1.5252	43.5	1.528	61.0	1.4365
58.5	1.4380	47.0	1.5258	62.5	1.4360	48.0	1.5254	<b>PW/C<sub>60</sub> 0.040</b>		60.5	1.4368
58.0	1.4382	46.5	1.526	62.0	1.4362	47.5	1.5255	65.5	1.4352	59.5	1.4374
57.5	1.4385	46.0	1.5265	61.5	1.4364	47.0	1.5257	65.0	1.4353	59.0	1.4378
57.0	1.4388	45.5	1.5267	61.0	1.4365	46.0	1.5260	64.5	1.4355	58.5	1.4380
56.5	1.4390	45.0	1.5269	60.0	1.4370	45.5	1.5261	64.0	1.4358	58.0	1.4382
56.0	1.4393	44.5	1.527	59.5	1.4371	45.0	1.5262	63.5	1.4360	57.5	1.4385
55.5	1.4395	43.5	1.5278	59.0	1.4372	44.0	1.5270	62.5	1.4362	57.0	1.4388

55.0	1.4400	43.0	1.5279	58.5	1.4375	43.0	1.5274	62.0	1.4364	56.5	1.4390
<b>53.0</b>	<b>1.4738</b>	42.0	1.5285	58.0	1.4378	42.0	1.5276	61.5	1.4367	56.0	1.4397
<b>52.5</b>	<b>1.4740</b>	<b>PW/C<sub>60</sub> 0.012</b>		57.5	1.4379	41.0	1.5280	61.0	1.4369	55.5	1.4400
<b>52.0</b>	<b>1.4745</b>	65.5	1.4351	56.5	1.4380	40.0	1.5287	60.5	1.4370	<b>55</b>	<b>1.4731</b>
51.5	1.5232	65.0	1.4352	55.5	1.4385	<b>PW/C<sub>60</sub> 0.024</b>		60.0	1.4371	<b>54.5</b>	<b>1.4737</b>
51.0	1.5238	64.0	1.4354	55.0	1.4394	60.0	1.4371	59.0	1.4374	54.0	1.5203
50.0	1.5240	63.5	1.4357	54.5	1.4399	59.5	1.4372	58.5	1.4377	53.0	1.5212
49.5	1.5248	63.0	1.4359	<b>52.0</b>	<b>1.4725</b>	59.0	1.4374	58.0	1.4380	52.5	1.5216
49.0	1.5249	62.5	1.4360	<b>51.5</b>	<b>1.4731</b>	58.5	1.4378	57.5	1.4382	52.0	1.522
48.0	1.5251	62.0	1.4362	51.0	1.522	58.0	1.4380	57.0	1.4383	51.0	1.5222
47.5	1.5257	61.5	1.4365	50.5	1.5222	57.5	1.4381	<b>56.5</b>	<b>1.4732</b>	49.5	1.5223
47.0	1.5259	61.0	1.4366	49.5	1.5231	57.0	1.4383	<b>55.5</b>	<b>1.4735</b>	49.0	1.5228
46.0	1.5261	60.5	1.4368	49.0	1.5233	56.5	1.4384	55.0	1.5225	48.0	1.5231
45.5	1.5262	60.0	1.4369	48.5	1.5236	56.0	1.4385	54.5	1.523	47.0	1.5238
45.0	1.5265	59.0	1.4371	48.0	1.524	<b>55.5</b>	<b>1.4721</b>	54.0	1.5231	46.5	1.524
43.5	1.5269	58.5	1.4373	47.5	1.5245	<b>55.0</b>	<b>1.4722</b>	53.0	1.5232	46.0	1.5245
43.0	1.5270	58.0	1.4377	47.0	1.5249	<b>54.5</b>	<b>1.4722</b>	52.5	1.5233	44.0	1.5249
42.0	1.5277	57.5	1.4379	46.0	1.5252	54.0	1.5223	51.5	1.5234	43.0	1.5257
41.0	1.5282	57.0	1.4381	45.5	1.5259	53.5	1.5225	51.0	1.5238	42.0	1.526
<b>PW</b>		56.5	1.4382	45.0	1.5261	53.0	1.5227	50.0	1.524	41.0	1.5262
65.5	1.4351	56.0	1.4385	44.0	1.5264	52.5	1.5229	49.5	1.5241	40.0	1.5271
65.0	1.4352	55.0	1.4390	43.0	1.5268	52.0	1.523	48.5	1.5242	39.0	1.5271
64.5	1.4355	<b>53.5</b>	<b>1.473</b>	42.0	1.5271	51.5	1.5232	47.5	1.5248	-	-
64.0	1.4358	<b>53.0</b>	<b>1.4735</b>	41.0	1.5279	51.0	1.5233	47.0	1.525	-	-

**Глек Я.О., Івченко Д.О., Хлієва О.Я., Желєзний В.П., Желіба Ю.О.**

### **Вплив домішок фулерену C<sub>60</sub> на значення показника заломлення та температури фазових переходів технічного парафіну**

#### **Анотація:**

*Технічний парафін, як матеріал з фазовим переходом, є перспективним для його застосування у термоакумулятивних системах. Однак його широке впровадження обмежене низькою теплопровідністю. Згладити цей недолік можна за рахунок додавання до парафіну фулерену C<sub>60</sub>. Тому система парафін/C<sub>60</sub> є перспективною для дослідження її властивостей.*

*У роботі наведено результати експериментального дослідження показника заломлення розчинів C<sub>60</sub> у технічному парафіні з температурою плавлення 52...54 °С у діапазонах концентрацій 0...0,052 мас. % C<sub>60</sub> та температур 41...65°С. Відзначено складний характер концентраційної залежності показника заломлення на ізотермах для досліджуваної термодинамічної системи як в рідкій фазі, так й в твердій. Наведено дані про вплив концентрації C<sub>60</sub> у парафіні на температури початку та кінця його фазового переходу. Показано, що в інтервалі концентрацій 0...0.01 мас. % C<sub>60</sub> в парафіні температури початку та кінця фазового переходу зменшуються, при вмісті C<sub>60</sub> 0.01...0.04 мас. % - збільшуються (перевищуючи ці показники для парафін), а з підвищенням вмісту C<sub>60</sub> більш ніж 0.04 мас. % - знову зменшуються.*

*Отримані ефекти зменшення та збільшення показника заломлення на ізотермах та температур початку та кінця кристалізації парафіну пов'язані зі структурними перетвореннями в парафіні в присутності  $C_{60}$ . На думку авторів, причиною екстремальної поведінки концентраційної залежності показника заломлення об'єктів дослідження є вплив  $C_{60}$  на величину флуктуацій густини та квазікристалічну структуру рідкої та твердої фази. Ці структурні перетворення у парафіні, у свою чергу, призводять до аналогічних змін концентраційних залежностей температур початку та кінця фазових переходів об'єктів дослідження.*

**Ключові слова:** *технічний парафін; фулерен  $C_{60}$ ; розчин; показник заломлення; фазовий перехід*

## ФІЗИКА ГОРІННЯ

УДК: 621.791; 533.9

**Буланін Ф.К.<sup>1</sup>, Нимич А.В.<sup>2</sup>, Опарин А.С.<sup>1</sup>, Сидоров А.Е.<sup>1</sup>, Шевчук В.Г.<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>Одесский национальный университет имени И.И. Мечникова, ул. Дворянская 2, г. Одесса, Украина, 65026. E-mail: takload@gmail.com

<sup>2</sup>Военная академия, ул. Фонтанская дорога 10, г. Одесса, Украина, 65026.

### **Физические аспекты пожаро-взрывобезопасности горючих пылей. Часть 1. Воспламенение**

*Исходя из основополагающих свойств горючих систем – распределенных нелинейных источников энергии и потоковой связи между элементами среды – представлен анализ различных режимов горения пылей. В зависимости от соотношений характерных времен горения (термокинетические характеристики) и теплопередачи (масштабные характеристики) рассматриваются предельные режимы – самовоспламенение, диффузионное горение и авто волновое горение. В отличие от газов, для пылей все характеристики воспламенения и горения существенным образом зависят от внутренних масштабов системы – размеры частиц и расстояния между ними. В первой части работы анализируются зависимости критической температуры воспламенения и времени задержки воспламенения от всех физико-химических параметров пыли. Показано, что все эти характеристики для различных горючих возможно описать единым образом, исходя из законов окисления (линейного и параболического), причем систематизирующим параметром является отношение реакционной поверхности твердого горючего к внешней поверхности теплообмена.*

*С учетом параметра  $f$ , который является отношением реакционной поверхности пыли к внешней поверхности теплообмена газозвеси, получены критические условия воспламенения в виде критерия, который аналогичен таковому для одиночных частиц. Показано, что его можно использовать для пылей как с линейным, так и с параболическим законом окисления. Разные горючие одинаково реагируют на изменение параметра  $f$ , так как он не содержит характеристик топлива и отображает способность взвеси к накоплению тепла. Таким образом, температура воспламенения является линейной функцией величины  $1/lnf$ , а период индукции –  $1/f$ .*

*Температура воспламенения и время задержки воспламенения не являются физико-химическими характеристиками взвеси, а отражают активность пылей в процессе воспламенения, так как они зависят от размера реакционного сосуда.*

**Ключевые слова:** *металлические пыли, аэрозвеси металлов, воспламенение взвесей, режимы реагирования пылей, самовоспламенение взвесей.*

**Введение.** Пыли, наряду с газами, жидкостями и твердыми веществами, являются одним из четырех классов горючих веществ и материалов и подлежат, в соответствии с номенклатурой [1] определению показателей их пожаро-взрывоопасности.

Сжигание твердых горючих в дисперсном виде является наиболее распространенным способом их преобразования в энергосиловых установках, позволяющим достичь высоких скоростей процесса вследствие большой реакционной поверхности, получаемой при дроблении. По той же причине все техноло-

гические процессы, связанные с горючими пылями, являются существенно пожаро-взрывоопасными. В отличие от газов, где горючее и окислитель способны перемешиваться на молекулярном уровне, для пылей характерны дополнительные пространственные и временные масштабы, обусловленные размерами исходных частиц и конденсированных продуктов сгорания (если такие образуются) и расстояниями между ними. Это приводит к тому, что все характеристики воспламенения, горения и распространения пламени в пылях зависят не только от состава горючей смеси, но и, зачастую в определяющей степени, от параметров функции распределения частиц по размерам. Это предопределяет целый ряд трудностей, связанных с исследованием горения пылей. С теоретической точки зрения – это сложная взаимосвязь процессов кондуктивной, конвективной и радиационной теплопередачи в условиях межфазного массового, энергетического и силового обмена; наличие разнообразных законов окисления твердого горючего (линейных, степенных, логарифмических); различных механизмов горения частиц (гетерогенного, газофазного, парофазного); существенной роли радиационных потоков в тепло потерях или прогреве исходной пыли и само формирование этих потоков с учетом излучения, рассеивания и поглощения излучения в дисперсной среде и др. Это приводит к необходимости постановки и решения как минимум двухтемпературных, двухскоростных задач, а в случае полидисперсных пылей и многокомпонентных задач. При этом подходы механики многофазных реагирующих сред не являются панацеей, поскольку зачастую детальная информация о вышеперечисленных процессах или отсутствует, или противоречива. В качестве примера приведем ситуацию, которая возникает при описании турбулентного горения пылей. Из общих физических соображений следует, что в инертных двухфазных средах наличие мелкодисперсного порошка может гасить турбулентные пульсации вследствие расхода энергии на увлечение частиц, а крупнодисперсная фракция – способствовать развитию турбулентности вследствие сдвиговых течений вокруг крупных частиц. В то время как для реагирующих частиц может сложиться обратная ситуация – быстрогорящие мелкие частицы способны интенсифицировать переход к турбулентности вследствие быстрого выделения тепла и газообразных продуктов.

Обратимся к проблемам, связанным с экспериментальным исследованием параметров горения пылей. Важнейшая и самая трудная проблема, в отличие от газовых смесей - создание дезагрегированных и равномерно запыленных сред. Это – необходимое условие для получения достоверной и воспроизводимой информации. Приходится констатировать, что универсальные методы получения таких сред отсутствуют. Горение пылей изучается в реакционных полукрытых трубах с зажиганием у верхнего или нижнего открытого или закрытого конца; шахтных галереях, где порошок сначала распределяется вдоль дна галереи; пылевых горелках; сосудах постоянного объема или давления. Зачастую взвесь создается пневматическим импульсом. В таких условиях крайне важно производить зажигание спустя время, необходимое для затухания начальных турбулентных пульсаций, в противном случае начальный уровень турбулентности и равномерность запыления остаются под вопросом. Например, хорошо известно [2], что во взрывных цилиндрах максимальная скорость нарастания дав-

ления в зависимости от времени задержки зажигания может изменяться во много раз. В условиях реакционных труб с использованием непрерывной дозированной подачи порошка приходится иметь дело с проблемой учета скорости стоковоского оседания пыли, особенно крупнодисперсной. Действительно, в полуоткрытых трубах, с подачей пыли у верхнего закрытого и зажиганием у нижнего открытого конца, скорость оседания взвеси как целого может превосходить видимую скорость распространения пламени. Такое явление наблюдается при больших концентрациях пыли и может существенно превышать скорость оседания отдельных частиц в тех же условиях, это приводит к тому, что организовать горение взвеси в таких условиях становится невозможно. В случае подачи пыли у нижнего закрытого конца трубы и зажигания у верхнего, для выноса крупнодисперсного порошканеобходим поток газа, скорость которого также может превосходить скорость пламени, и пламя не способно проникнуть внутрь трубы. Кроме того, за счет различия скоростей газового и твердого компонента эффективная концентрация горючего для пламени, распространяющегося против вектора силы тяжести, может в несколько раз превосходить концентрацию в исходной смеси. Это связано с тем, что при воспламенении частиц происходит их торможение в зоне горения (поскольку взаимодействие с газом осуществляется не на поверхности частицы, а на поверхности зоны горения), в результате массовый поток горючего, поступающего в зону горения, может в несколько раз возрастать по сравнению с «замороженной» пылью. Это может приводить к тому, что нижние концентрационные пределы распространения пламени в условиях пламен, распространяющихся против вектора силы тяжести, могут быть в несколько раз ниже, чем те, которые реализуются в зоне горения. Соответственно, для пламен, распространяющихся вдоль вектора силы тяжести (вниз), они могут быть существенно завышены.

Другая проблема – дезагрегация исходного порошка. Хорошо известно [2], что пневмораспылом достичь дезагрегации порошков размером меньше нескольких микрон невозможно. То есть, в этих условиях пыль может представлять собой совокупность различных агломератов, условия воспламенения и горения которых существенно отличаются от таковых для индивидуальных частиц. Например, в работе [3] приведены данные для максимальной скорости нарастания давления для нанодисперсных порошков алюминия ( $d = 35, 75$  и  $100$  нм). Они оказываются практически одинаковыми, несмотря на то, что их размер меняется почти в три раза. Это невозможно объяснить ничем иным, как их существенной агломерацией.

Отметим также, что определяющее значение для реализуемых параметров горения пыли имеют исходные размеры частиц. Вместе с тем для большинства сведений о параметрах взрываемости пыли подробная информация о дисперсных характеристиках пыли не приводится, в лучшем случае указан диапазон размеров или размер сит, через которые просеивался порошок. Это приводит к тому, что в некоторых случаях для одного и того же горючего материала эти данные могут отличаться почти на порядок. В последнее время появился целый ряд очень серьезных работ [4-9], в которых изучаются взрывные характеристики максимальное давление  $P_{\max}$  и максимальная скорость нарастания давления



взрыва  $\left(\frac{dP}{dt}\right)_{\max}$  для алюминиевых пылей, в зависимости от концентрации, размера частиц, дисперсии функции распределения частиц по размерам, начального уровня турбулентности. Результаты этих исследований свидетельствуют о том, что  $P_{\max}$ , будучи термодинамической характеристикой, зависит от состава пыли и слабо зависит (в пределах 30%) от дисперсных характеристик и начального уровня турбулентности  $\left(\frac{dP}{dt}\right)_{\max}$ , будучи динамической характеристикой, зависящей от режима распространения пламени, существенно зависит от концентрации горючего (достигая максимальных значений для концентрации в несколько раз превышает стехиометрические) возрастает с уменьшением размера частиц и дисперсии функции распределения и начального уровня турбулентности (до 6 раз), обусловленного пневмоимпульсным методом создания пыли. По нашему мнению, объективные данные о параметрах взрываемости пыли должны сопровождаться именно информацией о распределении частиц по размерам. При этом важнейшей характеристикой дисперсности должен быть  $r_{32} = \frac{\overline{r_{30}^3}}{\overline{r_{20}^2}}$ , поскольку массовая концентрация горючего пропорциональна среднекубическому размеру -  $\overline{r_{30}^3}$ , а характеристики воспламенения и горения частиц среднеквадратичному -  $\overline{r_{20}^2}$ .

Еще одна проблема, которую нельзя оставить без внимания – это зажигание пыли. В отличие от газовых горючих систем, где вопрос зажигания решается элементарно, в пылях приходится зачастую использовать достаточно мощные источники зажигания – мощные электрические разряды, накалившую спираль или взрывающиеся проволоки, пламя газовых горелок, пиротехнические составы и т.п. Если в трудновоспламеняемой пыли не удастся организовать процесс распространения пламени, придется решать дилемму – обеспечен ли собственно процесс воспламенения, либо скорости распространения пламени очень малы и в условиях эксперимента, например, вследствие естественной конвекции, пламя не способно распространяться по данной пыли. Например, в газозвесах бора (кристаллический бор,  $d = 6.2$  мкм) организовать распространение пламени в воздушных смесях не удастся вплоть до концентрации  $V \approx 400$  г/м<sup>3</sup>, а при концентрации кислорода свыше 70% пламя распространяется со скоростью всего около 8 см/с [23]. И это при том, что бор является одним из наиболее высокоэнергетических горючих. Однако, высокие температуры воспламенения ( $T_{\text{ign}} \approx 1920$  К) и большие времена горения частиц создают очень большие проблемы в реализации его высоких потенциальных возможностей. Еще более показательна ситуация со сжиганием угольной пыли. Несмотря на огромный интерес к сжиганию угля в пылевидной форме и огромное количество работ, посвященных этому вопросу, никому не удалось организовать сжигание пылевоздушной смеси угля в нормальных условиях (атмосферном давлении и температуре). Для его сжигания используются различные методы интенсификации [10] – дежурное газовое пламя, газовая «подсветка», предваритель-



ный нагрев пыли, обогащение кислородом, рециркуляция и смешение с продуктами горения и др.

Проблемам пылевых взрывов посвящено достаточно большое количество монографий и обзоров [2, 11-16], особо выделим монографию [2], которую в определенной мере можно рассматривать как энциклопедию, посвященную данной проблеме. Тем не менее, по нашему мнению, многие именно физические аспекты остаются недостаточно изученными. Обсуждению некоторых из них и посвящена данная работа.

**1. Режимы горения пылей.** Горючие пыли, как и аэрозоли и газофазные предварительно перемешанные смеси горючего с окислителем, принадлежат к так называемому классу активных систем, то есть систем с распределенными нелинейными источниками энергии и потоковой (диффузионной) связью между элементами среды. Математической базой для их изучения являются уравнения диффузионной кинетики – уравнения диффузии и теплопроводности с источниками энергии и массы, представляющие собой параболические квазилинейные уравнения второго порядка в частных производных. Поскольку процессы пожаров и взрывов зачастую сопровождаются вынужденными течениями исходной смеси и продуктов сгорания, либо эти течения возникают в процессе горения, то базовые уравнения дополняются уравнениями гидродинамики (для пылей уравнениями для твердых и газообразных компонентов). Эти уравнения, кроме нелинейности термокинетического вида, содержат также и нелинейность гидродинамического типа. Указанные нелинейности являются принципиальной особенностью процессов горения.

В простейшем случае уравнения диффузионной кинетики имеют следующий вид:

$$\frac{\partial T}{\partial t} = a \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{f(T)}{\tau_r}, \quad (1)$$

где  $a = \frac{\lambda}{c_p \rho}$  – коэффициент температуропроводности,  $\tau_r$  – характерное время

химической реакции (горения),  $f(T) \sim e^{E/RT}$  – термокинетическая нелинейность Аррениусовского типа.

Поскольку тепломассоперенос совершается в определенных геометрических масштабах (граничные условия), то необходимо ввести еще и характерное время тепломассопередачи в системе  $\tau_h = L^2/a$ , где  $L$  – характерный размер системы.

В зависимости от соотношения между  $\tau_r$  и  $\tau_h$  возможны следующие предельные режимы:

- а)  $\tau_h \ll \tau_r$  – теплообмен происходит очень быстро, процесс лимитируется скоростью химической реакции. К этому классу режимов относятся процессы теплового взрыва (самовоспламенения) одиночных капель, частиц,

конгломератов, газозвесей. Базовое уравнение упрощается - нелинейное уравнение первого порядка по времени  $\frac{\partial T}{\partial t} = \frac{f(T)}{\tau_p}$ ;

- b)  $\tau_h \gg \tau_r$  – реакция протекает очень быстро, процесс лимитируется физическими процессами теплопереноса. К этому классу режимов относятся диффузионное горение частиц и капель, диффузионные двухфазные факела и др. Базовое уравнение – линейное уравнение теплопроводности  $\frac{\partial T}{\partial t} = a \frac{\partial^2 T}{\partial x^2}$ ;
- с)  $\tau_h \approx \tau_r$  – оба процесса одинаково важны. Это волновые процессы горения. Базовое уравнение (1), скорость распространения пламени (скорость автоволны) является собственным значением задачи (1) и определяется только внутренними параметрами системы ( $a$  и  $\tau_r$ ) не зависит от начальных и граничных условий и по порядку величины  $V_n \approx \sqrt{a/\tau_r}$ . Это выражение отражает основное свойство активных систем – диффузионный перенос ( $a$ ) и нелинейные источники ( $\tau_r$ ).

Используем следующую механическую аналогию. Представим реакционную систему в виде цепочки стоящих вертикально костяшек домино. В исходном состоянии система обладает распределенным запасом потенциальной энергии. При достаточно мощном (критическом) воздействии на подложку все костяшки упадут одновременно – аналог теплового взрыва. При слабом воздействии на одну костяшку (зажигание) по цепочке будет распространяться волна падения, скорость которой зависит только от внутренних свойств системы (вдали от границы) – высоты костяшек и периода цепочки. Это аналог автоволны горения.

В свою очередь, для автоволнового горения в зависимости от воздействия различных нелинейных возмущающих факторов, всегда присутствующих в горячей системе, возможно существование различных предельных в гидродинамическом отношении режимов распространения пламени – ламинарного, вибрационного, турбулентного, детонационного и переходных между ними. Ламинарный режим горения характеризуется ламинарным течением исходной смеси и гладкой поверхностью фронта горения. Именно для этого режима можно ввести понятие нормальной скорости пламени, как скорости перемещения фронта пламени по нормали к поверхности. Вибрационный режим может иметь место в стесненных условиях (каналах), когда в системе вследствие акустической неустойчивости пламени могут возникать стоячие акустические волны. Этот режим характеризуется периодическим изменением параметров волны горения и является результатом наложения акустических колебаний на распространяющийся фронт пламени. Турбулентное горение является либо результатом исходного турбулентного течения смеси, либо результатом развития гидродинамической неустойчивости фронта пламени (когда характерные числа Рейнольдса превышают критические значения в данных условиях), либо турбулизацией на препятствиях. Турбулентное горение характеризуется случайными крупно- и мелкомасштабными пульсациями параметров фронта пламени. Скорости турбу-

лентного горения на порядки превосходят скорости ламинарного пламени. Детонационное горение со скоростями, превышающими скорость звука в смеси, может являться либо результатом подрыва горючей смеси достаточно мощной ударной волной, либо в стесненных условиях в результате генерации волн сжатия нестационарным пламенем, их последующим слиянием с образованием ударного фронта и детонационной волны.

Остановимся подробнее на особенностях вышеперечисленных режимов в пылях.

**2. Критические условия самовоспламенения пылей.** В соответствии с [1] температура самовоспламенения – наименьшая температура окружающей среды, при которой в условиях специальных испытаний (электронагревательной печи) наблюдается воспламенение вещества во всем реакционном объеме. Определяющее влияние на температуру самовоспламенения оказывают состав горючего и окислителя, дисперсность и концентрация горючего и окислителя. При этом очевидно, что чем выше реакционная поверхность пыли, тем интенсивнее и при более низкой температуре протекает ее воспламенение и горение. Характерная особенность механизма воспламенения пыли заключается в тепловом взаимодействии частиц с газом-окислителем и облака, как целого, со стенками сосуда.

При теоретическом описании система исходных уравнений, как известно, включает в себя уравнения прогрева частицы, закон ее окисления и уравнение разогрева газовой среды (двухтемпературное приближение). В качестве признака воспламенения выступают условия потери устойчивости стационарных режимов (кинетический закон окисления,  $n = 0$ ), либо условия срыва теплового квазистационарного равновесия системы (степенной закон окисления,  $n \geq 1$ ). Аналитический и численный анализ дают следующие соотношения для определения температур самовоспламенения пылей и их зависимостей от параметров системы [17]:

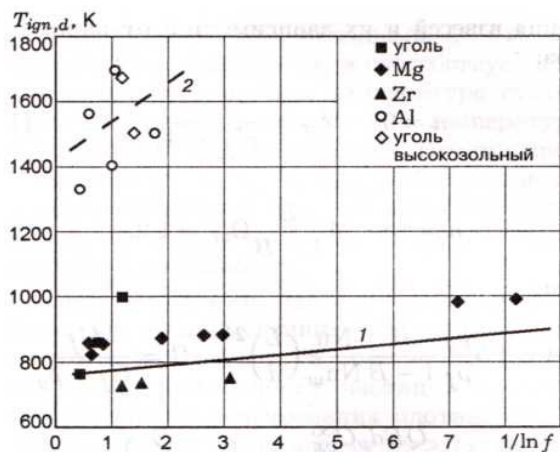
$$n = 0: \quad \delta_{cr} = \frac{1}{e(1 + A)}, \quad (2)$$

$$n = 1: \quad A \frac{B}{1 - B} \Omega_{cr} \approx 1.2, \quad (3)$$

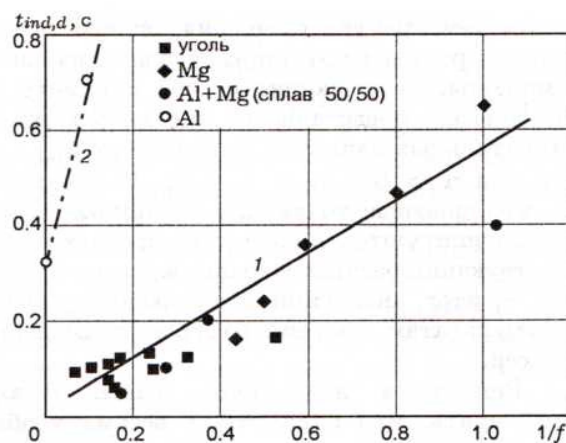
$$A = 1.5 \frac{\rho_g}{\rho_f} \frac{B}{1 - B} \frac{Nu}{Nu_w} \left( \frac{L}{d} \right)^2, \quad B = \frac{C_f}{C_f + \rho_g}, \quad \delta = \frac{QEd_p C_{ox}^\infty}{Nu \lambda RT_*^2} z e^{-\frac{E}{RT_*}},$$

$$\Omega = \left( \frac{3QE}{cRT_*^2} \right)^2 \frac{2cC_{ox}^2}{3\lambda d_p} De^{-\frac{E}{RT_*}}.$$

Здесь  $\rho$  – плотность,  $Nu$  – число Нуссельта,  $L$  – характерный размер газовой взвеси,  $d_p$  – диаметр частиц,  $C$  – массовая концентрация,  $Q$  – тепловой эффект,  $E$  – энергия активации,  $z$  – предэкспоненциальный множитель,  $T_*$  – значение температуры, относительно которой проводится разложение экспоненты по Фанк-Каменецкому,  $c$  – удельная теплоемкость,  $R$  – универсальная газовая постоянная.



**Рис. 1.** Зависимость температуры воспламенения взвесей различных горючих от параметра  $f$ : 1 – линейный закон окисления частиц, 2 – параболический закон окисления частиц



**Рис. 2.** Зависимость времени задержки воспламенения взвесей различных горючих от параметра  $f$ : 1 – линейный закон окисления частиц, 2 – параболический закон окисления частиц

ная,  $\lambda$  – коэффициент теплопроводности,  $D$  – коэффициент диффузии; индексом  $g$  - обозначены параметры газа,  $f$  – горючего,  $w$  – стенки,  $ox$  - окислителя,  $\infty$  – условия на бесконечности,  $cr$  – критические значения величин.

Соотношения (2) и (3) с соответствующими константами хорошо описывают опытные данные и отражают физическую природу воспламенения, которое реализуется, когда скорость тепловыделения в системе превосходит скорость теплопотерь. Обычно роль коллективного эффекта в формулах (2) и (3) качественно и количественно характеризуются параметром  $A$ . Этот параметр удобно представить в виде:

$$A = \frac{\alpha}{\alpha_w} \frac{S_r}{S_h}, \quad (4)$$

где  $\alpha$ ,  $\alpha_w$  – коэффициенты теплообмена от частицы к газу и от газа к стенке соответственно,  $S_r$  – реакционная поверхность,  $S_h$  – поверхность теплообмена, т.е. поверхность, с которой взвесь, как целое, отдает тепло в стенки или окружающую среду.

Если представить критические условия воспламенения (2) и (3) с учетом параметра  $f = S_r / S_h$ , то они приобретут вид, аналогичный критериям воспламенения одиночных частиц:

$$\delta_{cr}^s f = 1/e \text{ при } n = 0; \quad \Omega_{cr}^s f^2 \approx 2.34 \text{ при } n = 1. \quad (5)$$

Это позволяет удобно представлять экспериментальные данные для температур воспламенения пылей  $T_{ign}(d)$  различных горючих в зависимости от  $1/\ln f$  (рис. 1).

Как видно из рис. 1, экспериментальные точки для различных горючих [18-21], группируются вблизи двух кривых, кривой 1 (для  $n = 0$ ) и кривой 2 (для  $n = 1$ ), что указывает на соответствующие механизмы воспламенения разных горючих и подтверждает справедливость предлагаемого подхода к анализу критических условий воспламенения газозвесей. Интересно, что разные горючие

одинаково реагируют на изменения отношения  $f = S_r / S_h$ . Это связано, на наш взгляд, с тем, что это отношение не содержит характеристик конкретного горючего (в том числе и кинетических) и отражает только особенности пыли к накоплению тепла. Этот факт подтверждает активную роль реакционной поверхности дисперсной системы в процессе ее воспламенения.

Аналогичные закономерности проявляются и для другой важнейшей характеристики процесса воспламенения пыли – времени задержки воспламенения. В работах [22-26] аналитически установлена связь времени задержки воспламенения взвеси  $t_{ign}$  с параметрами дисперсной системы для линейного и параболического закона окисления:

$$t_{ign}^{n=0} \sim \frac{1}{f} e^{\frac{E}{RT_{mix}}}, \quad t_{ign}^{n=1} \sim \frac{1}{f^2} e^{\frac{E}{RT_{ign}}}, \quad (6)$$

где  $T_{mix} = T_0^g - B(T_0^g - T_0^f)$  – температура смешения в начальный момент создания взвеси.

Графическое представление имеющихся экспериментальных данных (рис. 2) в координатах  $T_{ign}(d) - 1/f$  показывает, что опытные данные для различных горючих группируются вблизи двух прямых, аппроксимирующих разные законы окисления.

**Выводы.** В заключение подчеркнем, что  $T_{ign}$  и  $t_{ign}$  являются не абсолютными (т.е. чисто физико-химическими), а относительными характеристиками активности пыли по отношению к процессу их воспламенения, поскольку зависят от внешнего параметра – размера реакционного сосуда. Поэтому сопоставление результатов, получаемых различными исследователями, возможно только при учете этого обстоятельства.

Показано, что характеристики воспламенения для различных горючих можно теоретически описать единым образом, исходя из законов окисления (линейного и параболического). Причем системообразующим параметром является отношение реакционной поверхности горючего к внешней поверхности теплообмена.

#### Литература:

1. ДСТУ 8829: 2019 Пожежовибухонебезпечність речовин і матеріалів. Номеклатура показників і методи їх визначення. Класифікація. Київ, 2020
2. *Eckhoff, Rolf K.* Dust explosions in Processes Industries. – Cambridge. University Press, 1997. – 643p.
3. *Б.-Ц. Линь, В.С. Ли, И.З. Чжу.* Характеристики взрыва смесей наночастиц алюминия в воздухе // Физика горения и взрыва. – 2010, – Т.46, №6, – С.73 - 77.
4. *Castellanos, D., Carreto – Vazquez, V., Mashuga, C., Trother, R., Mejia, A. and Mannan, M.* The effect of particle size polydispersity on the explosibility characteristics of aluminum dust // Powder Technology. – 2014, – V.254. – P.331 - 345.

5. *Li O., Wang K., Zheng Y., Mei and B. Lin* Explosions severity of micro-sized aluminum dust and its flame propagation properties in 20L spherical vessel // *Powder Tech.* – 2016, – V.301, – P.1299 - 1308.
6. *Dufaund O., Traore, M., Perrin, L., Chazelet S. and Thomas, D.* Experimental investigation and modeling of aluminum dusts explosions in the 20L sphere // *Journal of loss prevention the Process Industries.* – 2010, – V.23(2), – P.226 - 236.
7. *Santhanam, P., Hoffmann, V., Trunov, V., and Dreizin, E.* Characteristics of Aluminum Combustion Obtained from Constant - Volume Explosion Experiments // *Comb. Science and Technology.* – 2010, – V187(7), – P. 904-921.
8. *Liu, X. and Zhang, Q.* Influence of turbulent flow on the explosion parameters in micro- and nano- aluminum powder - air mixtures // *Journal of Hazardous Materials.* – 2015, – V.299, –P. 603-607.
9. *Опарин А.С., Буланин Ф.К., Сидоров А.Е., Полетаев Н.И., Шевчук В.Г.* Взрывные характеристики алюминиевой пыли // *Горение и плазмохимия* // – 2019, – С.86-94.
10. *D Bredly, M. Jawes, Ho – Young Park, N. Usta.* Modeling of laminar pulverized coal flame with speciated devolatilization and compressions with experiments // *Comb. and Flame.* – 2006, – V.144, –P.190 - 204.
11. *Недин В.В., Нейков О.Д., Алексеев А.Г., Кривцов В.А.* Взрывоопасность металлических порошков. – Киев: Наукова думка, 1971, – 118с.
12. *Корольченко А.Я.* Пожаровзрывоопасность веществ и материалов и средства их тушения. Справочник в 2-х томах // *Корольченко А.Я., Корольченко Д.А.: Пожнаука -2004г. 1-й том - 713 с., 2-й том - 774 с*
13. *Bartknecht W.* Dust Explosions. Course, Prevention, Protection – Springer Berlin, Heidelberg, – 1989, –270р.
14. *Ягодников Д.А.* Горение порошкообразных металлов в газодисперсных средах. – М.:Из-во МГТУ им. Н.Э Баумана, – 2018г. – 444с.
15. *Шевчук В.Г., Полищук Д.Д.* Фізичні основи пожежовибухонебезпеки. – Одеса: Астропринт, 2010, – 243 с.
16. *Бейкер У., Кокс П., Уэстайн П., Кулеш Дж., Стрелов У.* Взрывные явления. Оценки и последствия, в 2-х кн., –М.:Мир, 1986. 319с.
17. *Золотко А.Н., Вовчук Я.И., Шевчук В.Г., Полетаев Н.И.* Воспламенение и горение газозвеси // *Физика горения и взрыва,* – 2005, – Т.41, №6, – С.3-14.
18. *Киро С.А., Вовчук Я.И., Золотко А.Н., Клячко Л.А.* Воспламенение частиц зольного угля // *Физика горения и взрыва.* –1983.–Т.19, №5. – С.36-39
19. *Ежовский Г.К., Мочалова А.С., Озеров Е.С.* О возможности моделирования процессов воспламенения газодисперсных систем // *Горение конденсированных систем.* – Черноголовка:РИО ОИХФ, 1997. – С.84-87.
20. *Великанова В.Л., Золотко А.Н., Копейка К.М., Полищук Д.И.* Критические условия воспламенения взвеси частиц алюминия // *Физика аеродисперсных систем.* –1978. №17. – С.54-58.
21. *Копейка К.М., Золотко А.Н., Полищук Д.И.* Воспламенение совокупности частиц магния в воздухе // *Физика аеродисперсных систем.* –1974. №11. –С. 54-57.

22. Клячко Л.А. Воспламенение совокупности частиц при гетерогенной реакции // Теплотехника. – 1966. №8. – С.65-68.
23. Либрович В.Б., Лисицын В.И., Хайкин Б.И. Воспламенение газовой взвеси частиц металлов // ПМТФ. – 1974. №1. – С.75-83.
24. Лисицын В.И., Руманов Э.Н., Хайкин Б.И. О периоде индукции при воспламенении частиц // Физика горения и взрыва. – 1971. – Т.7, №1. – С.3-9.
25. Гуревич М.А., Озерова Г.Е., Степанов А.М. Расчет гетерогенного воспламенения совокупности частиц // Физика горения и взрыва. – 1971. – Т.7, №4. – С.518-527.
26. Полищук Д.И., Золотко А.Н., Копейка К.М. О природе индукции воспламенения взвеси частиц бора // Arch. Termodyn. i Spalania. – 1979. V.4.
27. Бойчук Л.В., Шевчук В.Г., Швець А.И. Распространение пламени в двухкомпонентных составах газовой взвесей алюминия и бора // Физика горения и взрыва. – 2002, – Т. 38, №6, – С.51-54.

**Буланин Ф.К., Німич А.В., Опарін А.С., Сидоров О.Е., Шевчук В.Г.**

**Фізичні аспекти пожежо- вибухонебезпечності горючого пилу.  
Частина 1. Займання.**

**Анотація**

*Виходячи з основних властивостей горючих систем – розподілених нелінійних нелінійними джерелами енергії і потокового зв'язку між елементами середовища – подано аналіз різних режимів реагування горючого пилу. В залежності від співвідношення характерного часу горіння (термокінетичні характеристики) та теплопередачі (масштабні характеристики) розглядаються граничні режими – самоспалахування, дифузійне горіння і автохвильове горіння. На відміну від газів, для пилу всі характеристики спалахування і горіння суттєво залежать від внутрішніх масштабів системи – розміру частинок і відстані між ними. В першій частині роботи аналізуються залежності температури самоспалахування й часу затримки спалахування від всіх фізико-хімічних характеристик пилу. Показано, що всі параметри для різних палив можливо описати єдиним способом, виходячи з законів окислення (лінійним чи параболічним), причому систематизуючим параметром  $f$  виявляється відношення реакційної поверхні твердого пального до зовнішньої поверхні теплообміну.*

*З врахуванням параметру  $f$ , що є відношенням реакційної поверхні пилу до зовнішньої поверхні теплообміну газозавису, отримані критичні умови займання у вигляді критерію, що аналогічний для займання одиночних частинок. Показано, що його можна використовувати для пилу як з лінійним, так і з параболічним законом окислення. Різні палива однаково реагують на зміну  $f$ , який не містить характеристик палива і відображає особливості пилу до накопиченню тепла. Так, температура займання є лінійною функцією від величини  $1/\ln f$ , а період індукції –  $1/f$ .*

*Температура займання і час затримки займання не є фізико-хімічними, а є відносними властивостями активності пилу по відношенню до процесу їх займання. Адже вони залежать від розміру реакційної посудини.*

**Ключові слова:** металевий пил, аерозавис металів, займання суспензій, режими реагування пилу, самозаймання суспензій.

***Bulanin F.K. , Nimich A.V., Oparin A.S., Sydorov A.E., Shevchuk V.G.***  
**Physical aspects of fire and explosion hazard of combustible dust.**  
**Part 1. Ignition.**

**SUMMARY**

*Based on the fundamental combustible systems properties - distributed nonlinear energy sources and flow connection between the environment elements - an analysis of various combustion dust modes is presented. Depending on the ratio between characteristic burning times (thermokinetic characteristics) and heat transfer (scale characteristics), limiting modes are considered as self-ignition, diffusion combustion and auto-wave combustion. Unlike gases, for dusts all the characteristics of ignition and combustion essentially depend on the internal system scales - particle sizes and distances between them. In presented part of the study, the critical ignition temperature dependences and the ignition delay time on all physicochemical dust parameters are analyzed. It is shown that these characteristics for various fuels can be described in a unified way, based on the laws of oxidation (linear and parabolic), with the systematizing parameter being the ratio of the solid fuel reaction surface to the external heat exchange surface.*

*Taking into account the parameter  $f$ , which is the ratio of the dust reaction surface to the external aerosuspension heat exchange surface of the dust, the critical ignition conditions are obtained in the form of a criterion similar to the single particles ignition. It is shown that it can be used for dust with both a linear and a parabolic oxidation law. Different fuels react in the same way to a change in  $f$ , which does not contain fuel characteristics and reflects the dust-heat accumulation capability. Thus, the ignition temperature is a linear function of  $1/\ln f$ , and the induction period is  $1/f$ .*

*The ignition temperature and ignition delay time are not physical or chemical, but are relative dust activity properties in relation to their ignition process. After all, they depend on the size of the reaction vessel.*

**Key words:** *metal dusts, air suspensions of metals, ignition of suspensions, modes of reaction of dusts, self-ignition of suspensions.*



УДК 662.61

**Черненко А.С., Шингарёв Г.Л., Иванов М.О., Калинин В.В., Конейка А.К.***Одесский национальный университет имени И.И. Мечникова**E-mail: teplophys@onu.edu.ua***Определение скорости выгорания горючих жидкостей**

*В работе рассматривается предложенный авторами экспресс-метод экспериментального определения массовой скорости выгорания жидких горючих веществ. Описываются опыты, проводимые с различными жидкостями, которыми пропитывались изделия из пористого термостойкого материала в виде сфер или плоских цилиндрических «таблеток» разных диаметров. Эти изделия помещались на цифровые весы и поджигались. Видеокамера, состыкованная с компьютером, записывала показания весов и одновременно отслеживала процесс горения, фиксируя значение текущего времени  $t$ . При обработке видеофайла строилась зависимость массы выгорающей на образце жидкости от времени  $M = f(t)$ . На этом графике выделялся линейный участок для измерения скорости убыли массы, а по ней рассчитывалась удельная массовая скорость выгорания жидкости  $\dot{m}$ . Результаты сравнивались с данными, полученными другими исследователями в опытах по различным методикам определения  $\dot{m}$ : в частности, с методами "стационарной сферы", "подвешенной капли", выгорания в трубчатой горелке, а также с плоской свободной поверхностью.*

**Ключевые слова:** пористая сфера, скорость горения, жидкость.

**Введение.** Применяемая в физике горения, теплотехнике и пожаровзрывобезопасности терминология «выгорание» соотносится с процессом горением веществ до их полного сгорания, т.е. естественного окончания горения (выгорания). Его количественными характеристиками являются величины скорости выгорания (СВ), как скорости убыли массы вещества  $dM/dt$  в ходе горения, а также удельная массовая скорость выгорания  $\dot{m}$ , определяемая отношением СВ к величине площади зоны горения  $S$ . Эти параметры необходимы для выяснения степени горючести веществ. Многочисленные эксперименты показывали, что скорость выгорания не всегда является постоянной в процессе горения [1]. Если на временной зависимости массы горящего топлива  $M = f(t)$  имеется линейный участок, то скорость выгорания рассчитывается как тангенс угла наклона на этом участке  $\Delta M/\Delta t$ . В случае, когда такой участок трудно выделить, то на основании полученной кривой  $M = f(t)$  строится временная зависимость удельной массовой скорости выгорания топлива  $\dot{m} = \xi(t)$ , на которой определяется максимум. Это наибольшее значение  $\dot{m}$  может приниматься за основное значение удельной массовой скорости выгорания горючего вещества.

В настоящее время существует ряд расчётных и экспериментальных методик определения СВ, благодаря которым создана база данных значений  $\dot{m}$  для различных твёрдых и жидких горючих.

В области пожаровзрывобезопасности для определения  $\dot{m}$  жидких топлив распространены исследования горения в цилиндрических ёмкостях разных диаметров (для  $d \approx 0.5 \div 1.5$  м в [2, 3]). Так в [4] определялись  $\dot{m}$  и время полного выгорания n-гептана, а также дизельного топлива (солярного масла) в цилинд-

рических ёмкостях глубиной 10 см при различных диаметрах от 10 до 40 см, находящихся внутри некоторого замкнутого объёма. Значения  $\dot{m}$  колебались в интервалах  $8.2 \div 12.7$  г/(м<sup>2</sup>·с) для n-гептана и  $8.3 \div 10.3$  г/(м<sup>2</sup>·с) для дизельного топлива. При таком кислородно-ограниченном режиме горения авторы использовали коэффициент расхода топлива  $\eta$ , отражающий степень расхода топлива на весь процесс горения:  $\eta = \Delta m / M$ , где  $\Delta m$  представляет собой массу топлива, израсходованного в процессе горения, а  $M$  – теоретическую массу топлива, которая может быть израсходована по количеству кислорода внутри герметизированного пространства. При диаметрах ёмкости более 15 см наблюдалось «кислородное голодание» при выгорании жидкого топлива. Коэффициент расхода n-гептана варьировался от 0.19 до 0.26, а дизельного топлива практически стабилен и составлял около 0.28.

В методике, указанной Баратовым А.Н. [5], массовую скорость  $\dot{m}$  определяют по скорости выгорания горючей жидкости в цилиндрическом сосуде (горелке) диаметром 10 мм. Начальный уровень жидкости в горелке поддерживался постоянным на уровне 2.5 мм ниже верхнего края горелки за счёт сообщающихся сосудов. Питающий сосуд помещался на весы, чьи показания записывались во времени. За скорость выгорания жидкого топлива  $\dot{m}$  принималась максимальная скорость  $\dot{m}$  за 15 минут проведения эксперимента.

В описанных выше исследованиях горение жидкости происходило с плоской поверхности. Было замечено, что чем больше площадь поверхности, тем хуже реализуется принцип равнодоступности окислителя к любой части зоны горения и, как следствие, уменьшается скорость выгорания. Такая ситуация усложняет теоретическое описание процесса горения жидкости с больших поверхностей. Исследования процесса горения жидкости на сфере в этом плане являются альтернативными «плоскому» варианту.

Известен ряд классических методов [6] изучения процесса горения капель жидкого топлива: 1) метод пористой сферы (стационарной капли), 2) падающей капли и 3) подвешенной капли. Особенностью двух последних методов является изменение размера капли в ходе горения и, соответственно, изменение (уменьшение) поверхности капли. В данном случае характеристикой процесса является константа горения  $K_{bur}$  (выражаемая в единицах м<sup>2</sup>/с). Этого недостатка лишён метод пористой сферы (стационарной капли), однако, для его реализации необходимо постоянно подводить горючую жидкость через определённый канал внутрь пористой сферы. При этом массовая скорость выгорания  $\dot{m}$  определяется массовой скоростью подачи топлива.

**Целью настоящей работы** является ознакомление с разработанным авторами экспериментальным экспресс-методом определения массовой скорости выгорания жидких горючих. А также оценка характеристик этого метода при сопоставлении полученных экспериментальных данных с подобными результатами, измеренными в опытах других исследователей.

Экспресс-метод реализуется экспериментальной установкой, описанной ниже, схема которой показана на рис. 1.

**Объектами исследования** были выбраны следующие жидкие горючие вещества: эталонные химически чистые гептан и октан; распространенные

**Таблица 1.** Параметры исследуемых жидкостей [7]

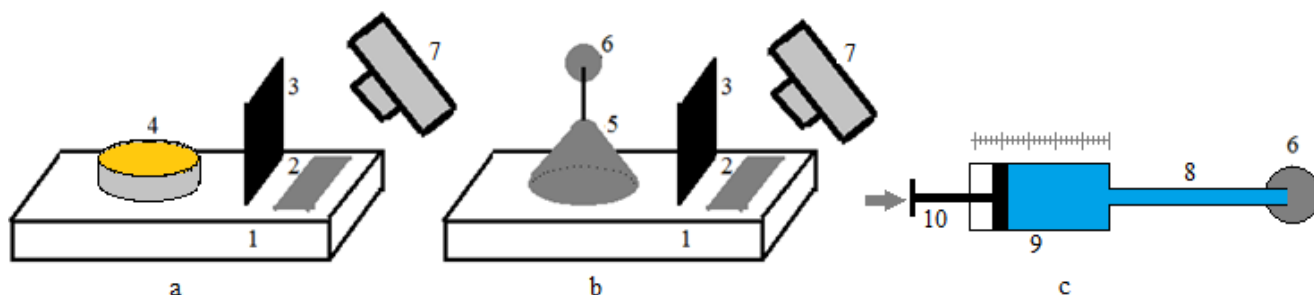
Параметры ↓ Вещества →	Гептан	Этанол	Ацетон	Октан	ДТ	ПТ	М100
Плотность $\rho$ (20 °С), кг/м <sup>3</sup>	684	789	784	703	820÷845	920	1015
Молярная масса $\mu_f$ , г/моль	100	46	58	114	110÷230		
Температура кипения $T_b$ , °С	98.4	78.3	56.3	125.5	280÷360		> 430
Удельная теплота сгорания $Q$ , МДж/кг	4.5	30.0	31.4	48.0	39.2÷42.7	45.4	40.0
Удельная теплота испарения $L$ при $T_{кип}$ , кДж/кг	316	836	513	300	230÷250		1968

жидкости этанол (96%) и технический ацетон, а также широко используемые жидкие горючие → мазут марки М100, дизельное топливо (ДТ) и пиролизное топливо (ПТ), полученное из автомобильных покрышек (см. табл. 1).

**Экспериментальная установка** схематически представлена на рис. 1 вариантами а) и б) для реализации весового метода определения скорости выгорания горючих жидкостей: а) – с плоской пористой поверхностью (цилиндрическая таблетка); б) – с пористой сферы (стационарная капля). А также вариантом с) – поршневой модификации подачи горючего в стационарную каплю.

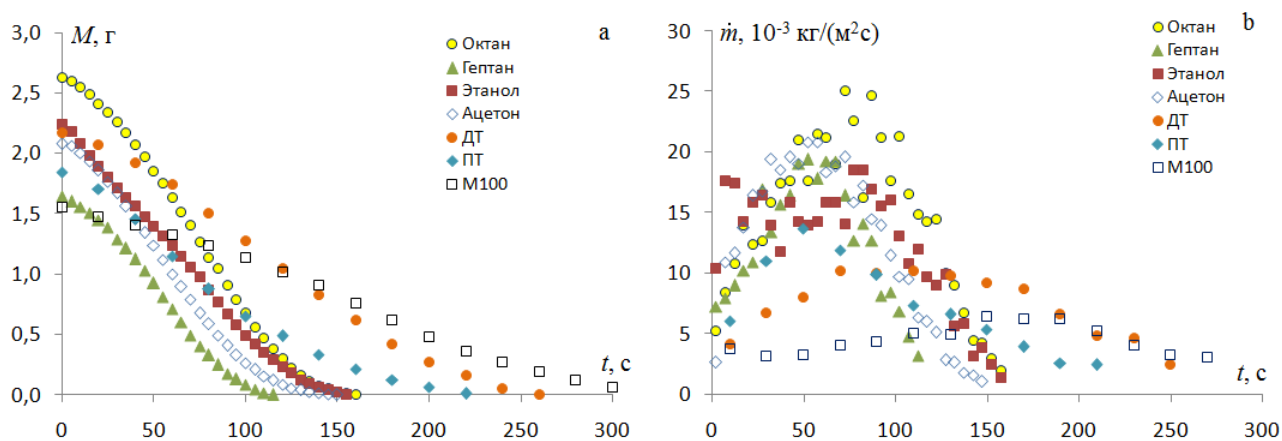
В вариантах а) и б) используются цифровые весы (1) с максимально измеряемым весом – 50 г и точностью 1 мг. Веб-камера (7) установлена так, чтобы её поле зрения охватывало дисплей весов (2) для записи текущего веса объекта и сам объект (4 или 5) с факелом (см. рис. 3 → горящие цилиндрические таблетки и пористые сферы). Для того чтобы уменьшить засветку веб-камеры факелом горящего образца используется экран (3) из нейтрального светофильтра. Вариант экспериментальной установки с) будет описан ниже.

Отличительной особенностью предложенного экспресс-метода от существующих методов определения скорости выгорания жидких горючих, является значительное снижение рутинности самого процесса измерения (сокращение времени для подготовки и проведения опыта), а также необходимость иметь



**Рис. 1.** Экспериментальные установки для определения скорости выгорания жидких горючих: вариант а) – выгорание жидкости с плоской поверхности (цилиндрическая таблетка из пористого огнеупорного порошка); вариант б) – пористая сфера; вариант с) – метод подачи горючего в стационарную сферу посредством поршня.

1 – цифровые весы, 2 – дисплей весов, 3 – световой экран, 4 – цилиндрическая ёмкость с керамическим порошком, 5 – подставка для сферы, 6 – сфера из пористого огнеупорного материала, 7 – веб-камера, 8 – игла, 9 – ёмкость с горючей жидкостью, 10 – поршень, движущийся с регулируемой постоянной скоростью.



**Рис. 2.** Временные зависимости процесса выгорания различных жидкостей на плоской пористой поверхности цилиндрической кюветы: а) массы горящей жидкости  $M = f(t)$ ; б) удельной массовой скорости выгорания  $\dot{m} = \xi(t)$ . Горючие жидкости:  $\diamond$  – ацетон,  $\blacksquare$  – этанол,  $\blacktriangle$  – гептан,  $\circ$  – октан,  $\bullet$  – ДТ (дизельное топливо),  $\blacklozenge$  – ПТ (пиролизное топливо),  $\square$  – М100 (мазут марки 100). Диаметр кюветы  $d = 38$  мм, площадь  $S = 1134$  мм<sup>2</sup>. Среда сжигания: воздух при комнатной температуре.

метрологически обеспеченное специализированное оборудование. Ведь основной элемент в предложенном методе – электронные весы, которые всегда реализуются предприятиями-изготовителями метрологически обеспеченными. Сам же процесс дальнейшей периодической проверки весов прост и может быть проведен самим пользователем при наличии эталонных стандартных грузиков (обычно входящих в комплект весов).

Измерения в самом простом варианте опытной установки (весы без системы связи с компьютером) проводились с использованием следующего алгоритма. При просмотре видеозаписи процесса выгорания на компьютере сопоставлялись показания весов с соответствующими значениями времени, отмечаемыми компьютером на видеофайле. Затем при помощи стандартной программы обработки данных строился график скорости горения жидкости  $M = f(t)$ , а из него строилась временная зависимость удельной массовой скорости выгорания  $\dot{m} = \xi(t)$  (см. рис. 2а и 2б). Анализ этих графиков по способу, описанному выше, даёт искомые величины.

Преимущество такого метода отражает не только его название – экспресс, но и возможность самостоятельно создать опытную установку без использования специального инструмента и технологического навыка экспериментатора (лаборанта). Как было показано в обзорной части статьи (см. Введение), в существующих методиках процесс выгорания организовывался так, чтобы можно было выделить на временной зависимости  $M = f(t)$  линейный участок, по которому рассчитывалась скорость выгорания  $\dot{m}$ . Для минимизации влияния переходных процессов (имеющих место в начальной и конечной стадиях горения) ранее использовалась непрерывная подача жидкости к зоне горения (к горелкам) с системой измерения и стабилизации расхода жидкости. Применение в предложенном методе огнеупорных пористых веществ для пропитки их исследуемыми горючими жидкостями и динамическим замером массы выгорающей

жидкости позволяет отказаться от таких сложностей. Покадровое отслеживание процесса горения с дискретностью 1/5 секунды даёт возможность определить линейный участок за короткое время горения, т.е. при использовании небольшой массы жидкости (несколько грамм). Практика показала, что на проведение одного замера параметра горючести жидкости (+ обработка данных) необходимо  $\sim 10\div 15$  минут.

В опытах по новой методике проводились исследования, связанные с сопоставлением процессов выгорания различных горючих жидкостей (см. табл. 1) с плоской пористой поверхности (рис. 1а и 3аb) и сферической поверхности (рис. 1b и 3c,d). В варианте 1а применялись цилиндрические кюветы разных диаметров, изготовленные из алюминиевой фольги, в которые насыпался и уплотнялся порошок, изготовленный из стандартного огнеупорного кирпича марки ША плотностью  $500 \text{ кг/м}^3$ . Куски кирпича растирались в ступе и просеивались в сите с размером ячеек 0.8 мм. Кювета (цилиндрическая «таблетка») устанавливалась на электронные весы, имеющие на своей рабочей поверхности теплоизоляционную подложку, а затем на шамотный порошок пипеткой накапывалась горючая жидкость. Например, в цилиндрическую кювету с внутренним диаметром  $d = 38$  мм и высотой бортика  $h_6 \approx 7$  мм вливалось около 2 г исследуемой жидкости. При включённом компьютере (с работающей программой обработки видео-файлов), веб-камере и весах шамотный порошок, пропитанный горючей жидкостью, поджигался газовой горелкой. После выгорания жидкости видео-файл, фиксирующий процесс горения, обрабатывался по формуле (1), представленной ниже.

Вторым этапом опытов стало определение скорости выгорания с пористых сфер разных диаметров (см. рис. 1b). Сферы изготавливались из стандартного огнеупорного кирпича марки ША (плотностью  $500 \text{ кг/м}^3$ ) методом кругового вырезания трубчатыми свёрлами (либо пробойниками для прокладок). Возможен вариант изготовления сфер из стандартного шамотного порошка методом лепки глиняных шариков, их обжига в муфельной печи и последующего ошкуривания до открытия пор.

Для установки сфер на весах была изготовлена конусная подставка из того же огнеупорного кирпича, в вершине которой находилось отверстие, ориентированное вдоль высоты конуса. В это отверстие вставляется упругая проволока, другой конец которой вставляется в отверстие в нижней части пористой сферы. Конус из огнеупора также блокирует тепло, идущее к весам при горении пористой сферы. Вся конструкция помещалась на электронные весы. Для смачивания горючей жидкостью сфера опускалась в небольшую ёмкость с этой жидкостью и выдерживалась в ней  $5\div 10$  с, чтобы горючее основательно впиталось в поры. Вся конструкция ставилась на весы, затем сфера поджигалась газовой горелкой. Процедура записи процесса видеокamerой описана выше.

**Результаты измерений.** На рис. 2а и 2b представлены временные зависимости выгорания массы различных горючих жидкости  $M = f(t)$  в цилиндрической кювете с шамотным порошком (в цилиндрической «таблетке») и рассчитанной из рис. 2а удельной массовой скорости выгорания  $\dot{m} = \xi(t)$  этих жидко-

стей. Разность между текущим показанием весов  $M_i$  и предыдущим показанием  $M_{i-1}$  есть масса сгоревшего топлива (находящегося в огнеупорном порошке) за наблюдаемый интервал времени. Как указывалось ранее, покадровое отслеживание процесса горения происходит с дискретностью в 1/5 секунды. В наших опытах показания весов снимались для построения графиков через 5 секунд при горении ацетона, этанола, гептана, октана и через 20 секунд для «медленно горящих топлив» – мазута М100, ДТ, ПТ. Удельная массовая скорость выгорания  $\dot{m}$  определялась на каждом временном участке (от  $t_{i-1}$  до  $t_i$ ) как:

$$\dot{m} = (M_{i-1} - M_i) / S(t_{i-1} - t_i), \quad (1)$$

где  $S = \pi d^2/4$  – площадь горения для плоского случая,  $S = \pi d^2$  – для сферы.

Из рис. 2а видно, что при горении цилиндрической «таблетки» имеет место такой временной интервал, где масса горючего уменьшается практически линейно, что говорит о наличии участка с квазипостоянной скоростью горения. Например, для ДТ (дизельного топлива) этот участок имеет протяжённость от 50 до 170 секунд от начала горения (рис. 2а).

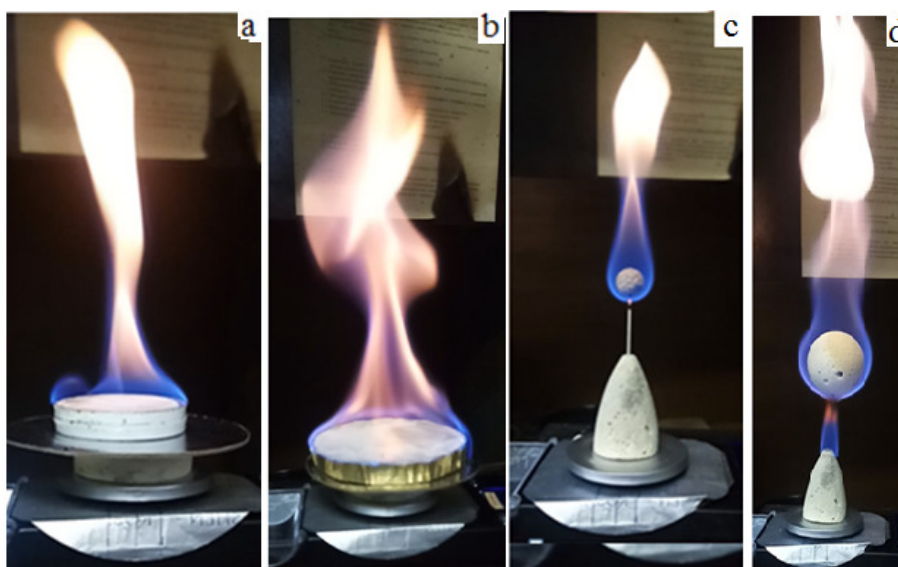
На кривых изменения удельной массовой скорости выгорания со временем  $\dot{m} = \xi(t)$  (рис. 2b) видны максимумы, соответствующие точкам перегиба на временных кривых  $M = f(t)$  (рис. 2а). За исключением октана, удельная массовая скорость выгорания  $\dot{m}$  всех исследуемых жидкостей на достаточно широком временном интервале не отличается от максимального значения на  $\approx 25\%$ . Это позволяет в качестве найденной величины  $\dot{m}$  использовать её среднее значение вблизи точки перегиба кривой  $M = f(t)$  (рис. 2а). Однако предпочтительней использовать максимальное значение  $\dot{m}_{\max}$  из рис. 2b, как более удобный вариант компьютерной обработки опытных данных. Например, из кривой  $\dot{m} = \xi(t)$  для дизельного топлива (ДТ) легко определяется  $\dot{m}_{\max} = 10^{-3}$  кг/(м<sup>2</sup>·с). Этому максимуму соответствует  $t \approx 120$  сек.

Во всех случаях наблюдается временной участок прогрева горючей жидкости до установления квазистационарного режима горения.

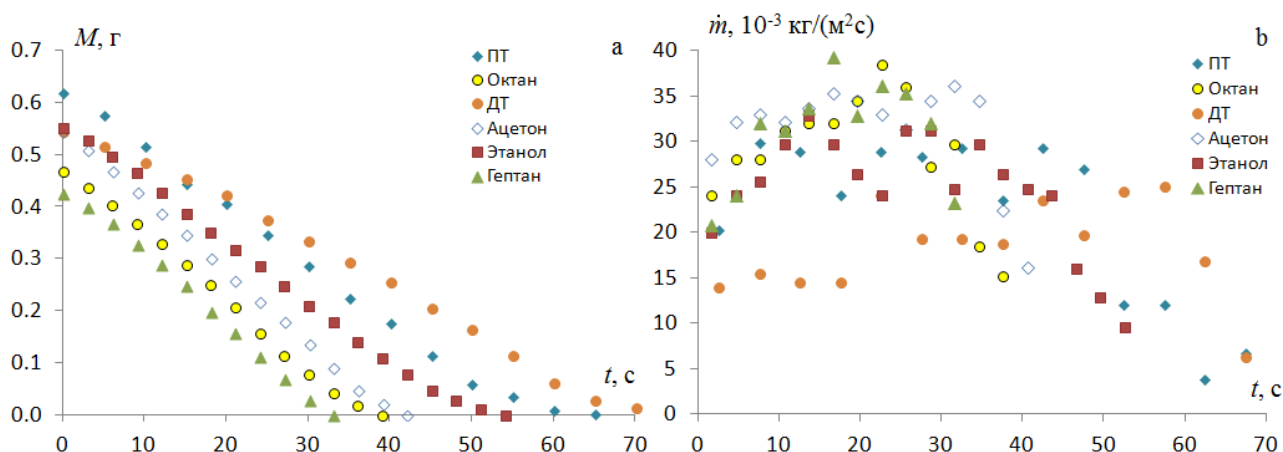
На рис. 3 представлен внешний вид горящих пористых поверхностей, смоченных горючей жидкостью: а) цилиндрических таблеток и б) сфер. В процессе горения согласно теоретическим представлениям [6, 8] на поверхности сферы температура близка к температуре кипения топлива.

На рис. 4 представлены временные зависимости массы выгорающей жидкости на смоченной пористой сфере диаметром 11.5 мм. Качественно графики имеют вид, представленный в [1], причём у всех их наблюдался участок с линейным законом уменьшения массы горячей жидкости со временем. В самом общем случае зависимость  $M = f(t)$  (рис. 4а) можно разделить на три участка. При поджоге газовой горелкой сферы, пропитанной топливом, из-за её нагрева и разнородности пламени на фронтальной и тыльной частях сферы, наблюдается нарастание скорости горения до установления квазистационарного режима. Исходя из рис. 4а, этот первый этап занимает до 5 секунд.

Второй этап – стадия квазистационарного горения. Как и при горении на плоской поверхности (рис. 2b), наблюдается возникновение максимума на временной зависимости удельной массовой скорости выгорания  $\dot{m}$  (рис. 4b). Одна-



**Рис. 3.** Внешний вид горящих пористых поверхностей, смоченных горючей жидкостью (этанолом): а, б) – цилиндрических таблеток диаметром 40 и 60 мм и с, д) – сфер диаметром 11.5 и 35 мм.



**Рис. 4.** Временные зависимости процесса выгорания различных жидкостей на пористой сфере. а): массы горящей жидкости  $M = f(t)$ . б): удельной массовой скорости выгорания  $\dot{m} = \xi(t)$ . Горючие жидкости:  $\diamond$  – ацетон,  $\blacksquare$  – этанол,  $\blacktriangle$  – гептан,  $\circ$  – октан,  $\bullet$  – ДТ (дизельное топливо),  $\blacklozenge$  – ПТ (пиролизное топливо). Диаметр сферы  $d = 11.5$  мм, площадь  $S = 415$  мм<sup>2</sup>. Среда сжигания: воздух при комнатной температуре.

ко при горении на пористой сфере временная зона максимума более широкая относительно общего времени горения.

При приближении процесса выгорания к окончанию, жидкость на сфере перестает покрывать всю её поверхность (третий этап – угасание). Кривая удельной массовой скорости выгорания  $\dot{m} = \xi(t)$  начинает приближаться к нулевому значению. Для различных жидкостей временной диапазон выгорания разный – от  $\approx 30$  до 70 секунд (см. рис. 4а).

В табл. 2 представлены результаты по удельной массовой скорости выгорания  $\dot{m}$  для линейного участка длительностью  $\tau_{\text{лин}}$ :

$$\dot{m} = \dot{M} / S, \quad \dot{M} = \Delta M_{\text{лин}} / \tau_{\text{лин}}, \quad (2)$$



**Таблица 2а.** Экспериментальные значения удельной массовой скорости выгорания  $\dot{m}$  [ $10^{-3}$  кг/(м<sup>2</sup>·с)] и константы горения  $K_{bur}$  [ $10^{-6}$  м<sup>2</sup>/с]

Метод ↓ $\dot{m}$ для следующих горючих →	Гептан	Этанол	Ацетон	Октан	ДТ	ПТ
Плоская поверхность по [5] $d = 10$ мм	89.7	37.0	59.6	78.9		
Плоские поверхности с диаметрами $d = 0.5 \div 1.5$ м	81 [8] 72 [3] 101 [1]	20 [8] 23 [3], 15 [1]	38 [8] 52 [3], 41 [1]	81 [8]	54 [8] 55 [1]	
Плоская пористая поверхность $d = 38$ мм	17.7	13.9	19.2	20.7	11.4	12.3
Плоская жидкая поверхность $d = 38$ мм	17.2	13.7	19.1	40.6	10.0	11.9
Пористая сфера $d = 11.5$ мм	35.0	28.0	33.5	33.2	21.2	29.0
"Стационарная капля" $d = 8$ мм	54.4	39.0	55.7	60.8	41.8	
Пересчёт по формуле (4) для «капли» $d = 11.5$ мм	14.4	13.9	19.8	14.5	14.4	
$K_{bur}$ для «подвешенной капли» по [10]	0.967	0.810	1.160	0.949	0.791	

**Таблица 2б.** Отношение значений удельной массовой скорости выгорания жидкостей, используемых в эксперименте  $\dot{m}_{uc}$ , а также константы горения  $K_{bur}$  к соответствующим значениям  $\dot{m}_\omega$  для этанола  $\Omega = \dot{m}_{uc} / \dot{m}_\omega$

Метод ↓ $\Omega$ для следующих горючих →	Гептан	Этанол	Ацетон	Октан	ДТ	ПТ
Плоская поверхность $d = 10$ мм по [5]	2.42	1	1.61	2.13		
Плоские поверхности с $d = 0.5 \div 1.5$ м по [8]	4.05	1	1.90	4.05	2.70	
Плоская пористая поверхность $d = 38$ мм	1.27	1	1.38	1.49	0.82	0.88
Плоская жидкая поверхность $d = 38$ мм	1.25	1	1.39	2.96	0.73	0.87
Пористая сфера $d = 11.5$ мм	1.25	1	1.20	1.19	0.76	1.04
"Стационарная капля" $d = 8$ мм	1.39	1	1.43	1.56	1.07	
Пересчёт по формуле (4) для «капли» $d = 11.5$ мм	1.04	1	1.43	1.04	1.03	
$K_{bur}$ для "подвешенной капли" по [10]	1.19	1	1.42	1.17	0.98	

Как указывалось ранее, весовые измерения фиксируются 5 раз в секунду. Поэтому при снятии их показаний видеокамерой и построении графиков  $M = f(t)$  и  $\dot{m} = \xi(t)$  с дискретностью 5 или 20 секунд наблюдаются «скачки» узловых значений величин. На графике  $M = f(t)$  они несущественны (рис. 2а и 4а), так как на прямолинейном участке для расчётов  $\dot{M}$  по (2) осуществляется сглаживание кривой. Однако, при построении графика  $\dot{m} = \xi(t)$ , исходя из расчётов по (1), происходит визуальное «усиление» разброса точек (см. рис. 2б и 4б).

Для каждой жидкости проводились по три опыта, полученные данные усреднялись. Отклонение от среднего арифметического достигало  $\Delta\dot{m} = \pm 0.5 \cdot 10^{-3}$  кг/(м<sup>2</sup>·с).



Из таблиц 2 при сопоставлении позиций «Плоская пористая поверхность» и «Плоская жидкая поверхность» видно, что наличие шамотного порошка в цилиндрической кювете практически не влияло на значения удельной массовой скорости выгорания  $\dot{m}$  в рамках погрешности измерений.

Для сравнения рассматриваемого метода нахождения  $\dot{m}$  жидких топлив при выгорании с пористых поверхностей, авторами был использован метод «стационарной капли» (см. рис. 1с) [11]. Изготовленная из металлической проволоки (плотностью 2900 кг/м<sup>3</sup>) сфера диаметром 0.8 см (площадь внешней поверхности 2.01см<sup>2</sup>), подвешивалась на медицинской игле, через которую с постоянной скоростью продавливалась горючая жидкость при помощи поршня. Скорость движения поршня подбиралась такой, при которой наблюдалось устойчивое горение жидкости на поверхности сферы без отрыва капель. Тогда удельная массовая скорость выгорания топлива определялась как:

$$\dot{m} = \rho V_s / S_0 \tau_s \quad (3)$$

Здесь  $V_s$  – объём горючего, который проталкивается поршнем за время  $\tau_s$ ,  $S_0$  – площадь внешней поверхности «стационарной сферы».

При горении свободно падающей или подвешенной капли наблюдается линейный закон изменения квадрата её диаметра со временем. Коэффициент пропорциональности называют константой горения  $K_{bur}$  [9]. Хотя размер подвешенной капли и ограничен, предположим, что её можно использовать и для более крупных капель. Поэтому пока на поверхности «пористой сферы» есть горючая жидкость можно принимать её за большую каплю. Тогда удельная массовая скорость выгорания:

$$\dot{m} = \rho K_{bur} / 4d, \quad (4)$$

где  $d$  – диаметр капли (сферы), для которой рассчитывается  $\dot{m}$ ,  $\rho$  – плотность горючей жидкости.

Анализ данных из табл. 2 позволяет утверждать, что значение удельной массовой скорости выгорания  $\dot{m}$  зависит от метода её измерения, в частности от размера и формы поверхности испарения, а также пористости материала сферы.

В [12] авторы указывают на то, что величина скорости горения жидкости непостоянная и изменяется в зависимости от начальной температуры, диаметра резервуара, уровня жидкости в резервуаре и других факторов. Согласно теории горения [6, 9] эти факторы входят в аналитическое выражение для  $\dot{m}$ :

$$\dot{m} = \frac{\lambda}{c_p d} Nu \ln \left( 1 + \frac{c_p}{L} \left( T_g + \frac{1}{Le} (T_{bur} - T_g) - T_s \right) \right), \quad (5)$$

где температуры  $T_{bur}$  – горения,  $T_g$  – окружающего воздуха,  $T_s$  – поверхности горючей жидкости,  $L$  – удельная теплота парообразования,  $c_p$  – удельная теплоёмкость паров,  $\lambda$  – коэффициент теплопроводности воздуха,  $Nu$  и  $Le$  – числа Нуссельта и Льюиса.

Этанол, у которого высокая теплота парообразования (см. табл. 1), разделяет имеющие объекты исследования на две группы (рис. 2) – с высокой удельной скоростью выгорания (гептан, ацетон, октан) и низкой (ДТ, ПТ, М100).

Представляет интерес рассмотрение полученных данных (табл. 2а) в величинах отношений  $\Omega = \dot{m}_{uc} / \dot{m}_s$  для различных горючих (табл. 2b), приведенных к

характерному горючему (этанолу). Несмотря на то, что по разным методикам получены различные значения  $\dot{m}_{ис}$  (согласуются только данные [5] и данные "стационарной капли"), наблюдается интересная особенность: величины  $\Omega$  в наших опытах оказались достаточно близкими.

Для горелок малых диаметров скорость выгорания  $\dot{m}$  сравнительно велика [12]. С увеличением диаметра горелки величина  $\dot{m}$  сначала уменьшается, а затем возрастает, пока не достигает определенного постоянного значения для данной жидкости (в резервуарах диаметром более 2 м). На скорость горения в малых горелках существенно влияют стенки корпуса горелки: пламя нагревает верхнюю кромку стенок до более высокой температуры, откуда за счёт теплопроводности тепло передаётся жидкости, что увеличивает скорость её испарения. Увеличение скорости горения с увеличением диаметра связано с переходом от ламинарного режима горения к турбулентному (сопровождается уменьшением полноты сгорания, образующая сажа увеличивает теплотери на излучение от пламени). При турбулентном горении возрастает процесс отвода паров от поверхности жидкости и скорость испарения увеличивается.

Блинов и Худяков [13] установили, что при горении жидкости в цилиндрических сосудах малых диаметров (менее 10 мм) при наблюдении ламинарного пламени (аналогия с диффузионным горением газа) остается постоянным отношение  $w d^2 / 4h$ , где  $w$  – линейная скорость выгорания жидкости в сосуде,  $d$  – диаметр сосуда,  $h$  – высота пламени. При увеличении диаметра горелки скорость ламинарного выгорания жидкости падает и при переходе к турбулентному режиму её падение прекращается. Затем она возрастает, стремясь к некоторому пределу. Уменьшение скорости горения с ростом  $d$  связано с тем, что подвод тепла от пламени за счёт теплопроводности происходит лишь на внешней части горелки и пропорционален её диаметру. Подвод тепла излучением пропорционален площади поперечного сечения горелки. Поэтому авторы предлагают зависимость типа  $\dot{m} = b + a/d$ . В тоже время указывают, что бóльшая часть тепла, отводимого по стенкам камеры, рассеивается, что снижает значение  $\dot{m}$ .

Для выяснения влияния площади поверхности горения жидкости  $S$  на значение массовой скорости горения  $\dot{M}$  и удельной массовой скорости выгорания  $\dot{m}$  были проведены их измерения для этанола при различных размерах как плоской, так и сферической поверхностей (см. табл. 3). Результаты следующие.

**Плоская поверхность.** Наблюдается уменьшение величины  $\dot{m}$  с возрастанием площади поверхности горения (испарения этанола). Согласно формуле (5) значение  $\dot{m}$  обратно пропорционально её диаметру. Для плоской поверхности испарения можно принять параметр  $\dot{m}d \approx \text{const}$ .

При обработке фотоизображений пламени было установлено [14, стр. 178], что массовая скорость горения, отнесенная к фронту пламени для одного и того же горючего вещества не зависит от величины и формы плоской поверхности испарения и является постоянной величиной. Этот факт напоминает введение нормальной скорости распространения газов при горении газовых смесей. Однако подобный способ определения  $\dot{m}$  является трудоёмким.

**Таблица 3.** Влияние площади и формы поверхности на экспериментальные значения массовой скорости горения этанола  $\dot{M}$  [ $10^{-6}$  кг/с] и удельной массовой скорости выгорания  $\dot{m}$  [ $10^{-3}$  кг/( $m^2 \cdot c$ )]. Здесь  $d$  – диаметр в мм,  $S$  – площадь поверхности в  $mm^2$ ,  $\dot{m}d$  [ $10^{-3}$  кг/( $m \cdot c$ )].

Плоская пористая поверхность				Пористая сфера			
$d, mm \rightarrow$	23.5	40	68	$d, mm \rightarrow$	11.5	21.0	35.0
$S = \pi d^2/4$	433	1256	3630	$S = \pi d^2$	415	1385	3847
$\dot{M}$	12.4	18.1	36.0	$\dot{M}$	11.3	28.6	16.6
$\dot{m}_{\text{эксп}}$	28.7	14.0	9.9	$\dot{m}_{\text{эксп}}$	27.1	20.6	16.7
$\dot{m}d$	0.67	0.57	0.68	$\dot{m}d$	0.31	0.43	0.58
$\dot{m}_{\text{расч}}$ по (6)	23.7	31.2	41.2	$\dot{m}d^{0.25}$	8.89	7.89	7.20
$\dot{m}_{\text{расч}}$ по (7)	23.2	26.5	38.7	$\dot{m}d^{0.45}$	3.64	3.64	3.68

Если в [5] Баратов А.Н. приводит результаты, полученные при стандартной методике, описанной в ГОСТе 1984 года, где исследования проводятся на горелке одного диаметра  $d = 10$  мм, то в более позднем ГОСТе 1991 года [15] диапазон используемых размеров горелок расширен от 10 до 60 мм. При увеличении размера горелки происходит переход от ламинарного режима горения через пульсирующий к турбулентному (см. рис.3б – эксперименты авторов статьи, диаметр кюветы с шамотным порошком  $d = 60$  мм). Отмечается, что в условиях ламинарного горения (при отсутствии колебаний и закручивании пламени) параметр  $\dot{m}d$  монотонно убывают или слабо меняется с увеличением диаметра горелки. Для переходного режима горения характерно возрастание значений  $\dot{m}d$ .

Режим горения и значение удельной скорости выгорания жидкости можно рассчитать по числу Галилея  $Ga = gd^3 / \nu_v^2$  и безразмерной скорости выгорания  $\bar{M}$  [15]. Так для переходного режима, который и наблюдался в эксперименте:

$$\dot{m} = \bar{M} \rho_v \nu_v / d, \nu_v = 33.5 \cdot 10^{-8} \left( \frac{T_b}{\mu_f} \right)^{1.5}, \bar{M} = ABGa^{0.16} \text{ при } 3 \cdot 10^6 < Ga < 4.8 \cdot 10^8,$$

$$A = 0.570 + 0.773s, B = \frac{0.232Q / r - c(T_b - T_g)}{L + c_e(T_b - T_g)}, s = \frac{\mu_o^2 n_o}{\mu_f^2 n_f}, r = \frac{\mu_o n_o}{\mu_f n_f}, \quad (6)$$

где  $\nu_v, \rho_v$  – кинематическая вязкость и плотность паров при температуре кипения горючей жидкости в [ $m^2/c$ ] и [ $kg/m^3$ ];  $Q$  – низшая удельная теплота парообразования в [ $kJ/kg$ ],  $L$  – удельная теплота парообразования жидкости при температуре кипения в [ $kJ/mol$ ];  $\mu_o$  и  $\mu_f$  – молярные массы кислорода и жидкости в г/моль;  $n_o$  и  $n_f$  – стехиометрические коэффициенты кислорода и жидкости в реакции горения,  $T_g$  – температура окружающей среды (293 К);  $c$  – изобарная теплоёмкость продуктов сгорания ( $c = 1$  кДж/кг·К);  $c_e$  – средняя изобарная теплоёмкость жидкости в интервале от  $T_g$  до  $T_b$ .

Для этанола с  $\rho_v = 789$  кг/м<sup>3</sup>,  $c_e = 2.5$  кДж/(кг·К) результаты расчётов по (6) представлены в табл. 3. Видно, что полученные экспериментальные и расчётные значения удельной массовой скорости выгорания  $\dot{m}_{\text{эксп}}$  и  $\dot{m}_{\text{расч}}$  зависят от диаметра горелки.

В ГОСТе [15] за скорость выгорания исследуемой жидкости предлагается принимать скорость выгорания в турбулентном режиме. Расчётный диаметр горелки 10 м. При этом значение  $\dot{m}$  можно оценить по формуле

$$\dot{m} = 0.168\dot{m}_n (d_n^{0.52}/\nu_v^{0.34}), \quad (7)$$

где  $\dot{m}_n$  – экспериментальное значение скорости выгорания в переходном режиме горения (от ламинарного к турбулентному) при диаметре горелки  $d_n$ . Результаты расчётов по (7), представленные в табл.3, показывают на согласование с расчётными значениями по (6). Стоит обратить внимание, что расчётные значения  $\dot{m}_{\text{расч}}$  сильно зависят от размера горелки и приближаются к указанному справочному значению [5] при увеличении диаметра горелки уже при 70 мм. Расчёты для турбулентного режима горения при  $d$  горелки =10 м даёт значение  $\dot{m} = 60 \cdot 10^{-3}$  кг/(м<sup>2</sup>·с).

**Сферическая поверхность.** Как видно из экспериментальных результатов горения на пористой сфере (см. табл. 3), с ростом диаметра сферы  $d$  возрастает параметр  $\dot{m}d$ , что объясняется ролью конвекции.

Согласно Сполдингу [16, стр. 165] при горении сферической частицы  $\dot{m}d \sim d^{3/4}$ . При плёночном режиме кипения жидкости в состоянии насыщения  $Nu \sim Gr^{1/4} \sim d^{3/4}$  [16, стр. 237]. Аналогично, при теплоотдаче естественной конвекции на сфере  $Nu \sim Gr^{1/4} \sim d^{3/4}$  [17, стр. 231]. Из табл. 3 следует, что экспериментальные значения  $\dot{m}d^{0.25}$  убывают с увеличением диаметра сферы. Постоянным остается комплекс  $\dot{m}d^{0.45}$ . То есть, используя (5), имеем  $\dot{m}d \sim Nu \sim d^{0.95}$ . Это можно объяснить усилением процесса теплообмена при совместном действии естественной конвекции и испарения горючей жидкости.

**Выводы.** Приводимые в справочной литературе значения удельных массовых скоростей выгорания жидких топлив  $\dot{m}$  у ряда авторов, проводивших измерения, отличаются друг от друга, причём, весьма существенно (см. табл. 2а). Это объясняется разнообразием методик, в которых имели место разные технические параметры экспериментальных стендов, режимы горения и алгоритмы обработки полученных результатов. Так, от площади зоны выгорания (и, естественно, диаметра горелки) зависит режим горения топлива – ламинарный, переходный, турбулентный. Также на результаты измерений  $\dot{m}$  оказывает влияние начальная температура жидкости, её уровень в горелке, теплопроводность материала корпуса горелки, его толщина и др.

Анализ этих факторов, табличных значений и их сопоставление с опытными данными, полученными авторами настоящей работы с использованием собственного оригинального экспресс-метода, показал, что вполне оправдано введение некоего параметра  $\Omega$ . Он отражает сопоставление измеренного значения скорости выгорания исследуемого топлива  $\dot{m}_{uc}$  с подобной величиной для эталонного горючего  $\dot{m}_э$ . В качестве такового был выбран распространённый и доступный в экспериментальной практике этанол. Сравнение величины параметра  $\Omega = \dot{m}_{uc} / \dot{m}_э$ , рассчитанного для разных горючих жидкостей (см. табл. 2б), показало не столь значительное различие  $\Omega$ , как это имеет место для  $\dot{m}$ .

Преимуществом предложенного авторами метода с пористыми поверхностями (плоскими и сферическими) для определения массовой скорости горения  $M$  (а по ней расчёта удельной массовой скорости выгорания  $\dot{m}$ ) является наличие на зависимости  $M = f(t)$  длительного временного участка с характерной линейностью убыли массы. Так, в методе пористой сферы линейный участок занимает более половины общего времени горения в отличие от выгорания с плоской поверхности, где участок составляет около 1/3 или меньше от общего времени. Поверхность испарения горючего из образца на этом прямолинейном участке остается практически постоянной. В предлагаемом методе пористой сферы, согласно рис. 3, пульсации пламени возникают вдали от сферы. Поэтому испарение жидкости происходит практически равномерно с её поверхности.

Ещё одним преимуществом предложенного экспресс-метода является возможность самостоятельно создать опытную установку на основе электронных весов с точностью 1 мг и обычной веб-камеры без использования специального инструмента и технологического навыка. Для проведения опытов требуется небольшое количество жидкости,

Метод пористых поверхностей позволяет достаточно быстро провести сравнение удельных массовых скоростей выгорания жидких топлив (в том числе смесей, эмульсий и топлив с большой вязкостью) относительно некоторой широко применяемой жидкости (например, этанола). При этом следует отметить, что сравнительно достоверным результатом является относительная величина  $\Omega$ , так как количественное значение удельной массовой скорости выгорания  $\dot{m}$  в этом методе может зависеть от размера пор огнеупорного материала, что представляет собой задачу будущих исследований.

#### Список литературы:

1. *Manzello S. L. (ed.)*, Encyclopedia of Wildfires and Wildland-Urban Interface (WUI) Fires. – Springer Nature Switzerland AG. – 2018. [https://doi.org/10.1007/978-3-319-51727-8\\_50-1](https://doi.org/10.1007/978-3-319-51727-8_50-1)
2. *Iveta Marková, Jozef Lauko, Linda Makovická Osvaldová, Vladimír Mózer, Jozef Svetlík, Mikuláš Monoši and Michal Orinčák* Fire Size of Gasoline Pool Fires // International Journal of Environmental Research and Public Health. – 2020 – 17, 411; doi:10.3390/ijerph17020411
3. *Carine Chivas, Jean-Pierre Bertrand, Stéphane Duplantier, Laurent Audouin, Laurence Rigollet*. Method to obtain large scale burning rate of liquids with lab scale tests. / 11 International Interflam Conference, Sep 2007, Londres, United Kingdom. pp.403-414. <https://hal-ineris.archives-ouvertes.fr/ineris-00976192>
4. *Jinhui Wang, Xin Cui, Ruiqing Zhang, Qimiao Xie, Shaogang Zhang, Long Shi* Study on the mass loss rate of liquid pool fire in a well-confined ship cabin // International Journal of Thermal Sciences 166 (2021) 106984 <https://doi.org/10.1016/j.ijthermalsci.2021.106984>
5. Пожаровзрывоопасность веществ и материалов и средства их тушения: справ. изд. : в 2 книгах // *Баратов А.Н., Корольченко А.Я., Кравчук Г.Н. и др.* – М., Химия, 1990. – 496 с.
6. *Вильямс Ф.А.* Теория горения. – М.: Наука, 1971. – 615 с.

7. *Варгафтик Н. Б.* Справочник по теплофизическим свойствам газов и жидкостей. – Москва: Наука, 1974. – 720 с.
8. *Rew P.J., Hilbert W.G.* Development of pool fire thermal radiation model//HSE contract research report №96 (1996)  
[https://www.hse.gov.uk/research/crr\\_pdf/1996/crr96096.pdf](https://www.hse.gov.uk/research/crr_pdf/1996/crr96096.pdf)
9. *Кнорре Г.Ф.* Теория топочных процессов. – Энергия, 1966. – 461с.
10. *Хитрин Л.И.* Основы горения углеводородных топлив. – М.: Издательство иностранной литературы, 1960. – 663 с.
11. Патент на винахід. *Селиванов С.Є., Калінчак В.В., Кулик М.І.* “Пристрій для визначення швидкості вигорання рідини”. Бюллетень № 3 від 11.02.2008.
12. *Демиров П.Г., Шандыба В.А., Щеглов П.П.* Горение и свойства горючих веществ. – М.: Химия, 1981. – 272 с.
13. *Бахман Н.Н., Беляев А.Ф.* Горение конденсированных систем. – 1967. – М. Наука. – 228 с.
14. *Хзмалян Д. М., Каган Я. А.* Теория горения и топочные устройства. – 1976. – М. Энергия. – 488 с.
15. Пожаровзрывоопасность веществ и материалов. Номенклатура показателей и методы их определения : ГОСТ 12.01.044-89. - Издание официальное. – М, 1991. - 100 с.
16. Основы теории горения: Физика / *Д.Б. Сполдинг* – М.: Книга по Требованию, 2013. – 320 с.
17. Теоретические основы теплотехники. Теплотехнический эксперимент / *под ред. В.А. Григорьев, В.М. Зорин.* – 1988. – 560 с.

**Черненко О.С., Шингарьов Г.Л., Иванов М.О., Калінчак В.В.,  
Копійка О.К.**

### **Визначення швидкості вигорання рідкого палива**

#### **АНОТАЦІЯ**

*У роботі розглядається запропонований авторами експрес-метод експериментального визначення масової швидкості вигорання рідких горючих речовин. Описуються дослідження, що проводяться з різними рідинами, якими просочувалися вироби з термостійкого пористого матеріалу у вигляді сфер або плоских циліндричних «таблеток» різних діаметрів. Ці вироби поміщалися на цифрові ваги та підпалювалися. Відеокамера, зістикована з комп'ютером, записувала показання ваги і одночасно відстежувала процес горіння, фіксуючи значення поточного часу  $t$ . При обробці відеофайлу будувалася залежність маси рідини, що вигоряє на зразку від часу  $M = f(t)$ . На цьому графіці виділялася лінійна ділянка для вимірювання швидкості зменшення маси, а за нею розраховувалася питома масова швидкість вигорання рідини  $\dot{m}$ . Результати порівнювалися з даними, отриманими іншими дослідниками у дослідженнях за різними методиками визначення: зокрема, з методами "стаціонарної сфери", "підвішеної краплі", вигорання в трубчастому пальнику, а також з плоскою вільною поверхнею.*

**Ключові слова:** пориста сфера, швидкість горіння, рідина

**Chernenko A.S., Shyngarov G.L., Ivanov M.A., Kalinchak V.V.,  
Kopiyka A.K.**

### **Measuring the burnout rate of flammable liquids**

#### SUMMARY

*The article discusses the express method proposed by the authors for experimental measurement of the mass burnout rate of liquid combustible substances. Describes the experiments carried out with various liquids, which impregnated products made of porous heat-resistant material in the form of spheres or flat cylindrical "tablets" of different diameters. These products were placed on digital scales and set on fire. A video camera connected to a computer recorded the readings of the scales and simultaneously monitored the combustion process, fixing the value of the current time  $t$ . When processing the video file, the dependence of the mass of the liquid burning on the sample on time  $M = f(t)$  was plotted. On this graph, a linear section was allocated to measure the mass loss rate, and the specific mass burnout rate of the liquid  $\dot{m}$  was calculated from it. The results were compared with data obtained by other researchers in experiments using various methods for determining  $\dot{m}$ : in particular, with the methods of "stationary sphere", "suspended drop", burnout in a tubular burner, and also from a flat free surface.*

**Key words:** porous sphere, burning rate, liquid.

---

---

## ЕЛЕКТРОФІЗИКА

---

---

UDC 621.791; 533.9

**Vishnyakov V.I.**<sup>1,2</sup>, **Darakov D.S.**<sup>2</sup>, **Ennan A.A.**<sup>1</sup>, **Kiro S.A.**<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Physical-Chemical Institute for Environment and Human Protection, 3 Preobrazhenska st., Odessa UA-65082, Ukraine

<sup>2</sup> Odesa I. I. Mechnikov National University, 2 Dvoryanska st., Odessa UA-65082, Ukraine

### Fume emissions by electric arc during gas metal arc welding

*The influence of welding arc regime on the welding fumes formation is studied by numerical modeling via description of separate processes inside the space charge regions near electrodes in the welding arc with consumable electrode. The modeling comprises the calculation of temperature profiles for electrons and heavy component, calculation of space distribution of gas components' number densities, of gas particles' mean free pathes, of electric potential and field, calculation of the heat transfer from electrode wire (anode) to molten pool (cathode). The formation of high temperature metal vapor from molten pool to environment as a function of arc current is demonstrated. The nucleation in the plasma of welding fumes is considered with taken into account ionization of vapor atoms via their interaction with nucleus surface. The growth of nucleus droplets via vapor condensation and coalescence is calculated. The coagulation of solid primary particles for various values of welding current is calculated and inhalable particle size distribution is demonstrated.*

**Keywords:** Welding arc, Plasma, Metal vapor, Condensation, Coagulation

**1. Introduction.** The arc welding is based on the electric discharge in gas with high amperage, which is called an electric arc. Electric arc causes ionization of the gas atoms and forms the plasma with temperature about 10000-20000 K, which allows to use the electric arc for melting and welding of metals.

The arc column is surrounded by shielding gas, which protects the molten metal in droplets and weld pool from oxidation. The shielding gas is evaporated from electrode covering in shield metal arc welding (SMAW) or is injected into welding workspace in gas metal arc welding (GMAW) and gas tungsten arc welding (GTAW), which are different by type of electrodes. The consumable or non-consumable electrodes can be used in arc welding with shielding gas. In the first case (GMAW), there is a melting of welding wire and transfer of metal droplets to weld pool, where the weld joint is formed. In the second case (GTAW), the electrode is used only for arc providing, and the welding wire is entered directly into the weld pool.

Arc welding create the serious ecology dangers, because it is the source of welding fumes, which are formed via metal vapors condensation, and has toxically hazard for human and environment. The study of these dangers and their minimization are the important problem, as the arc welding is used very widely.

The experimental studies of electric arc in the welding process are complicated because arc column is not stable, but continuously moves on the welded surface. The optical or probe techniques are inapplicable in these conditions. Only high-speed



photography in the visible and infrared ranges allows to record the droplets transfer and temperature distribution in arc.

Therefore, search of the welding arc authentic computer model is the important problem. Many authors calculate the arc plasma parameters via numerical solving of the classical equations system [1-8]. It is difficult to understand at such approach, how this or that process influence the arc parameters and welding fume properties.

The simplified sequential modeling of separate processes in boundary layers of plasma near anode and cathode is proposed in the present paper. Thus, modeling comes down to the solution of separate tasks, such as space distribution of temperature or particle number densities, in the anode and cathode regions. These tasks are united in the common problem, as processes influence at each other, which is solved by approximation method. The purpose of modeling is determination of vapor formation rate, which is flowed out from molten pool to environment, because this metal vapor is the source of welding fumes.

The temperature of welding wire tip is about of boiling temperature, when arc welding with consumable electrode is used. Therefore, metal vapor forms the layer near electrode tip surface with high number of the iron atoms [9], which provide the electron and ion number densities via thermal ionization. These free charge carriers provide the space charge regions near anode and cathode, which determine the electric current through arc. The space charge region is the main research object in the presented modeling.

The high-temperature metal vapor from arc mixes with the shielding gas and cools. At some temperature the vapor supersaturation reaches critical value, which provides the nucleation beginning. The heterogeneous ion-induced nucleation occurs, because vapor-gas mixture is ionized. The presented consideration of nucleation is took into account the exchange of charges and energy between ionized environment and nuclei. The droplets of nuclei grow via vapor condensation and coalescence up to solidification. Then coagulation of solid primary particles occurs. These processes are considered in the present paper for various values of welding current.

The consideration is focused on conditions of our experiments [10, 11]: reverse polarity, when electrode wire is positive (anode) and the molten pool is negative (cathode); welding wire with 0.8 mm diameter; arc voltage of 18 to 30 V; arc current of 50 to 150 A; wire feed speed of 4 to 12 cm/s; shielding gas flow rate of 6 to 12 lpm. The plasma outside near-electrode layer is considered in the local thermodynamic equilibrium (LTE) with temperature  $T_{pl} = 15000$  K, for definiteness [6].

## 2. Modeling of welding arc.

**2.1. Temperature space distribution.** The traditional description of arc plasma adjacent to anode surface is based on division of the near-anode layer into several zone [8, 12], such as sheath, presheath and arc column. The sheath zone is a space charge layer, where the plasma neutrality is disturbed and the potential drop between plasma and anode is formed.

The mean free path of iron atoms near consumable electrode (which is anode, when reverse polarity is used) with temperature  $T_w \sim 3000$ K is described by the following expression [8]:

$$\lambda_a = \frac{1}{n_{aw}Q_a} \sim 1\mu m, \quad (1)$$

where  $Q_a = 4\pi r_a^2$  is the atom collision cross section;  $r_a$  is the atom radius;  $n_{aw} = p_{sat} / k_B T_w$  is the atom number density near electrode tip surface;  $k_B$  is the Boltzmann constant;  $p_{sat}$  is the saturated vapor pressure over electrode surface,  $\log_{10}(p_{sat}) = A - B / T_w$ ,  $A$  and  $B$  is the Antoine constants for iron vapor.

The Eq. (1) is defined the Knudsen layer with collisionless plasma near anode tip surface. In the Langmuir sheath model [13] is noted that description of heat transfer from the plasma to the electrode using plasma thermal conductivities cannot be used in collisionless layer. Instead, heat transfer from the plasma to the electrode is determined by the charged particle fluxes through the layer.

The presheath zone is the region of non-isothermal quasineutral plasma, where the electrons and ions are generated via thermal ionization [12]. This consideration assumes that Debye screening length  $r_D$  is essentially smaller than the mean free path Eq. (1). However, the metal vapor from consumable anode influences the physical properties of arc plasma and, consequently, the processes of mass, energy and charge transfer [7, 14].

In this case, as it demonstrated below (Fig. 3), screening length near anode also  $r_D \sim 1\mu m$ . Therefore, near-anode layer cannot be divided into sheath and presheath in this case, and for atoms, which are evaporated from electrode, Fourier's law with Newton's law of cooling can be used and allow defining the temperature gradient near electrode surface [15]:

$$\frac{dT}{dz} = \frac{h_c}{k} (T_{pl} - T), \quad (2)$$

where  $h_c$  is the heat transfer coefficient,  $k$  is the thermal conductivity,  $z$  is the coordinate directed from welding wire to molten pool, and radiation loss is neglected.

The heat transfer coefficient for wire electrode  $h_c \sim 3\text{kWm}^{-2}\text{K}^{-1}$  [16], and thermal conductivity is

$$k(T) = \frac{1}{3} \rho c_p \lambda_a v_{Ta} = \frac{m_a c_p v_{Ta}(T)}{3Q_a}, \quad (3)$$

where  $\rho = n_a m_a$  is the mass density;  $m_a$  is the iron atom mass;  $c_p = 5R/2\mu$  is the isobaric heat capacity;  $\mu$  is the iron molecular weight;  $v_{Ta}(T) = \sqrt{8k_B T / \pi m_a}$  is the atom thermal velocity,  $R$  is the ideal gas constant.

Thus, it is possible to defined the characteristic length for Eq. (2) as

$$l = \frac{k}{h_c} = l_{pl} \sqrt{\frac{T_{pl}}{T}}.$$

where  $l_{pl} = m_a c_p v_{Ta}(T_{pl}) / 3Q_a h_c$  (in the system under consideration  $l_{pl} \cong 15\mu m$ ). Accordingly, Eq. (2) can be presented in the following form

$$\frac{dT}{dz} = \frac{T_{pl} - T}{l_{pl}} \sqrt{\frac{T_{pl}}{T}}. \quad (4)$$

This equation has cumbersome solution that, however, can be approximated by function

$$T_h(z) = \left( T_{pl}^{1.8} - (T_{pl}^{1.8} - T_w^{1.8}) \exp\left(-\frac{z}{l_{pl}}\right) \right)^{\frac{1}{1.8}}, \quad (5)$$

which is presented in Fig. 1 together with solution of Eq. (4). The electrode tip temperature is  $T_w = 3000$  K; the temperature in arc region is  $T_{pl} = 15000$  K. The definition  $T_h$  is used for heavy component (ions and atoms).

**2.2. Space distributions of gas particles.** The vapor mass flow from consumable electrode wire is  $J_{0Fe} = A_w j_{0Fe}$ , where

$$j_{0Fe} = p_{sat} \sqrt{\frac{\mu}{2\pi RT_w}}, \quad (6)$$

is the iron vapour mass flux from electrode in the Hertz-Knudsen-Langmuir approximation [17] and  $A_w$  is the tip surface area.

This flow is mixed with shielding gas mass flow  $J_{sg}$ :  $J_{mix} = J_{0Fe} + J_{sg}$ . The mixture flow divergence along coordinate  $z$  in the linear approach is

$$\frac{dJ_{mix}}{dz} = \frac{J_{mix}}{z_0}, \quad (7)$$

where  $z_0$  is the mixing length, which is defined as  $z_0 = kd_w$ ;  $d_w$  is the welding wire diameter;  $k = 0.4$  is the Karman-Prandtl constant [18].

From Eq. (7) follows  $J_{mix} = J_{0Fe} \exp(z/z_0)$  and  $J_{sg} = J_{0Fe} (\exp(z/z_0) - 1)$ .

The conservation of iron mass requires  $g_{Fe} J_{mix} = J_{0Fe}$ , where  $g$  is the component mass fraction. Hence,

$$g_{Fe}(z) = \exp(-z/z_0), \quad g_{sg}(z) = 1 - \exp(-z/z_0) \quad (8)$$

The analysis of the experimental data [19] demonstrates that distribution of ratio  $g_{Fe}/g_{sg}$  along coordinate  $z$  is described well by Eq. (8), which allows to calculate the available for ionization atom number density

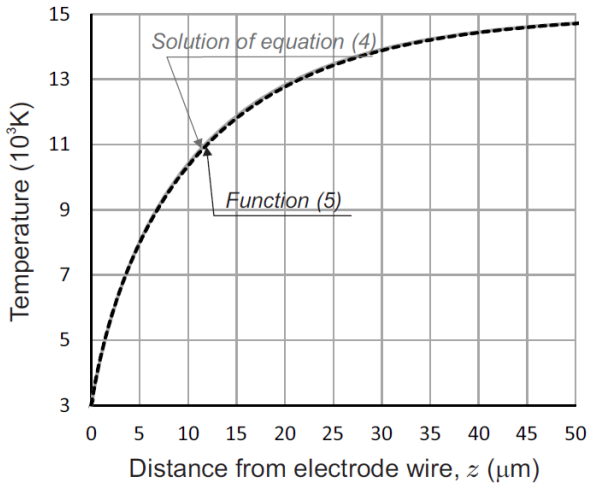
$$n_{Aj}(z) = \frac{g_j(z) p_{atm}}{k_B T_h(z)}, \quad (9)$$

where  $p_{atm}$  is the atmospheric pressure.

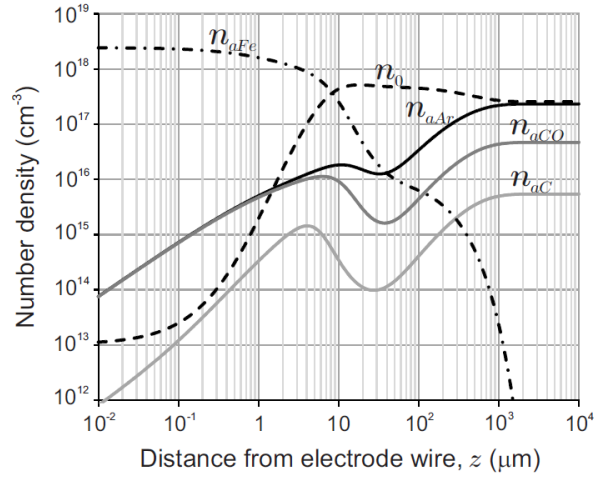
The atom ionization in the arc column occurs via electron-atom collisions and via photoionization by UV radiation. However, photoionization performs weak effect on the ionization balance [20], which, therefore, can be determined by Saha equation [21]

$$\frac{n_e n_i}{n_a} = \frac{\sum_i v_e(T) \exp\left(-\frac{E_{ion}}{k_B T}\right)}{\sum_a} \equiv K_S(T), \quad (10)$$

where  $n_e$ ,  $n_i$  and  $n_a$  are the average number densities of electrons, ions and atoms, respectively;  $n_a = n_A - n_i$ ;  $\sum_i$  and  $\sum_a$  are the ion and atom statistical weights;  $v_e(T) =$



**Fig. 1:** Heavy component temperature space distribution in electrode layer: grey solid curve is the solution of Eq. (4); black dashed curve is the function Eq. (5).



**Fig. 2:** Space distributions of unperturbed number density  $n_0$ , atom number density for iron  $n_{aFe}$  for two kinds of shielding gas: pure argon ( $n_{aAr}$ ) and pure carbon dioxide ( $n_{aC}$  and  $n_{aCO}$ ).

$2(m_e k_B T / 2\pi\hbar^2)^{3/2}$  is the effective density of the electron states;  $E_{ion}$  is the atom ionization energy;  $\hbar$  is the Plank constant;  $K_S$  is the Saha constant.

In the unperturbed plasma the neutrality condition  $n_e = n_i = n_0$  is valid, where  $n_0$  is the unperturbed number density, which value follows from Saha equation for each component:

$$n_{0j}(z) = \frac{K_{Sj}(T_h(z))}{2} \left( \sqrt{1 + 4 \frac{n_{Aj}(z)}{K_{Sj}(T_h(z))}} - 1 \right), \quad n_0(z) = \sum_j n_{0j},$$

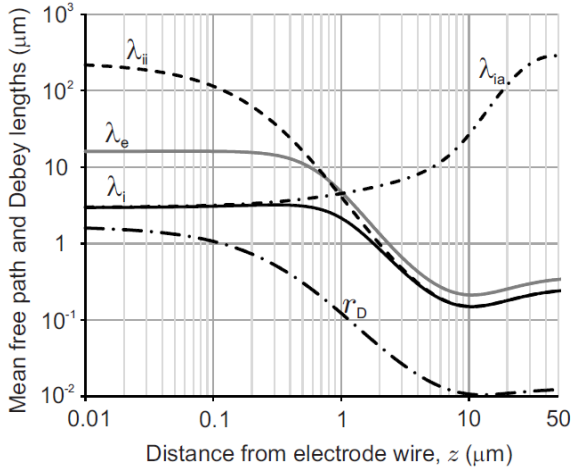
and atom number density for each component is

$$n_{aj}(z) = n_{Aj}(z) - n_{0j}(z). \tag{11}$$

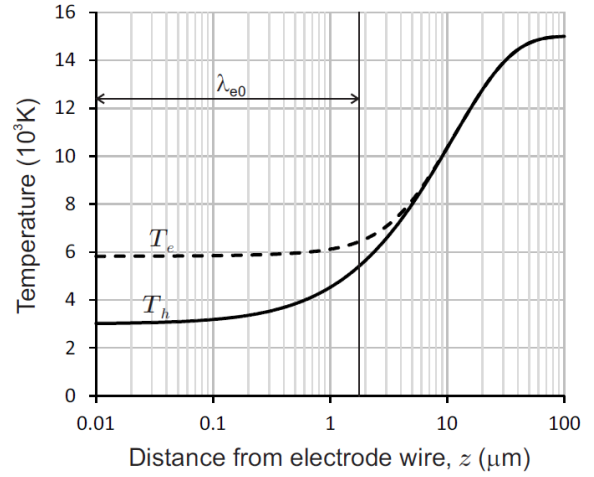
The space distribution of the unperturbed number density  $n_0(z)$  is presented in Fig. 2. Distributions of the iron atoms' number density and the number density of shielding gas atoms are also presented for two types of shielding gas: argon and carbon dioxide. The carbon dioxide is dissociated in the arc plasma to CO, O and C; however, CO<sub>2</sub>, CO and O have ionization potential about 14 eV. Carbon ionization potential is 11.3 eV. Therefore CO<sub>2</sub>, CO and O atoms are combined in  $n_{aCO}$ . The temperature dependency of carbon dioxide decomposition  $g_{j0}(T)$  from [22] was used. Almost all iron atoms are ionized at the distance from anode more than 1 mm, because they have lowermost ionization potential (7.9 eV) in this system.

**2.3. Mean free paths of gas particles.** Mean free path of the particle is defined by its thermal velocity  $v_T = \sqrt{8k_B T / \pi m}$  and collision frequency with target particles  $f$ :  $\lambda = v_T / f$  [23].

The collision frequency is



**Fig. 3:** Space distributions of the mean free path for ion-ion collisions  $\lambda_{ii}$ , ion-atom collisions  $\lambda_{ia}$ , ion total  $\lambda_i$ , electron total  $\lambda_e$  and Debye screening length  $r_D$ .



**Fig. 4:** Temperature space distribution in electrode layer: dashed curve is the electron temperature; solid curve is the temperature of heavy component.

$$f_{1,2} = n_2 Q_{1,2} \sqrt{v_{T_1}^2 + v_{T_2}^2} \quad (12)$$

where  $n_2$  is the target particle number density;  $Q_{1,2}$  is the particle collision cross section.

The collision cross section of the neutral particles is determined by their radiuses, for example, the atom-atom collision is described by cross section  $Q_{aa} = \pi(r_a + r_a)^2 = 4\pi r_a^2$ . The collision cross section of the charged particles is determined by impact parameter  $b_0 = e^2/3k_B T_e$  (for single charge) [24], for example, the electron-ion collision is described by cross section  $Q_{ei} = \pi b_0^2 \ln \Lambda$ , where  $\ln \Lambda = \ln(r_D / b_0)$  is the Coulomb logarithm,  $r_D = \sqrt{k_B T_e / 8\pi e^2 n_0}$  is the Debye screening length, where  $T_e$  is the electron temperature [3, 4].

Because the temperature varies along  $z$  in the boundary layer, the collision frequency also is changed, and those or other kinds of collision can prevail in the different layer areas. Therefore, resulting collision frequency is defined as sum of individual frequencies:  $f_e = f_{ei} + f_{ea}$  for electrons and  $f_i = f_{ii} + f_{ia}$  for ions (scattering on electrons is neglected because of a little momentum transfer).

Thus, the mean free paths for electrons and ions are

$$\lambda_e = \frac{1}{n_0 Q_{ei} + n_a Q_{ea}}, \quad \lambda_i = \frac{1}{\sqrt{2}(n_0 Q_{ii} + n_a Q_{ia})}. \quad (13)$$

The space distributions of electron and ion mean free paths in the boundary layer are presented in Fig. 3 together with Debye screening length. In addition, the mean free paths for ion-ion and ion-atom collisions are presented in this figure, from which clear that ion-atom collisions dominate at electrode surface. However, the situation becomes reverse outside the Knudsen layer, where  $\lambda_{ia} \gg \lambda_{ii}$  and, therefore, ion thermalization occurs, i.e. ions acquire common velocity.

The particular interest represents the distance from which electron or ion reaches the electrode surface ( $\lambda(z) = z$ ): for electron this distance is  $\lambda_{e0} \cong 1.7\mu\text{m}$  and for ion  $\lambda_{i0} \cong 1.4\mu\text{m}$  in the system under consideration.

It should be taken into account that electron mean free path is greater than ion and atom ones. Therefore, cooling of electrons in the boundary layer must lag from the temperature of heavy components. The electron temperature can be calculated via consideration of energy transfer in collisions [25]:

$$\frac{dT_e}{d\xi} = \frac{T_h - T_e}{\lambda_e}, \quad (14)$$

where  $\xi = z_b - z$  is the coordinate which is digitized from the sheath boundary  $z_b$ , where  $\xi = 0$  and  $T_e = T_h$ ;  $\lambda_e = \lambda_e(\xi)$  and  $T_h(\xi)$  is described by Eq. (5).

The result of numerical solving of Eq. (14) for  $z_b = 50 \mu\text{m}$  is presented in Fig. 4. This solution is approximated well by following function:

$$T_e(z) = T_h(z) + (T_{pl} - T_w) \exp\left(-\frac{z}{\lambda_{e0}} + 0.92 \ln \frac{T_w}{T_{pl}}\right), \quad (15)$$

from which follows that electron temperature at the anode surface is  $T_{ew} \sim 5800 \text{ K}$ . For molten pool equations (4) and (14) should be solved with temperature  $T_m = 2000 \text{ K}$ . Then electron temperature at the cathode surface is  $T_{em} \sim 5000 \text{ K}$ .

The Coulomb logarithm, which is necessary for calculation of electron and ion mean free paths, contains the Debye screening length, which depends on the electron temperature. Meantime, the parameter  $\lambda_{e0}$  is necessary for calculation the electron temperature by equation (15). This problem was solved by approximation method, where  $\lambda_{e0}$  was chosen as a parameter for minimization of difference between input and output values. Thus, the dependencies (5) and (15) were taking into account for calculation of particle mean free paths  $\lambda(z)$  and Debye screening length  $r_D(z)$ , which are presented in Fig. 3.

**2.4. Equilibrium electric potential.** The welding arc is the nonequilibrium system with high value of current. However, it can be considered as a hypothetical equilibrium system without current, where current causes the deviation from equilibrium values.

The electric potential space distribution between two flat electrodes in the equilibrium plasma as solution of Poisson equation is presented in Jacobi elliptic functions [26]. If the distance between electrodes  $L > 8r_D$ , the potential space distribution with respect to the bulk plasma potential can be described in the following form:

$$\Phi(x) = \ln \left[ \left( \tanh \frac{x - x_w^{\text{inf}}}{2} \right)^{\frac{2\Phi_w^s}{|\Phi_w^s|}} \left( \tanh \frac{x_m^{\text{inf}} - x}{2} \right)^{\frac{2\Phi_m^s}{|\Phi_m^s|}} \right], \quad (16)$$

where  $\Phi = e\phi/k_B T$  is the dimensionless relative potential;  $x = z/r_D$  is the dimensionless coordinate;  $\Phi_w^s$  is the dimensionless relative potential of welding wire with coordinate  $z = 0$ ;  $\Phi_m^s$  is the dimensionless relative potential of molten pool with coordinate  $z$

$= L$ ;  $x^{\text{inf}}$  is a value of the coordinate which approaching the potential asymptotically tends to infinity:  $x_w^{\text{inf}} = \ln \left| \tanh \left( \Phi_w^s / 4 \right) \right|$ ,  $x_m^{\text{inf}} = L / r_D - \ln \left| \tanh \left( \Phi_m^s / 4 \right) \right|$ .

Boundary relative potential distributions can be obtained from Eq. (16) in a semi-infinite approach for wire electrode

$$\tanh \left( \frac{\Phi_w(z)}{4} \right) = \tanh \frac{\Phi_w^s}{4} \exp \left( -\frac{z}{r_D(z)} \right), \quad (17)$$

and for molten pool

$$\tanh \left( \frac{\Phi_m(z)}{4} \right) = \tanh \frac{\Phi_m^s}{4} \exp \left( \frac{z-L}{r_D(z)} \right). \quad (18)$$

The resulting total potential is the sum  $\varphi = \phi + \varphi_{pl}$ , where the bulk plasma potential  $\varphi_{pl}$  characterizes the size of operation that is necessary for the plasma to gain some volumetric charge [27]. The bulk plasma potential  $\varphi_{pl}$  for the plasma layer is determined by both boundary conditions [26],

$$\varphi_{pl} = -2 \frac{k_B T_{pl}}{e} \tanh \left( \frac{\Phi_w^s + \Phi_m^s}{4} \right). \quad (19)$$

The equilibrium relative potential of electrode (without current) is determined via balance of the electron and ion fluxes on the electrode surface, and in the collisionless plasma it is represented as the floating potential of Langmuir probe with taken into account the thermionic emission from electrode, which is described by Richardson's equation

$$j_{eT}^w = \frac{4\pi m_e (k_B T_w)^2}{(2\pi\hbar)^3} \exp \left( -\frac{W_{eff}}{k_B T_w} \right), \quad (20)$$

where  $W_{eff} = W - e\sqrt{eE_w}$  is the electrode work function  $W$  with Schottky correction;  $E_w$  is the surface field strength [26]:

$$E_w = 2 \frac{k_B T_{ew}}{er_D} \sinh \frac{V_w}{2k_B T_{ew}};$$

$V_w = k_B T_{ew} \Phi_w^s$  is the potential barrier in the plasma near electrode wire in the arc current absence. The Schottky correction describes the decrease in electron work function  $W$  as a result of the image force action [28] and only for negative potential barrier is applicable.

The electron adsorption flux through the Knudsen layer [29]

$$j_e^w = \frac{1}{4} n_0^w v_{eT}^w \exp \frac{V_w}{k_B T_e^w}, \quad (21)$$

and the ion flux to electrode through the potential barrier

$$j_i^w = \frac{n_0^w}{4} \times \begin{cases} v_{iT}^w \exp \left( -\frac{V_w}{k_B T_h^w} \right), & V_w > 0 \\ v_B^w, & V_w < 0 \end{cases}, \quad (22)$$

where  $v_{eT}^w = \sqrt{8k_B T_e^w / \pi m_e}$  is the electron thermal velocity;  $v_{iT}^w = \sqrt{8k_B T_h^w / \pi m_i}$  is the ion thermal velocity;  $v_B^w = \sqrt{k_B (T_h^w + T_e^w) / m_i}$  is the Bohm velocity [30] and  $n_{w0} = n_0(\lambda_{i0})$  is the unperturbed number density outside the collisionless Knudsen layer [2], at the distance  $\lambda_{i0}$  from electrode (see Fig.4);  $T_e^w = T_e(\lambda_{e0}) \sim 6400\text{K}$  and  $T_h^w = T_h(\lambda_{i0}) \sim 5000\text{K}$ . The ion flux from electrode, which is caused by evaporation ( $j_{0Fe} / m_i$ )  $\exp[(W - E_{ion}) / k_B T_w]$ , can be neglected because it much less than others.

Hence, the equilibrium potential barrier in the plasma near electrode without current

$$\Phi_w^s = \ln \left[ \frac{v_B^w}{v_{eT}^w} + \frac{v_e(T_w)}{n_0^w} \sqrt{\frac{T_w}{T_e^w}} \exp\left(-\frac{W_{eff}}{k_B T_w}\right) \right]. \quad (23)$$

The equilibrium potential barrier near molten pool is determined by following equation

$$\Phi_m^s = \ln \left[ \frac{v_B^m}{v_{eT}^m} + \frac{v_e(T_m)}{n_0^m} \sqrt{\frac{T_m}{T_e^m}} \exp\left(-\frac{W_{eff}}{k_B T_m}\right) \right], \quad (24)$$

where  $v_{eT}^m$  is the electron thermal velocity;  $v_{iT}^m$  is the ion thermal velocity;  $v_B^m$  is the Bohm velocity and  $n_0^m$  is the unperturbed number density at the molten pool.

In the system under consideration the equilibrium relative potentials are:  $\Phi_w^s = -4.6$  ( $\varphi_w^s = -2.3\text{V}$ ) and  $\Phi_m^s = -5.7$  ( $\varphi_m^s = -2.5\text{V}$ ). The bulk plasma potential is  $\varphi_{pl} = 2.6\text{V}$ .

The total potential space distribution  $\varphi(z) = \phi(z) + \varphi_{pl}$  is presented in Fig. 5 together with field distribution, which strength is determined by following equation [26]

$$E(z) = 2 \frac{k_B T_e(z)}{er_D(z)} \sinh \frac{e\varphi(z)}{2k_B T_e(z)}. \quad (25)$$

Presented in figure 5 potential and field distributions are calculated for the plasma without arc current and correspond to modeling of authors [1] for low current and electrode temperatures of 3000 K and 4000 K. The electrode potential barrier decreases with increasing  $T_w$ .

**2.5. Electric current across arc.** The total arc voltage  $U_c$  can be presented as sum of voltage drops at electrode wire  $\delta U_w$ , at arc column  $\delta U_{arc}$  and at molten pool  $\delta U_m$ :

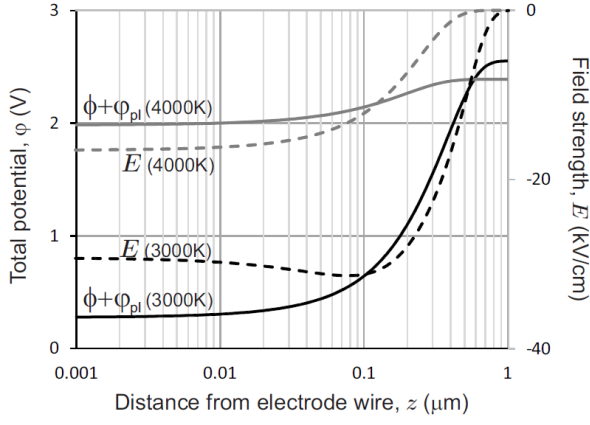
$$U_c = \delta U_w + \delta U_{arc} + \delta U_m.$$

In addition, the current  $I_c$  through system allows defining all voltage drops. In present consideration, when electrode wire is anode,  $U_c$  and  $I_c$  are positive, when current directed from electrode wire to molten pool.

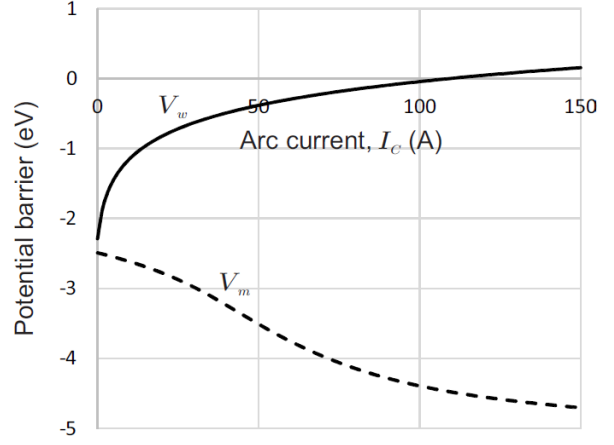
Ohm's Law determines the current across arc column

$$I_c = A_{arc} \sigma_{arc} E_{arc}, \quad (26)$$





**Fig 5:** Space distribution of the total potential  $\phi$  (solid) and field  $E$  (dashed) in equilibrium boundary layer for electrode temperature 3000 K (black) and 4000 K (grey).



**Fig 6:** Dependencies of potential barrier height on the arc current for electrode wire (solid) and molten pool (dashed)..

where  $A_{arc} = \pi d_{arc}^2 / 4$ ,  $d_{arc}$  is the average arc diameter;  $\sigma_{arc}$  is the average electrical conductivity in LTE arc region,

$$\sigma_{arc} = \frac{e^2}{m_e (Q_{ei} + Q_{ea}) v_{Te}} + \frac{e^2}{m_i (Q_{ii} + Q_{ia}) v_{Ti}}, \quad (27)$$

$v_{Te(i)} = \sqrt{8k_B T_{pl} / \pi m_{e(i)}}$  is the thermal velocity in arc region;  $E_{arc}$  is the field, which is defined by the arc voltage drop and arc length:  $E_{arc} = \delta U_{arc} / L$ .

Hence, the voltage drop at arc column as a function of current is

$$\delta U_{arc} = \frac{I_c L}{A_{arc} \sigma_{arc}}. \quad (28)$$

The potential barrier in the plasma near electrode wire is determined by equilibrium value and voltage drop:

$$V_w = e\phi_w^s + e\delta U_w, \quad (29)$$

where  $\phi_w^s$  is the equilibrium relative potential (without current) of electrode wire, which is defined by Eq. (23):  $\phi_w^s = k_B T_e^w \Phi_w^e / e$ .

The current through electrode wire surface is the sum of emission current and currents of electron and ion fluxes to electrode from the plasma through Knudsen layer:

$$I_c = eA_w (j_e^w - j_{eT}^w - j_i^w), \quad (30)$$

where  $A_w = \pi d_w^2 / 4$ ,  $d_w$  is the diameter of anode spot.

Thus, Eq. (30) allows determining the voltage drop on electrode wire as a function of arc current  $\delta U_w(I_c)$  via numerical calculation, as a root of equation

$$j_e^w(\delta U_w) - j_{eT}^w(\delta U_w) - j_i^w(\delta U_w) - I_c / eA_w = 0.$$

The current through molten pool is the sum:

$$I_c = eA_w (j_{eT}^m + j_{eE}^m + j_i^m - j_e^m), \quad (31)$$

where  $A_m = \pi d_m^2 / 4$ , where  $d_m$  is the diameter of cathode spot on the molten pool and current components are defined by similar equations, but with others parameters and signs. Besides, it should be considered that high potential barrier near cathode provides the field emission with flux  $j_{eE}^m$ . The inward current in molten pool is positive and potential barrier remains negative:

$$V_m = e\varphi_m^s - e\delta U_m, \quad (32)$$

where  $\varphi_m^s$  is the equilibrium relative potential of molten pool, which is defined by Eq. (24).

The thermionic emission flux is

$$j_{eT}^m = \frac{4\pi m_e (k_B T_m)^2}{(2\pi\hbar)^3} \exp\left(-\frac{W_{eff}}{k_B T_m}\right).$$

The field emission is described by Fowler-Nordheim equation:

$$j_{eE}^m = \frac{e^3 E_m^2}{16\pi^2 \hbar W_{eff}} \exp\left(-\frac{4\sqrt{2m_e} W_{eff}^{3/2}}{3e\hbar E_m}\right).$$

The electron flux through Knudsen layer and the ion flux are

$$j_e^m = \frac{1}{4} n_0^m v_{eT}^m \exp\left(\frac{V_m}{k_B T_e^m}\right), \quad j_i^m = \frac{1}{4} n_0^m v_B^m.$$

Then, Eq. (31) allows determining the voltage drop on molten pool as a function of arc current  $\delta U_m(I_c)$ . The dependencies of potential barrier heights (29) and (32) on the arc current are presented in Fig. 6 for electrode wire ( $V_w$ ) and molten pool ( $V_m$ ). The following parameters were used: diameter of wire anode spot  $d_w = 1.2$  mm (on the tip of electrode wire the metal droplet is formed in the welding process, and diameter of this droplet can exceed wire diameter); arc column average diameter  $d_{arc} = 5$  mm; diameter of molten pool cathode spot  $d_m = 6$  mm; arc length  $L = 14$  mm;  $T_w = 3000$  K;  $T_m = 2000$  K;  $T_{pl} = 15000$  K.

The total arc voltage is

$$U_c(I_c) = \frac{I_c L}{A_{arc} \sigma_{arc}} + \delta U_w(I_c) + \delta U_m(I_c), \quad (33)$$

and potential distribution between electrode wire and grounded molten pool can be describe by following equations

$$\left\{ \begin{array}{l} \varphi(I, z) = \phi_w(I, z) + \phi_m(I, z) + \varphi_{pl}(I, z) \\ \phi_w(I, z) = \frac{4k_B T_{ew}}{e} \operatorname{atanh} \left[ \tanh \frac{e\varphi_w^s + e\delta U_w(I)}{4k_B T_{ew}} \exp\left(-\frac{z}{r_D(z)}\right) \right] \\ \phi_m(I, z) = \frac{4k_B T_{em}}{e} \operatorname{atanh} \left[ \tanh \frac{e\varphi_m^s - e\delta U_m(I)}{4k_B T_{em}} \exp\left(\frac{z-L}{r_D(L-z)}\right) \right] \\ \varphi_{pl}(I, z) = \frac{I_c(L-z)}{S_{arc} \sigma_{arc}} - \phi_m(I, L) \end{array} \right. \quad (34)$$

From calculations follows that basic voltage drop happens in the thin plasma layer near cathode (molten pool), which is caused by need to maintain the large field strength for effective electron emission. The potential barrier near anode surface remains negative at small currents. The increase in current leads to change of the barrier sign to positive.

**3. Heat transfer in arc and metal vapor generation.** The electron and ion currents provide not only transport of charges, but also energy transfer through electrode surface. It should be considered that collision of ion with electrode wire (anode) leads to its neutralization and provides transfer of the potential energy, which is equal to  $(E_{ion} - W)$ , and the kinetic energy, which is defined by the average ion motion energy outside the Knudsen layer  $3k_B T_h^w / 2$  and by the energy of acceleration in the sheath electric field  $-V_w$  [3], if the potential barrier  $V_w < 0$ . Thus, flow of energy transfer via ion-anode collisions is described by equation

$$\Gamma_i^w = A_w j_i^w \times \begin{cases} \left( E_{ion} - W - V_w + \frac{3}{2} k_B T_h^w \right), & V_w < 0 \\ \left( E_{ion} - W + \frac{3}{2} k_B T_h^w \right), & V_w \geq 0 \end{cases}$$

In this case, the work function without Schottky correction is used, because the image-force concept, which is a source of Schottky effect, is inapplicable to the electron exchange between adsorbed ion and electrode surface.

The adsorbed electron provides transfer of energy, which is equal to sum of the average motion energy  $3k_B T_e^w / 2$ , the energy of acceleration  $V_w$ , if the potential barrier is positive, and the work function as a potential energy. The flow of energy transfer via electron adsorption is described by equation

$$\Gamma_e^w = A_w j_e^w \times \begin{cases} \left( E_{ion} - W - V_w + \frac{3}{2} k_B T_h^w \right), & V_w < 0 \\ \left( E_{ion} - W + \frac{3}{2} k_B T_h^w \right), & V_w \geq 0 \end{cases}$$

The electron leaving the anode via emission provides loss in energy, which is equal to the work function:

$$\Gamma_{em}^w = A_w j_{em}^w \times \begin{cases} W_{eff}, & V_w < 0 \\ W, & V_w \geq 0 \end{cases}$$

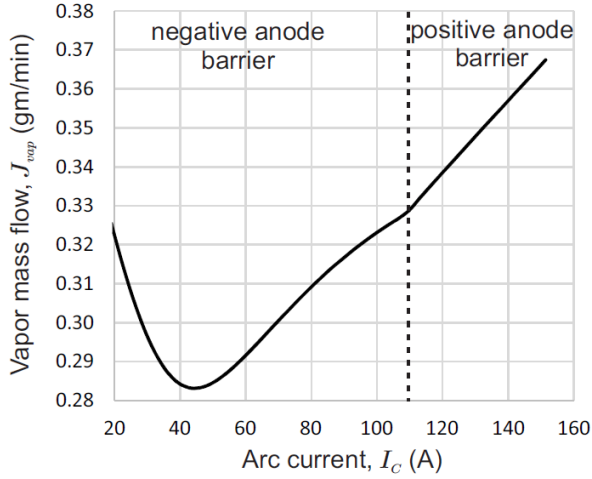
The evaporation flux (6) provides loss in energy:

$$\Gamma_{vap}^w = A_w j_{0Fe} c_p T_w$$

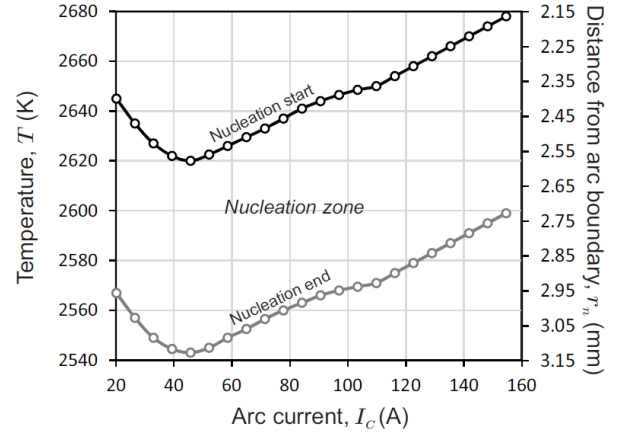
Thus, the total heat flow to electrode wire is described by following equation

$$\Gamma_w = \Gamma_i^w + \Gamma_e^w - \Gamma_{em}^w - \Gamma_{vap}^w - A_w \varepsilon_w \sigma_{SB} T_w^4 - A_w \kappa_w \nabla T_w, \quad (35)$$

where  $\varepsilon_w \sigma_{SB} T_w^4$  is the heat flux, which occurs via radiation,  $\varepsilon_w$  is the emissivity of the welding wire,  $\sigma_{SB}$  is the Stefan-Boltzmann constant;  $\kappa_w \nabla T_w$  is the heat flux along the electrode wire with thermal conductivity  $\kappa_w$ .



**Fig. 7:** Vapor formation rate.



**Fig. 8:** Dependencies of the temperature of nucleation start and finish; and the distances from arc boundary to beginning and end of nucleation zone on the arc current

This heat flow should be counterbalanced with backflow heat transfer from electrode wire to molten pool by the metal droplets:

$$\Gamma_{drop} = \Gamma_w.$$

The molten metal in the form of droplets or spray transfers to molten pool and provides the energy inflow. The total heat flow in molten pool is described by the following equation (with neglected of  $\Gamma_{drop}$  change during transfer through arc column):

$$\Gamma_m = \Gamma_{drop} + \Gamma_i^w + \Gamma_e^w - \Gamma_{em}^w - A_m \sigma_{SB} T_m^4 - A_m k_m \nabla T_m, \quad (36)$$

where

$$\Gamma_i^m = A_m j_i^m \left( E_{ion} - W - V_m + \frac{3}{2} k_B T_h^m \right),$$

$$\Gamma_e^m = A_m j_e^m \left( W_{eff} + \frac{3}{2} k_B T_h^m \right), \quad \Gamma_{em}^m = A_m (j_{eT}^m + j_{eE}^m) W_{eff}.$$

Under stationary conditions, the inflow of heat in molten pool  $\Gamma_m$  should be counterbalanced with outflow of heat via metal evaporation and spraying to environment. Therefore, if spraying of metal from molten pool is neglected, flow of metal vapor

$$\Gamma_{vap} = \Gamma_m.$$

Fig. 7 demonstrates the dependency of vapor mass flow, which emitted by molten pool,

$$J_{vap} = \frac{\Gamma_{vap}}{c_p T_m} \quad (37)$$

on the arc current, which corresponds with experimental data [31, 32]. Growth of current leads to increase in the potential barrier  $-V_m$ , that causes increase in heat flow  $\Gamma_i^m$  and reducing of  $\Gamma_e^m$ . These competing trends cause existence of the minimum in dependence, which is presented in Fig. 7.

The potential barrier near electrode wire  $V_W$  change its sign at some value of arc current. This change provides sharp increase in energy flow, which is transferred from the plasma to anode by conductivity electrons, because they are accelerated in positive potential barrier. This effect can be a reason for transition of metal transfer in welding process from globular to spraying regime [33].

#### 4. Metal vapor condensation and formation of primary particles.

**4.1. Vapor ionization.** The high-temperature metal vapor from welding arc mixes with shielding gas under the welding torch nozzle. The numerical simulation [34] demonstrates that the gas average temperature in the boundary region at the torch outlet  $T \sim 2500$  K. It means that condensation of metal vapor occurs in the vaporshielding gas mixture, before mixing with air.

The high-temperature vapor contains several elements, which concentrations depend on compositions of electrode and welding material. However, for simplicity, it is possible to assume that vapor contains only iron atoms. The flow of iron vapor (37) is mixed with shielding gas, and the mixture flow divergence can be described by equation, similar to Eq. (7). Thus, it is possible to determine the available for ionization atom number density as a function of distance from arc boundary  $r$  in the following form

$$n_A(r) = \frac{J_{vap}}{m_a A_m v_{vap}} \exp\left(-\frac{r}{l_{mix}}\right), \quad (38)$$

where  $m_a$  is the iron atom mass;  $v_{vap} \sim 10$  m/s is the vapor flow velocity;  $l_{mix}$  is the mixing length scale, which is determined experimentally and in the system under consideration  $l_{mix} \sim 1.7$  cm [35, 36].

The mixing of high-temperature vapor with cold shielding gas also determines the temperature of mixture, which can be described by following equation [36]

$$T(r) = T_{sg} + (T_{vap} - T_{sg}) \exp\left(-\frac{r}{l_{mix}}\right), \quad (39)$$

where  $T_{sg} = 300$  K is the temperature of shielding gas;  $T_{vap} = 3000$  K is the temperature of vapor.

Ionization of atoms Eq. (38) can occur by electron impact or by UV radiation. In the paper [20] was demonstrated that relaxation time of UV ionization at the arc boundary  $\tau_{UV} \sim 10$   $\mu$ s, and for thermal impact ionization such relaxation time  $\tau_T \sim 0.02$   $\mu$ s, that is much less. Therefore, it is possible to describe atoms' ionization by Saha equation (10) and determine the unperturbed number density as

$$n_0(r) = \frac{K_S(r)}{2} \left( \sqrt{1 + 4 \frac{n_A(r)}{K_S(r)}} - 1 \right), \quad (40)$$

with taken into account Eqs. (38) and (39).

**4.2. Nucleation.** The cooling of vapor-gas mixture provides the increase in supersaturation  $S = p/p_{sat}$ , where  $p = n_A/k_B T$  is the partial pressure of iron vapor, and at some distance from arc boundary  $rn$  condensation begins, when  $S \geq 1$ . The condensa-

tion occurs in the plasma as a heterogeneous ion-induced nucleation and provides the change in Gibbs free energy  $\Delta G$ , which is described in the papers [37, 38, 39], where was taken into account the exchange of charges and energy between nucleus and environment:

$$\Delta G = 4\pi a^2 \gamma - \frac{4}{3} \pi a^3 \frac{\rho k_B T}{m_a} \ln S + E_\gamma + E_{ex} + E_q;$$

$$E_\gamma = -\frac{Z_n V_b}{2}; \quad E_{ex} = -Z_n (W_n - E_{ion}); \quad E_q = \frac{e^2}{2} \left( \frac{Z_n^2 + 1}{a} - \frac{1}{r_1} \right);$$

where  $a$  is the nucleus radius;  $\gamma = \gamma_0 a / (a + 2\delta)$  is the surface free energy of the nucleus;  $\gamma_0$  is the surface free energy of the flat;  $\delta$  is the Tolmen length;  $m_a$  is the mass of the condensable atoms;  $\rho$  is the nucleus density;  $S$  is the supersaturation of the condensable material;  $Z_n$  is the nucleus charge number;  $\varepsilon$  is the dielectric constant;  $r_i$  is the radius of the single-charged positive ion, which induced the nucleation;  $E_\gamma$  is the change in surface free energy as a result of the electrical double layer on the nucleus surface;  $E_{ex}$  is the change in Gibbs free energy as a result of the interphase energy exchange;  $E_q$  is the change in Gibbs free energy as a result of the nucleus charging.

The temperature of nucleation start together with distance between nucleation zone and arc boundary  $r_n$  in Fig. 8 is demonstrated as a function of arc current  $I_c$ . This dependence is similar to dependence in Fig. 7, because vapor flow from arc  $J_{vap}$  determines the iron partial pressure in vapor-gas mixture and, accordingly, the supersaturation.

It should be noted, that the plasma not contains atoms of alkali metals when GMAW is used. Therefore, the iron atoms execute both functions: a source of ionization and a source of nucleation, i.e. the plasma ionization balance is provided by ions of iron, which number density  $n_i$  should be excluded from atom number density, which available for nucleation. This feature was described in paper [36], from which the equation for number density of nuclei follows:

$$n_n = \frac{n_A - n_0}{N_{an} + N_{an}^{-3/2} \exp \frac{\Delta G(a_n)}{k_B T}}, \quad (41)$$

where  $N_{an} = 4\pi \rho a_n^3 / 3m_a$  is the number of atoms in the nucleus;  $\rho$  is the nucleus density;  $\Delta G(a_n)$  is the change in Gibbs free energy under formation of equilibrium nucleus with radius  $a_n$ .

In the welding fume from GMAW equilibrium nucleus number density much greater equilibrium (Saha) electron and ion number densities [36]. Because ions are the centers of ion-induced nucleation, they disappear from gas phase under nucleation and electron-ion recombination is replaced by the neutralization of nuclei, which have initial positive charge. As a result, the balance between ionization and recombination is broken in favor of ionization, and new electrons and ions appear in the plasma via impact atom ionization, until electrons are being captured by nuclei. Therefore, achievement of equilibrium nucleus number is the time-phased process, which includes additional atom ionization and formation of additional nuclei until equilibrium will be reached.

The appearance of nuclei creates a new ionization-recombination channel. Atom ionization and ion recombination occurs via interaction with nucleus surface. Surface atom ionization degree is described by well-known Saha-Langmuir equation [40]. When the first nuclei are formed, their large number causes the capturing of electrons and leads to change of ionization mechanism. Initial thermal ionization is replaced by ionization via nuclei surface. Accordingly, the energy exchange term in Gibbs free energy is also replaced: the electron transition between nucleus Fermi level and valence electron level of the adsorbed atom should be used instead of transition between nucleus and gas. Surface atom ionization and ion recombination provide increase in ion number density. Thus, welding fume plasma in nucleation zone consist mainly of positive ions and nuclei with average negative charge if GMAW is used [41].

The two kinds of nuclei are formed by the heterogeneous ion-induced nucleation: the equilibrium nuclei with radius  $a_n$ , which are in the equilibrium state with the environment; and the nonequilibrium critical nuclei with radius  $a_{cr}$ , which appear as a result of fluctuations. The radius of the equilibrium nucleus is determined as a minimum of the function  $\Delta G(a)$ , and the radius of the critical nucleus is determined as the maximum of the function  $\Delta G(a)$ . The equilibrium nucleus is in the stable stage and some activation energy is necessary for the nucleus growth  $E_{act} = \Delta G(a_{cr}) - \Delta G(a_n)$ . This activation energy decreases down to zero ( $E_{act} \rightarrow 0$ ) with the vapor-gas mixture cooling. After that, the unrestricted growth of nuclei begins, until the condensable materials do not deplete. The temperature, which corresponds to nucleation termination in Fig. 8 also is presented as a function of arc current.

**4.3. Droplet growth.** The nuclei growth occurs via two mechanisms: condensation growth and coagulation, which is a coalescence, because nuclei are in the liquid state. Condensation growth of nucleus with radius  $a_n$  is determined by the increment in the mass due the adsorption and transpiration fluxes difference, and is described in the free molecular regime by following equation [35]

$$\frac{da_n}{dt} = \frac{\alpha_c v_{Ta} m_a n_a}{4\rho} \left( 1 - \frac{S_R}{S} \right), \quad (42)$$

where  $\alpha_c$  is the evaporation-condensation coefficient [42];  $n_a = n_A - n_i - N_{an} n_n$  is the number density of iron atoms in the gas phase;  $S$  is the current supersaturation;  $S_R = p_{sat}(a_n)/p_{sat}(\infty)$  is the change in vapor partial pressure at the account of the surface curvature and interphase interaction.

The large number density of nuclei  $n_n \sim 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  causes their intensive Brownian collisions and coalescence. As a result, the coagulated droplets with radius  $a_{cd}$ , which grow through coalescence and condensation are formed. However, it is necessary to take into account that the nucleation continues, and the system thermodynamics requires the presence of the nuclei with equilibrium number density (41). Therefore, number and size of nuclei in the nucleation zone cannot change via coalescence, because new nuclei appear. This requirement is removed after the nucleation termination.

Thus, already at the initial stage of nucleation the bimodal size distribution of the droplets occurs. The first mode contains the droplets of nuclei; coagulated drop-

lets resulting from the long-term coalescence and condensation represent the second mode. It should be noted that in this case nucleation is the original “pump” for the transfer of the atoms from the gas phase into the coagulated droplets, and intensity of this process can be higher than the intensity of the vapor condensation (42) on the aggregated droplets [43].

Droplets can be described by a log-normal size distribution, which is based on the number of atoms  $N$  contained in the droplets, using probability density function for two modes:

$$f_n(N) = \frac{n_n}{N\sqrt{2\pi \ln \sigma_n}} \exp \frac{-(\ln N - \ln N_{an}^m)^2}{2 \ln^2 \sigma_n},$$

$$f_{cd}(N) = \frac{n_{cd}}{N\sqrt{2\pi \ln \sigma_{cd}}} \exp \frac{-(\ln N - \ln N_{cd}^m)^2}{2 \ln^2 \sigma_{cd}}$$

$$f_N = f_n(N) + f_{cd}(N), \quad (43)$$

where index  $n$  is used for nuclei, index  $cd$  is used for coagulated droplets;  $N^m = \bar{N}_a \exp(-\ln^2 \sigma / 2)$  is the median of distribution;  $\sigma$  is the standard deviation;  $\bar{N}_a$  is the average number of atoms in the droplets.

The evolution of such a system can be described by the integral moments of the distribution (43) [43]. The moments are described by the following equation:

$$M(k) = \int_0^{\infty} N^k f_N dN,$$

and the Brownian coagulation can be described as

$$\frac{\partial M(k)}{\partial t} = \frac{1}{2} \int_0^{\infty} f_N \int_0^{\infty} \beta(N, N') f'_N \left[ (N + N')^k - N^k - N'^k \right] dN' dN, \quad (44)$$

where  $N$  and  $N'$  are the numbers of atoms in the colliding droplets;  $\beta(N, N')$  is the collision kernel. The Brownian collision kernel can be determined by the kinetic theory of gases, or by the diffusion theory according to droplet size. If the droplets are much smaller than mean free path of the gas particles, the gas-kinetic theory should be used to determine the collision kernel

$$\beta(N, N') = \beta_0 \left( N^{1/3} + N'^{1/3} \right)^2 \sqrt{\frac{N + N'}{NN'}}, \quad \beta_0 = \left( \frac{3m_a}{4\pi\rho} \right)^{1/6} \sqrt{\frac{6k_B T}{\rho}},$$

where Coulomb interaction is neglected.

The evolution of the moments (44) can be determined for each mode (43). The zero moments represent the total number densities of the generated particles  $n_n$  and  $n_{cd}$ . The total numbers of atoms in these are determined by the first moments. As a result, the average number of atoms in the droplets of each mode is

$$\bar{N}_n = \frac{M_n(1)}{M_n(0)}; \quad \bar{N}_{cd} = \frac{M_{cd}(1)}{M_{cd}(0)}; \quad (45)$$

and the standard deviations are defined by the following equations:



$$\ln^2 \sigma_n = \ln \frac{M_n(0)M_n(2)}{M_n(1)^2}, \quad \ln^2 \sigma_{cd} = \ln \frac{M_{cd}(0)M_{cd}(2)}{M_{cd}(1)^2}. \quad (46)$$

Equations (43)-(46) allow to describe the evolution of the coalescence in the bimodal system of droplets with taking into account both the intramodal coalescence and the intermodal association of the different droplet modes.

The growth of droplets occurs in the cooling environment and continues up to phase transition. The temperature of the phase transition depend on the droplet radius [44], i.e. the droplets of the coagulated mode (the melting point is about 1730 K) solidify earlier, than droplets of the nuclei mode (the melting point is about 1330 K); and exists the transient stage, when the coagulated mode is presented by solid particles, but the nuclei mode is the liquid droplets. The bimodal coalescence terminates, when coagulated droplets become the solid particles. There is only coalescence of the nuclei mode.

Calculation of the droplets' growth gives the parameters of primary particles size distribution after solidification, which is presented in the table 1. Increase in the arc current leads to growth of particles' sizes, but their number densities are changed little, because vapor flow rate is increased with current.

### 5. Formation of welding fume via coagulation of primary particles.

The agglomerates generated from the solid primary particles are the irregular structures; therefore, the radius of agglomerate, which contains  $N$  primary particles (monomers), is described as  $r_{ag} = aN^{1/D_f}$ , where  $a$  is the radius of the monomers;  $D_f$  is the fractal dimension ( $D_f = 3$  for perfect sphere).

The collision kernel for the free molecule regime without electrical interaction between particles is described by the following equation [45]:

$$\beta(N, N') = \beta_0 \left( N^{1/D_f} + N'^{1/D_f} \right)^2 \sqrt{\frac{N + N'}{NN'}}, \quad \beta_0 = \sqrt{\frac{6k_B T_a}{\rho}}, \quad (47)$$

where  $\rho$  is the monomer density;  $N$  and  $N'$  are the numbers of monomers in the colliding agglomerates with fractal dimension  $D_f$ .

The collision kernel for charged particles is [46]

$$\beta_Q(N, N') = \beta(N, N') \exp \frac{-U_{N,N'}}{k_B T},$$

where  $U_{N,N'}$  is the interaction energy on the shortest distance between the interacting particles, which can be considered in the Coulomb approximation

$$U_{N,N'} = \frac{e^2 Z_N Z_{N'}}{a \left( N^{1/D_f} + N'^{1/D_f} \right)},$$

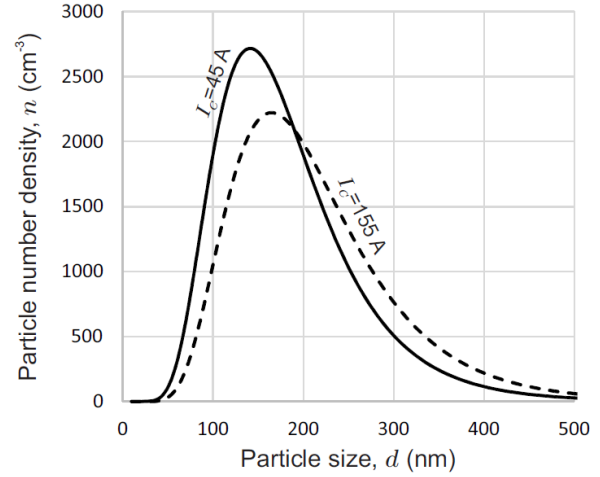
where  $Z_N$  and  $Z_{N'}$  are the particle charges divided by the elementary charge, which are determined by following equation [47]

$$Z_N = \frac{k_B T r_D}{2e^2} \sinh \frac{2aN^{1/D_f} V_b}{r_D k_B T}, \quad (48)$$

which under condition  $r_{ag} V_b \ll r_D k_B T$  can be described in Coulomb approach:

Table 1: Characteristics of the primary particles

	Minimum sizes	Maximum sizes
$\bar{d}_n$ (nm)	4.1	4.7
$n_n$ (cm <sup>-3</sup> )	$3.1 \times 10^{14}$	$2.6 \times 10^{14}$
$\bar{d}_{cd}$ (nm)	8.3	9.5
$n_{cd}$ (cm <sup>-3</sup> )	$4.2 \times 10^{13}$	$3.5 \times 10^{13}$
$I_c$ (A)	45	115



**Fig 9:** Inhalable particle size distributions for arc current  $I_c = 45$  A (solid) and  $I_c = 155$  A (dashed)

$$Z_N \cong aN^{1/D_f} V_b / e^2.$$

The resulting collision kernel is

$$\beta_Q(N, N') = \beta(N, N') \exp \frac{-a_{N,N'} V_{bN} V_{bN'}}{e^2 k_B T}, \quad (49)$$

where  $a_{N,N'} = a(NN')^{1/D_f} (N^{1/D_f} + N'^{1/D_f}) - 1$ .

The calculation of coagulation is carried out in the free molecular regime by method of moments while agglomerates' sizes less than mean free path of the gas particles. When sizes exceed the mean free path length, Eq. (49) becomes inapplicable. In this case the collision kernel should be described in the diffusion regime:

$$\beta_Q(N, N') = \frac{2k_B T C(a_{N,N'}) a(N^{1/D_f} + N'^{1/D_f})}{3\eta a_{N,N'}} \left( 1 + \frac{a_{N,N'} V_{bN} V_{bN'}}{e^2 k_B T} \right), \quad (50)$$

where  $\eta$  is the viscosity;  $C(a)$  is the Cunningham slip correction [48]

$$C(a) = 1 + \frac{\lambda}{a} \left( 1.142 + 0.588 \exp \left( -\frac{a}{\lambda} \right) \right),$$

$\lambda = 67$  nm is the mean free path.

The calculation results presented in Fig. 9 as the inhalable particle size distributions for two values of the arc current, which correspond to minimum and maximum high-temperature vapor flow rates.

## 6. Conclusion.

Thus, modeling of processes, which are occur in the electric arc during arc welding, allows determining the rate of high-temperature vapors efflux from molten pool to environment. It is very important parameter, because metal vapors' condensation is a source of welding fumes and inhalable particles in the breathing zone [35, 39, 49].

The equilibrium in contact of electrode wire or molten pool with plasma, which is produced by arc, provides the negative potential barrier in the plasma near electrodes. The electric current across the arc provides increase in negative barrier near cathode and its decreasing near anode (the electrode wire is anode in the system under consideration). At some value of current the change in barrier sign occurs and further current amplification leads to increase in the positive potential barrier near anode. The change in potential barrier sign provides sharp increase in energy flow, which is transferred from the plasma to anode by conductivity electrons, because they are accelerated in positive potential barrier. This effect can be a reason for transition of metal transfer in welding process from globular to spraying regime.

Increase in the arc current leads to growth of high-temperature vapor flow rate from welding arc to environment and provides increase in the size of solid primary particles, because occurs the shift of nucleation zone toward the arc, i.e. in the area with higher temperature; and, accordingly, increase in the time duration of droplets' growth. This tendency persists in the inhalable particle size distribution after coagulation of primary particles, what is correlated with experimental data [50]. Thus, the fumes produced by welding with high current can easier be filtered.

#### References:

1. *N.A. Almeida, M.S. Benilov, G.V. Naidis* Unified modelling of nearcathode plasma layers in high-pressure arc discharge, *Journal of Physics D: Applied Physics* 41 (2008) 245201.
2. *M. Baeva, M.S. Benilov, N.A. Almeida, D. Uhrlandt* Novel non-equilibrium modelling of DC electric arc in argon, *Journal of Physics D: Applied Physics* 49 (2016) 245205.
3. *M.S. Benilov* Understanding and modelling plasma-electrode interaction in high-pressure arc discharge: a review, *Journal of Physics D: Applied Physics* 41 (2008) 144001.
4. *V. Colombo, E. Ghedini, P. Sanibondi* Two-temperature thermodynamic and transport properties of carbon-oxygen plasmas, *Plasma Sources Science and Technology* 20 (2011) 035003.
5. *J. Haidar* The dynamic effects of metal vapour in gas metal arc welding, *Journal of Physics D: Applied Physics* 43 (2010) 165204.
6. *A. Khrabry, I. Kaganovich, V. Nemchinsky, A. Khodak* Investigation of a short argon arc with hot anode. Part I: numerical simulations of nonequilibrium effects in the near-electrode region, *Physics of Plasmas* (2018) 013521.
7. *I. Semenov, I. Krivtsun, V. Demchenko, A. Semenov, U. Reisgen, O. Mokrov, A. Zabirov* Modelling of binary alloy (Al-Mg) anode evaporation in arc welding, *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering* 20 (2012) 055009.
8. *M. Tanaka, M. Ushio, C.S. Wu* One-dimensional analysis of the anode boundary layer in free-burning argon arcs, *Journal of Physics D: Applied Physics* 32 (1999) 605-611.
9. *M. Schnick, U. Fuessel, M. Hertel, M. Haessler, A. Spille-Kohoff, A.B. Murphy* Modelling of gas-metal arc welding taking into account metal vapour, *Journal of Physics D: Applied Physics* 43 (2010) 434008.
10. *V.I. Vishnyakov, S.A. Kiro, M.V. Oprya, O.I. Shvetz, A.A. Ennan* Nonequilibrium ionization of welding fume plasmas; Effect of potassium additional agent on the particle formation, *Journal of Aerosol Science* 113 (2017) 178-188.
11. *V.I. Vishnyakov, S.A. Kiro, M.V. Oprya, A.A. Ennan* Effects of shielding gas temperature and flow rate on the welding fume particle size distribution, *Journal of Aerosol Science* 114 (2017) 55-61.

12. *I.V. Krivtsun* Anode processes in welding arcs, *The Paton Welding Journal* 11-12 (2018) 91-104.
13. *I. Langmuir* The interaction of electron and positive ion space charges in cathode sheaths, *Physical Review* 33 (1929) 954-989.
14. *C.J. Knight* Theoretical modeling of rapid surface vaporization with back pressure, *AIAA Journal* 17 (1979) 519-523.
15. *H.G. Fan, R. Kovacevic* A unified model of transport phenomena in gas metal arc welding including electrode, arc plasma and molten pool, *Journal of Physics D: Applied Physics* 37 (2004) 2531-2544.
16. *J. Zhang, X. Luo, Z. Feng, F. Guo* Effects of pin and wire electrodes on flow boiling heat transfer enhancement in a vertical minichannel heat sink, *International Journal of Heat and Mass Transfer* 136 (2019) 740-754.
17. *A.B. Murphy* The effects of metal vapour in arc welding, *Journal of Physics D: Applied Physics* 43 (2010) 434001.
18. *U. Högstorm* Review of some basic characteristics of the atmospheric surface layer, *Boundary-Layer Metrology* 78 (1996) 215-246.
19. *F. Valensi, S. Pellerin, A. Boutaghane, K. Dzierzega, S. Zelinska, N. Pellerin, F. Briand* Plasma diagnostics in gas metal arc welding by optical emission spectroscopy, *Journal of Physics D: Applied Physics* 43 (2010) 434002.
20. *V.I. Vishnyakov, S.A. Kiro, A.A. Ennan* Reducing of UV radiation, ozone concentration and fume formation in gas metal arc welding, *Aerosol Science and Engineering* 4 (2020) 192-199.
21. *C. Kittel* *Thermal Physics*, Wiley, New York, 1969.
22. *A. Huczko, A. Szymanski* Thermal decomposition of carbon dioxide in an argon plasma jet, *Plasma Chemistry and Plasma Processing* 4 (1984) 59-72.
23. *M. Mitchner, C.H. Kruger* *Partially Ionized Gases*, Wiley, New York, 1973.
24. *B.M. Smirnov* Kinetics of electrons in gases and condensed systems, *Physics-Uspekhi* 45 (2002) 1251-1286.
25. *R.J. Goldston, P.H. Rutherford* *Introduction to Plasma Physics*, IOP Publishing, Bristol, 1995.
26. *V.I. Vishnyakov, G.S. Dragan* Electrostatic interaction of charged planes in the thermal collision plasma: Detailed investigation and comparison with experiment, *Physical Review E* 71 (2005) 016411.
27. *V.I. Vishnyakov, G.S. Dragan, V.M. Evtuhov* Nonlinear Poisson-Boltzmann equation in spherical symmetry, *Physical Review E* 76 (2007) 036402.
28. *A.G. Milnes, D.L. Feucht* *Heterojunctions and Metal-Semiconductor Junctions*, Academic Press, New York and London, 1972.
29. *V.E. Fortov, A.G. Khrapak, S.A. Khrapak, V.I. Molotkov, O.F. Petrov* Dusty plasmas, *Physics-Uspekhi* 47 (2004) 447-492.
30. *K.-U. Riemann* The Bohm criterion and sheath formation, *Journal of Physics D: Applied Physics* 24 (1991) 493-518.
31. *R.F. Heile, D.C. Hill* Particulate fume generation in arc welding processes, *Welding Journal* 54 (1975) 201s-210s.
32. *I. Pires, L. Quintino, R.M. Miranda, J.F.P. Gomes* Fume emissions during gas metal arc welding, *Toxicological and Environmental Chemistry* 88 (2006) 385-394.
33. *E.J. Soderstrom, P.F. Mendez* Metal transfer during GMAW with thin electrodes and Ar-CO<sub>2</sub> shielding gas mixture, *Welding Journal* 87 (2008) 124s-133s.

34. *M. Dreher, U. Füssel, M. Schnik* in: *Mathematical Modelling of Weld Phenomena*, v9, Verlag der Technischen Universität Graz, Graz, 2009, pp. 127-138.
35. *V.I. Vishnyakov, S.A. Kiro, M.V. Oprya, O.D. Chursina, A.A. Ennan* Formation of particles in welding fume plasmas: Numerical modeling and experiment, *Ukrainian Journal of Physics* 64 (2019) 392-405.
36. *V.I. Vishnyakov, S.V. Kozytzkyi, A.A. Ennan* Features of nucleation in welding fumes from gas metal arc welding, *Journal of Aerosol Science* 137 (2019) 105439.
37. *V.I. Vishnyakov* Homogeneous nucleation in thermal dust-electron plasmas, *Physical Review E* 78 (2008) 056406.
38. *V.I. Vishnyakov, S.A. Kiro, A.A. Ennan* Heterogeneous ion-induced nucleation in thermal dusty plasmas, *Journal of Physics D: Applied Physics* 44 (2011) 215201.
39. *V.I. Vishnyakov, S.A. Kiro, A.A. Ennan* Formation of primary particles in welding fume, *Journal of Aerosol Science* 58 (2013) 9-16.
40. *M.J. Dresser* The Saha-Langmuir equation and its application, *Journal of Applied Physics* 39 (1968) 338-339.
41. *V.I. Vishnyakov* Ionization balance in low-temperature plasmas with nanosized dust, *Ukrainian Journal of Physics* 66 (2021) 303-309.
42. *M. Okuyama, J.T. Zung* Evaporation-condensation coefficient for small droplets, *Journal of Chemistry Physics* 46 (1967) 1580-1585.
43. *V.I. Vishnyakov, S.A. Kiro, A.A. Ennan* Bimodal size distribution of primary particles in the plasma of welding fume: Coalescence of nuclei, *Journal of Aerosol Science* 67 (2014) 13-20.
44. *Q. Shu, Y. Yang, Y. Zhai, D.M. Sun, H.J. Xiang, X.G. Gong* Sizedependent melting behavior of iron nanoparticles by replica exchange molecular dynamics, *Nanoscale* 4 (2012) 6307-6311.
45. *M.K. Wu, S.K. Friedlander* Enhanced power low agglomerate growth in the free molecular regime, *Journal of Aerosol Science* 24 (1992) 273-282.
46. *V.I. Vishnyakov, S.A. Kiro, M.V. Oprya, A.A. Ennan* Coagulation of charged particles in self-organizing thermal plasmas of welding fumes, *Journal of Aerosol Science* 76 (2014) 138-147.
47. *V.I. Vishnyakov, S.A. Kiro, M.V. Oprya, A.A. Ennan* Effect of shielding gas temperature on the welding fume particle formation: Theoretical model, *Journal of Aerosol Science* 124 (2018) 112-121.
48. *Ch. Hagwood, Yu. Sivathanu, G. Mulholland* The DMA transfer function with Brownian motion a trajectory/Monte-Carlo approach, *Aerosol Science and Technology* 30 (1999) 40-61.
49. *V.I. Vishnyakov, S.A. Kiro, M.V. Oprya, O.D. Chursina, A.A. Ennan* Numerical and experimental study of the fume chemical composition in gas metal arc welding, *Aerosol Science and Engineering* 2 (2018) 109-117.
50. *J. Takahashi, H. Nakashima, N. Fujii* Fume particle size distribution and fume generation rate during arc welding of cast iron, *Industrial Health* 58 (2020) 325-334.

**Вишняков В.І., Дараков Д.С., Еннан А.А., Кіро С.А.**

## **Виділення диму електричною дугою при газовому дуговому зварюванні**

### **АНОТАЦІЯ**

*Методом чисельного моделювання досліджено вплив режиму зварювальної дуги на утворення зварювального диму шляхом опису окремих процесів в областях просторового заряду біля електродів у зварювальній дузі з плавким електродом. Моделювання включає в себе розрахунок температурних профілів для електронів і важкого компонента, розрахунок просторового розподілу густини газових компонентів, середнього вільного пробігу частинок газу, електричного потенціалу і поля, розрахунок тепловіддачі від електродного дроту (анода) до області розплаву (катода). Продемонстровано утворення високотемпературної металевої пари з ванни розплаву в навколишнє середовище як функцію струму дуги. Розглянуто зародження в плазмі зварювального диму з урахуванням іонізації атомів пари через їх взаємодію з поверхнею зародка. Розраховується зростання крапель ядра шляхом конденсації пари та коалесценції. Розраховано коагуляцію твердих первинних частинок для різних значень зварювального струму та продемонстровано вдихуваний розподіл частинок за розмірами.*

**Ключові слова:** зварювальна дуга, плазма, пари металу, конденсація, коагуляція

УДК 544.77; 538.956

**Баліка С. Д.**

*Одеський національний університет імені І. І. Мечникова,  
65026, вул. Дворянська, 2, Одеса, Україна  
E-mail: svitlana.balika@onu.edu.ua*

### **Визначення $\zeta$ -потенціалу нанофлюїдів на базі розчинів електролітів за результатами вимірювань методами електричної спектроскопії та лазерної кореляційної спектроскопії**

*У роботі обговорюється проблема вимірювання  $\zeta$ -потенціалу для нанофлюїдів на базі розчинів електролітів. Представлено теорію для дослідження впливу міжфазного (застійного) шару, зокрема, через такі параметри як  $\zeta$ -потенціал та товщина шару  $u^*$  на ефективну провідність суспензій  $\sigma_{\text{eff}}$ . Теорія базується на методі компактних груп неоднорідностей, застосованому до систем провідних частинок з морфологією тверде ядро-проникна оболонка. Для запропонованої моделі встановлено аналітичну залежність провідності від цих параметрів. Із швидкості зміни провідності від концентрації для розбавлених нанофлюїдів залежність між  $u^*$  і  $\zeta$ -потенціалом встановлюється однозначно. Тому для знаходження  $\zeta$ -потенціалу необхідно додатково визначити гідродинамічний радіус частинки, наприклад, через коефіцієнт дифузії Смолуховського-Ейнштейна. Таким чином, для знаходження  $\zeta$ -потенціалу пропонується провести серію незалежних одночасних вимірювань методами електричної спектроскопії та лазерної кореляційної спектроскопії.*

**Ключові слова:**  *$\zeta$ -потенціал, електрична провідність, подвійний електричний шар, застійний шар*

**Вступ.** Електричні властивості зарядженої поверхні визначають величину поверхневого заряду та розподіл заряду в подвійному електричному шарі (ПЕШ) навколо неї [1-3]. Він складніший, ніж два шари, і деякі автори пропонують термін «електричний міжфазний шар». Електрокінетичний потенціал або  $\zeta$ -потенціал є важливим параметром заряджених поверхонь, що характеризує електричний стан міжфазної області.  $\zeta$ -потенціал визначається природою поверхні, її зарядом, концентрацією електроліту в розчині, природою електроліту та розчинника. Теоретично для однакових поверхонь із заданими параметрами  $\zeta$ -потенціал є чітко визначеною величиною. Однак, різні дослідники отримують різні  $\zeta$ -потенціали для однакових поверхонь, що вказує на чутливість потенціалу до різних параметрів, наприклад, незначної кількості домішок у розчині тощо. Серйозною проблемою є той факт, що для знаходження його числового значення використовуються різні модельні припущення, які базуються на певних уявленнях про структуру ПЕШ, лінеаризації нелінійних рівнянь, які описують електрокінетичні явища, і різні модельні наближення при аналізі. Його правильне визначення за допомогою електрокінетичних вимірювань вимагає чіткого розуміння меж застосовності теорії. Інтерпретація їх результатів і правильне використання цих теорій в межах їх застосування суттєво впливають на

оцінку отриманих  $\zeta$ -потенціалів. У цьому плані питання про застосовність стандартної макроскопічної теорії до опису наночастинок є відкритим.

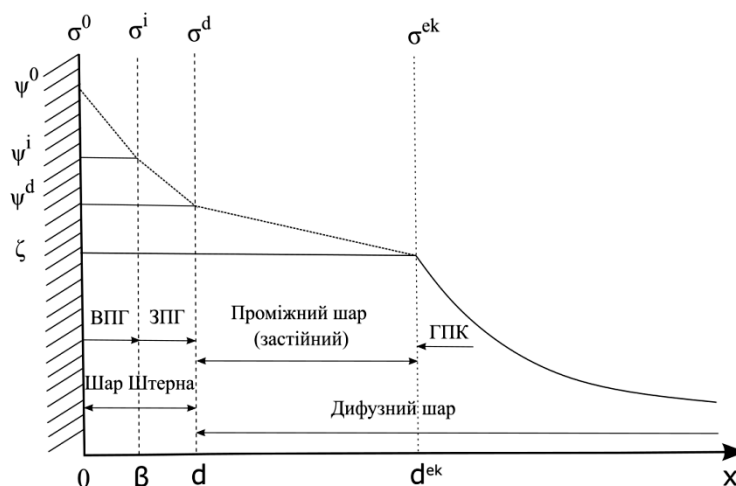
Слід також зазначити, що і саме питання про структуру ПЕШ є дискусійним. В багатьох стандартних моделях вважається, що ПЕШ складається з тонкого шару адсорбованих іонів (шар Штерна), що прилягають до поверхні частинки, та дифузного шару, у якому є надлишок іонів протилежного знаку і який підкоряється розподілу Больцмана. Електрокінетичні теорії якраз і використовують такі моделі. З іншого боку, сам дифузний шар насправді може складатися з двох частин, одна із яких є нерухомою, але може бути провідною – так званий застійний шар (*анг. stagnant layer*). Можна припустити, що структура цієї області складніша і насправді між шаром Штерна і дифузним шаром є навіть деяка перехідна область, існування якої зазвичай ігнорується стандартними теоріями електрофорезу. Це складна гідродинамічна задача.

В нашій роботі розглядається модель ПЕШ, яка враховує застійний шар та аналізується його вплив на ефективну електричну провідність нанофлюїду з розчином електроліту у якості базової рідини. Показано, що вона залежить від параметрів застійного шару, в першу чергу від його товщини. Встановлено, що швидкість зміни провідності розбавлених суспензій з концентрацією частинок дозволяє знайти функціональну залежність між товщиною цього шару та  $\zeta$ -потенціалом. Це означає, що маючи товщину із незалежних вимірювань, за результатами вимірювань провідності можна оцінити  $\zeta$ -потенціал в системі. Вказуємо, що для нанофлюїдів таким незалежним методом є метод кореляційної спектроскопії.

**1. Моделі подвійного електричного шару.** Згідно з найпростішою моделлю, ПЕШ складається з шару адсорбованих на поверхні іонів, які несуть певний електричний заряд, навколо якого формується дифузний електричний шар, у якому є надлишок іонів протилежного знаку. Отже, частинка має заряд прив'язаний до поверхні, та оточена зарядами в дифузному шарі, які є рухливими і підкоряються статистиці Больцмана. У деяких випадках вважають, що навіть поділу ПЕШ на шар Штерна та дифузний шар недостатньо для інтерпретації експериментів [4-6]. Шар Штерна поділяють на внутрішній шар Гельмгольца (ВШГ), обмежений поверхнею та внутрішньою площиною Гельмгольца (ВПГ), і зовнішній шар Гельмгольца (ЗШГ), розташований між ВПГ та зовнішньою площиною Гельмгольца (ЗПГ). Приклад такої моделі зображено на Рис.1 [7]. Такий поділ використовується, коли одні типи іонів специфічним чином адсорбуються на поверхні частинок, інші взаємодіють з поверхневим зарядом лише електростатичні сили. Оскільки виміряти поверхневий потенціал ізольованих частинок неможливо, необхідні додаткові модельні припущення. Тому найчастіше у дисперсних системах спочатку оцінюється поверхневий заряд, який залежить від властивостей компонентів та кислотності розчину [8], хімічної обробки частинок [9].

Молекулярно-динамічні розрахунки [10] показують, що при тангенціальному русі рідини вздовж зарядженої твердої поверхні, викликане зовнішнім





**Рис.1.** Схематичне представлення зарядів і потенціалів поблизу позитивно зарядженої поверхні. Область між поверхнею (електричний потенціал  $\psi^0$ , густина заряду  $\sigma^0$ ) та ВПГ (відстань  $\beta$  від поверхні) є незарядженою. ВПГ (електричний потенціал  $\psi^i$ ; густина заряду  $\sigma^i$ ) є областю спеціально адсорбованих іонів. Дифузійний шар починається при  $x=d$  (ЗПГ), з потенціалом  $\psi^d$  і густиною заряду  $\sigma^d$ . Площина ковзання або площина гідродинамічного зсуву розташована при  $x=d^{ek}$ . Потенціал у площині ковзання – це електрокінетичний або  $\zeta$ -потенціал; густина електрокінетичного заряду  $\sigma^{ek}$ . У цілому ця система електронейтральна:  $\sigma^0 + \sigma^i + \sigma^d = 0$ .

електричним полем (електрофорез, електроосмосом), зазвичай дуже тонкий шар рідини прилипає до поверхні. Це гідродинамічно застійний (stagnant) шар, який тягнеться від поверхні на певну відстань  $x < d^{ek}$ , де знаходиться гідродинамічна площина ковзання (ГПК), цей шар гідродинамічно нерухомий, але може бути електропровідним. Фактично частинка разом із застійним шаром ведуть себе як одне ціле, радіус такої об'єднаної частинки часто називають фізичним радіусом частинки. ЗПГ інтерпретується як межа між недифузною та дифузною частинами ПЕШ, але точно локалізувати її складно. ГПК інтерпретується як межа між гідродинамічно рухомою і нерухомою рідиною. Насправді жодна із цих меж не є різкою. Однак рух рідини може бути утруднений в області сильної взаємодії іонів з поверхнею, тому іммобілізація рідини поширюється далі, ніж початок дифузної частини ПЕШ. Це означає, що на практиці  $\zeta$ -потенціал дорівнює або менше за величиною, ніж потенціал дифузного шару,  $\psi^d$ .

Як формується застійний шар та які його властивості досі не зрозуміло. Були припущення, що такий шар утворюється тільки на шорстких поверхнях [11] або він з'являється внаслідок в'язкоелектричного ефекту, тобто збільшується в'язкість прилиплої рідини, що викликано поляризацією поля подвійного шару [12]. Однак, застійні шари можуть утворюватися і на однорідних гладких поверхнях, і на незаряджених поверхнях. Стандартні теорії таких електрокінетичних явищ передбачає розв'язок рівнянь руху з рівняннями поля та враху-

вання певних граничних умов [13-15]. У цих теоріях частинка разом із застійним шаром розглядається як тверде інертне тіло. Поверхнева провідність у двошаровій частині за площиною ковзання враховується автоматично. Було виявлено, що для застійних шарів, що примикають до твердих неворсистих поверхонь, ці рухливості трохи нижчі, ніж в основній матриці.

Теорія Смолуховського [2] справедлива для непровідних частинки за умови, що радіус кривизни  $a$  значно перевищує радіус Дебая  $\kappa^{-1}$ :  $ka \gg 1$ . При цьому, впливом поверхневої провідності як у дифузній, так і у внутрішній частинах ПЕШ та його поляризацією, нехтують. Для достатньо високих потенціалів теорія непридатна. У випадку концентрованих систем не можна нехтувати можливістю перекриття подвійних шарів сусідніх частинок.

У зв'язку з переліченим, оцінки  $\zeta$ -потенціалу, особливо для систем наночастинок, видається актуальним. На відміну від існуючих моделей, ми включаємо у свою модель перехідну область між шаром Штерна та ГПК, яка є початковою частиною дифузного ПЕШу. Будуємо теорію електропровідності суспензії таких частинок з урахуванням такої внутрішньої структури і виводимо для електролітів (суспензій) вирази для ефективної провідності системи.

В нашій теорії ми надмірно не деталізуємо властивості застійного шару ПЕШ, основними параметрами виступають його товщина і відносна величина провідності. Модель значно поглиблює недавні теоретичні результати [16,17], які виявилися дуже ефективними при застосуванні до неупорядкованих систем твердих частинок, твердих композитних електролітів і полімерних композитних електролітів. Основна особливість теорії полягає в тому, що мезоструктура і властивості суспензії описуються за допомогою моделі макроскопічно однорідною, ізотропною дисперсією частинок з морфологією тверде ядро–проникна оболонка, вкраплених в однорідну матрицю з провідністю  $\sigma_0$ . Оболонки частинок електрично неоднорідні в радіальному напрямку, профіль їх провідності  $\sigma_2(u)$  неперервний. Компоненти, що перекриваються, підкоряються правилу домінування, згідно з яким локальне значення провідності визначається відстанню від даної точки до найближчої частинки. Електродинамічна гомогенізація моделі враховує ефекти поляризації та кореляції багатьох частинок і є внутрішньо замкнутою.

**2. Модель провідності нанофлюїдів.** Сформулюємо основні ідеї роботи. Ми побудували теорію, яка дозволяє оцінити  $\zeta$ -потенціал через ефективну провідність  $\sigma_{\text{eff}}$ . Маємо формулу для провідності, при певних припущеннях щодо провідності застійного шару, отримуємо ефективну провідність в залежності від товщини застійного шару і  $\zeta$ -потенціалу. Оскільки  $ka$  і концентрація частинок величини контрольовані можемо знайти швидкість зміни провідності з концентрацією, яка експериментально вимірюється. Отримаємо замкнений вираз між товщиною шару і  $\zeta$ -потенціалом. Якщо знаємо товщину можемо оцінити потенціал, або навпаки, знаючи потенціал, знайти товщину шару. Далі незалежним методом можна знайти гідродинамічний радіус частинки, наприклад, методами

лазерної кореляційної спектроскопії, коли розглядається розсіяння світла в наноплїюдах. Знаючи коефіцієнт дифузії Смолюховського-Ейнштейна, можемо знайти фізичний радіус частинки. Такі дослідження проводились для наноплїюдів ізопропанол/ $Al_2O_3$  [18]. Знаючи радіус  $i$  та знаючи  $ka$  можемо знайти  $\zeta$ -потенціал. Цей метод не вимагає ніяких додаткових припущень. Достатньо провести в таких системах серію незалежних, але одночасних вимірів, знайти провідність та радіус. Маючи дані наночастинок, можна знайти товщину області, яка прилипає до частинки, та оцінити  $\zeta$ -потенціал.

Теорія базується на результатах, отриманих методом компактних груп [19-21] для систем частинок тверде ядро–проникна оболонка [16,17]. Суспензія моделюється як суміш твердих ядер (які відповідають частинкам реальних систем) радіусом  $a$ , провідністю  $\sigma_1$  та об'ємною концентрацією  $c$ , і прилеглих до них проникних оболонок, що складаються з двох частин: внутрішньої оболонки з відносними товщиною  $u^* = (R - a) / a$  і зовнішньої оболонки (пов'язаної з рухливою частиною дифузного ПЕШ).  $R$  – радіус частинок разом із прилеглим застійним шаром. Оболонки є електрично неоднорідними, з розподілом електропровідності  $\sigma_2(u)$ . Частинки і базова рідина з провідністю  $\sigma_0$  вкраплені в матрицю з провідністю  $\sigma_{eff}$ . Для оцінки об'ємної концентрації ядер разом з оболонками  $\phi(c, u)$  використовуємо дві граничні моделі – вільно проникних [22,23] та твердих оболонок.

У рамках методу компактних груп суспензія розглядається як сукупність макроскопічних областей (компактних груп) з лінійними розмірами, набагато меншими за довжину хвилі зовнішнього поля в системі. З одного боку, такі групи мають симетрію та макроскопічні властивості всієї системи. З другого боку, у порівнянні з довжиною хвилі поля вони фактично є точковими. Використовуючи методи теорії узагальнених функцій і спеціальне представлення пропагатора електромагнітного поля, у довгохвильовому наближенні можна виокремити внески цих груп, уникаючи при цьому деталізації процесів перевипромінювання та кореляцій між частинками. Доводиться, що ці внески являються визначальними та формують ефективні квазістатичні діелектричні та провідні властивості суспензії.

Головне рівняння для ефективної провідності з високопровідним внутрішнім шаром  $\sigma_2(u) \gg \sigma_{eff}$  для  $u \in (0, u^*)$  та непровідними частинками  $\sigma_1 \rightarrow 0$  має вигляд [24]:

$$\begin{aligned} & \left[ 1 - \phi(c, u^*) \right] \frac{\sigma_0 - \sigma_{eff}}{2\sigma_{eff} + \sigma_0} + \phi(c, u^*) - \frac{3}{2}c - \\ & 3\sigma_{eff} \int_{u^*}^{\infty} \frac{\partial \phi(c, u)}{\partial u} \left[ \frac{1}{2\sigma_{eff} + \sigma_2(u)} - \frac{1}{2\sigma_{eff} + \sigma_0} \right] du = 0 \end{aligned} \quad (1)$$

Схожі співвідношення виводимо і для випадків  $\sigma_2(u) \ll \sigma_{eff}$  та  $\sigma_2(u) \approx \sigma_{eff}$ . Усі доданки цього рівняння взаємопов'язані та мають прозорий фізичний зміст: перший доданок описує внесок базової рідини; другий – це внесок части-

нок, ефективна провідність яких включає ефект іонного транспорту в шарі Штерна; третій описує внесок внутрішньої частини дифузного шару; четвертий – внесок зовнішньої частини дифузного шару. За площиною ковзання в області  $u > u^*$  провідність формується рухливими іонами в дифузному шарі та підкоряються розподілу Больцмана. Профіль електричної провідності в дифузній частині ПЕШ для  $u > u^*$ :

$$\sigma_2(u) = e\mu_+(u)Z_+n_+^{(0)}e^{-Z_+y(u)} - e\mu_-(u)Z_-n_-^{(0)}e^{-Z_-y(u)} \quad (2)$$

де  $e$  – елементарний заряд;  $\mu_+, \mu_-$  – рухливості відповідно катіонів та аніонів із зарядовими числами  $Z_+, Z_-$  та середніми концентраціями  $n_+^{(0)}, n_-^{(0)}$ ;  $y(u)$  – розподіл потенціалу в дифузній частині ПЕШ. Знаходження останнього є нетривіальною багаточастинковою задачею, але у випадку, коли перекриттям оболонок можна нехтувати, використовуємо прості моделі, наприклад, Гуї-Чепмена для плоскої моделі:

$$y(u) = 2 \ln \left[ \frac{1 - |\gamma| e^{-kau}}{1 + |\gamma| e^{-kau}} \right], \quad \gamma \equiv \tanh \left( \frac{e\zeta}{4kT} \right) \quad (3)$$

де  $k$  – стала Больцмана;  $T$  – температура. Для розбавлених суспензій знаходимо величину  $\frac{1}{\sigma_0} \frac{\partial \sigma_{\text{eff}}}{\partial c}$ , яку експериментально можна поміряти:

$$\frac{1}{\sigma_0} \frac{\partial \sigma_{\text{eff}}}{\partial c} = 3(1 + u^*)^3 - \frac{9}{2} + 9 \int_{u^*}^{\infty} (1 + u)^2 \frac{\sigma_2(u) - \sigma_0}{2\sigma_0 + \sigma_2(u)} du \quad (4)$$

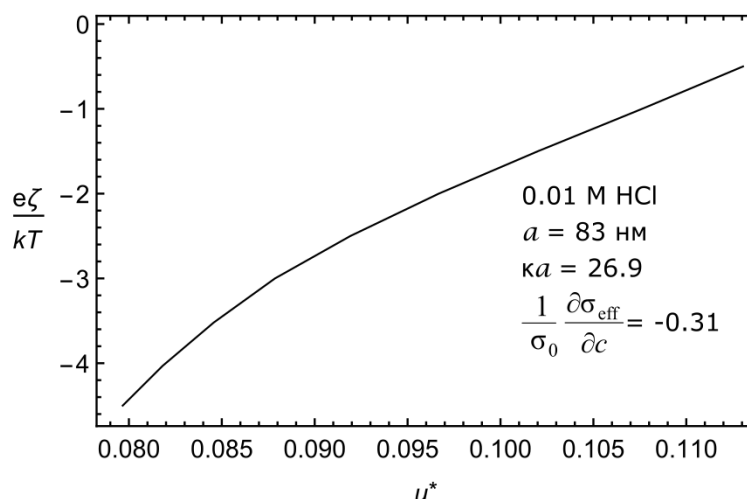
Скористаємося формулою (4) для оцінки знизу товщини застійного шару. Згідно з експериментальними даними [25], для суспензії частинок латексу В радіусом 235 нм у водному розчині HCl молярністю  $M = 0.005$  ( $ka - 54.6$ ) при значенні  $e\zeta/kT = -3.22$  похідна  $\frac{1}{\sigma_0} \frac{\partial \sigma_{\text{eff}}}{\partial c} = -0.85 \pm 0.07$ . Для цих даних формула (4)

дає  $u^* = 0.052$ , що відповідає товщині застійного шару приблизно 12 нм. Можна очікувати, що для наночастинок з паспортним радіусом  $\leq 100$  нм застійний шар з такою самою товщиною повинен збільшувати їх фізичний розмір на  $\geq 12\%$ . Таке зростання розміру частинок можна зареєструвати оптичними методами.

У роботі [18] методами лазерної кореляційної спектроскопії [26,27] визначалися характерні розміри оптичних неоднорідностей наночастинок ізопропанол/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Вимірювання проводилися на оригінальній установці методом гомодинування [28]. Характерні фізичні розміри наночастинок визначалися за допомогою результатів вимірювання кореляційної функції інтенсивність-інтенсивність розсіяного у гауссовому наближенні для флуктуацій:

$$G^2(\tau) = \langle I(0)I(\tau) \rangle = A + B \exp(-2Dq^2\tau) \quad (5)$$

де  $D = \frac{kT}{6\pi\eta r}$  – коефіцієнт дифузії Смолуховського-Ейнштейна,  $q$  – зміна хвильового вектора внаслідок розсіяння.



**Рис.2.** Приклад залежності  $\zeta$  - потенціалу від  $u^*$  для суспензій латексних частинок радіусом  $a = 83$  нм ( $ka = 26.9$ ) у водному розчині 0.01 М НСІ для експериментального значення  $\frac{1}{\sigma_0} \frac{\partial \sigma_{\text{eff}}}{\partial c} = -0.31$  [25].

Характерний розмір частинок визначався як гідродинамічний радіус [27]

$$r = \frac{8\pi n^2 \sin^2\left(\frac{\theta}{2}\right) kT \tau_c}{3\eta \lambda_0^2} \quad (6)$$

де  $n$  – показник заломлення розчину,  $\theta$  – кут розсіяння,  $\tau_c$  – час кореляції,  $\eta$  – коефіцієнт динамічної в'язкості,  $\lambda_0$  – довжина хвилі падаючого випромінювання.

Дані у роботі [18] свідчать про зміну гідродинамічного радіуса частинок  $\text{Al}_2\text{O}_3$  від 53 до 86 (тобто до 62%) нм при збільшенні масової концентрації наночастинок в ізопропанолі від 0,036 до 4,2%.

**Висновки.** На основі проведеного аналізу показано, що визначення  $\zeta$  - потенціалу нанофлюїдів можливе шляхом комбінації методів електричної спектроскопії та лазерної кореляційної спектроскопії. Запропонована теорія дозволяє уникати неоднозначності при інтерпретації результатів електрофоретичних вимірювань на основі класичних моделей. У запропонованій моделі ефективна провідність виражена через товщину застійного шару і  $\zeta$ -потенціал. Оцінюючи швидкість зміни провідності в залежності від концентрації методом електричної спектроскопії, отримано залежність між товщиною застійного шару  $u^*$  та  $\zeta$ -потенціалом. Аналізуючи розсіяння світла незалежним методом лазерної кореляційної спектроскопії, можна знайти гідродинамічний радіус частинки. Маючи паспортні дані наночастинок, далі можна оцінити  $u^*$  та знайти  $\zeta$ -потенціал.

Представляють інтерес організація й проведення відповідних експериментів та практична апробація запропонованої методики.

### Література:

1. *Hunter R. J.* Foundations of Colloid Science, Oxford University Press, Oxford, 2001. – 640p.
2. *Lyklema J.* Fundamentals of Interfaces and Colloid Science, Academic Press, New York, Vol. II, 1995. – 844p.
3. *Morgan H., Green N.G.* AC Electrokinetics: Colloids and Nanoparticles, Research Studies Press Ltd., Baldock, Hertfordshire, England, 2003. – 341p.
4. *Dukhin S.S.* Surface and Colloid Science, Vol. 7 // *Matijević E. (Ed.)*, John Wiley, New York, 1974. – 356p.
5. Interfacial Electrokinetics and Electrophoresis // *Delgado A.V. (Ed.)*. Marcel Dekker, New York, 2001. – V.106. – P.1012.
6. *Lyklema J.* Electrified interfaces in aqueous dispersions of solids // Pure and Applied Chemistry. – 1991. – V.63, №6. – P.895-906.
7. *Delgado A.V., Gonz'alez-Caballero F., Hunter R.J., Koopal L.K., Lyklema J.* Measurement and Interpretation of Electrokinetic Phenomena (IUPAC Technical Report) // Pure and Applied Chemistry. – 2005. – V.77, №10. – P.1753-1805.
8. *Li X.F., Zhu D.S., Wang X.J., Li H.* Thermal conductivity enhancement dependent pH and chemical surfactant for Cu-H<sub>2</sub>O nanofluids // Thermochimica Acta. – 2008. – V.469, №1. – P.98-103.
9. *Lee D.* Thermophysical properties of interfacial layer in nanofluids // Langmuir. – 2007. – V.23, №11. – P.6011-6019.
10. *Lyklema J., Rovillard S., de Coninck J.* Electrokinetics: the properties of the stagnant layer unraveled // Langmuir. – 1998. – V.14, – P.5659-5663.
11. *Bikerman J. J.* Surface Chemistry for Industrial Research; Academic Press: New York, 1948. – P.208.
12. *Lyklema J.* On the slip process in electrokinetics // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. – 1994. – V.92. – P.41-49.
13. *Dukhin S.S., Derjaguin B.V.* Electrokinetic Phenomena in Surface and Colloid Science // *Matijević, E. (Ed.)*; Wiley: New York, 1974. – V.7. – P.1-351.
14. *O'Brien R.W., White L.R.* Electrophoretic mobility of a spherical colloidal particle // J. Chem. Soc., Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 2: Molecular and Chemical Physics. – 1978. – V.74. – P.1607-1626.
15. *Fixman M.J.* Thin double layer approximation for electrophoresis and dielectric response // Chemical Physics – 1983. – V.78. – P.1483-1491.
16. *Sushko M.Ya., Semenov A.K.* Rigorously solvable model for the electrical conductivity of dispersions of hard-core-penetrable-shell particles and its applications // Physical Review E. – 2019. – V.100. – P.052601, 14pp.
17. *Sushko M.Ya., Semenov A.K.* A mesoscopic model for the effective electrical conductivity of composite polymeric electrolytes // Journal of Molecular Liquids – 2019. – V.279. – P.677-686.
18. *Железный В.П., Семенюк Ю.В., Гоцульский В.Я., Никулин А.Г., Шимчук Н.А., Лукьянов Н.Н.* Методические особенности изучения процессов кипения в свободном объеме наноплюида изопропанол/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> // Восточно-Европейский журнал передовых технологий. – 2014. – V.68. – P.39-45.
19. *Сушко М.Я.* О диэлектрической проницаемости суспензий // Журнал Экспериментальной и Теоретической Физики. – 2007. – Т.132, №2. – С. 478-484.
20. *Sushko M.Ya.* Effective permittivity of mixtures of anisotropic particles // Journal of Physics D: Applied Physics. – 2009. – V.42, – P.155410, 9pp.

21. *Sushko M.Ya.* Effective dielectric response of dispersions of graded particles // *Physical Review E*. – 2017. – V. 96. – P.062121,8pp.
22. *Rikvold P.A., Stell. G.* D-dimensional interpenetrable-sphere models of random two-phase media: Microstructure and an application to chromatography // *Journal of Colloid and Interface Science*. – 1985. – V.108, №1. – P.158-173.
23. *M. Rottureau, J. Gimel, T. Nicolai, D. Durand.* 3d Monte Carlo simulation of site-bond continuum percolation of spheres // *The European Physical Journal E*. – 2003. – V.11, №1. – P.61-64.
24. *Balika S.D, Sushko M.Ya.* Role of interface effects in the formation of the electrical conductivity of electrolyte-based suspensions // *Abstr. of 9<sup>th</sup> International Conference Nanotechnologies and Nanomaterials*. – Lviv, Ukraine. – 2021. – P.445.
25. *Zukoski C.F., Saville D.A.* An experimental test of electrokinetic theory using measurements of electrophoretic mobility and electrical conductivity // *Journal of Colloid and Interface Science*. – 1985. – V.107, №2. – P.322-333.
26. *Ахманов С.А., Дьяков Ю.Е., Чиркин А.С.* Введение в статистическую радиофизику и оптику. – М.:Наука, 1981. – 640с.
27. *Cummins H.Z., Pike E.R.* Photon correlation and light beating spectroscopy. – England: Great Malvern, Royal Radar Establishment, 1974. – 583p.
28. *Заремба В.Г., Салистра Г.І., Гоцульський В.Я., Чечко В.Е.* Визначення моментів старших кореляційних функцій електромагнітних полів при одноточковій реєстрації // *УФЖ*. – 1995. – Т.40(6). – С.638–639.

***Balika S.D.***

**Determination of  $\zeta$ -potential of nanofluids based on electrolyte solutions from the measurements by the methods of electrical spectroscopy and laser correlation spectroscopy**

SUMMARY

*The work discusses the problem of measurement of the  $\zeta$ -potential for electrolyte-based suspensions of nanoparticle. A theory is presented for the effect of the diffuse electric double layer, including the interphase (stagnant) layer, on the effective conductivity of such suspensions. The theory is based on the method of compact groups of inhomogeneities applied to a model system of hard-core–penetrable-shell particles embedded together with the base liquid in a uniform host of the conductivity  $\sigma_{\text{eff}}$ . The cores represent the particles. The shells are electrically inhomogeneous in the radial direction, their conductivity profile being a continuous function  $\sigma_2(r)$ . The overlapping components obey the rule of dominance, according to which the local conductivity value is determined by the distance from the point to the center of the nearest particle. This model is possible to analyze rigorously in the static limit. The desired conductivity is found from the integral relation which allows us to express the electrical conductivity in the terms of the  $\zeta$ -potential, thickness of the stagnant layer, matrix molarity, etc. The theory reveals the existence of different scenarios of behavior of the conductivity depending on the geometrical and electrical parameters of the stagnant layer. It is shown that the functional dependence between the thickness and  $\zeta$ -potential can be obtained from the rate of change of the conductivity with concentration for diluted suspensions; this rate can be*

*measured experimentally. It is pointed out that the hydrodynamic radius of a nanoparticle can be obtained from the Smoluchowski-Einstein diffusion coefficient, which can be measured by the method of laser correlation spectroscopy. We give all necessary estimates and relations to demonstrate the opportunity of measuring the  $\zeta$ -potential by analyzing together the results obtained by the indicated methods. Namely, in order to find the  $\zeta$ -potential, it is necessary to simultaneously do a series of independent measurements: find the slope of the conductivity and estimate the thickness of the stagnant layer.*

**Keywords:**  $\zeta$ -potential, electric conductivity, electric double layer, stagnant later



УДК: 533.9, 524.1

**Doykov D.M.<sup>1</sup>, Doykov M.D.<sup>2</sup>**<sup>1</sup> *Odessa National Maritime University, doikov@mail.bg*<sup>2</sup> *Plovdiv University Paisii Hilendarski, Bulgaria, marik.doikov@gmail.com***Features of the interaction of space plasma flows with atmospheric aerosols of the Earth**

*We considered the interaction of solar plasma flows with atmospheric gas containing molecules and particles with a condensed dispersed phase (hereafter CDF). Modeling and calculations of existing electric currents and their structure are carried out. Conclusions are made about the influence on the structure of the current both from the side of the atmosphere and from the side of space flows of different composition. The equation of motion of the plasma with the CDF in the Earth's ionosphere is considered. Conclusions are made about the influence of CDF on the thermal balance of the plasma. Cosmic plasma flows include a component with high-energy particles and form showers of secondary radiation and currents of cosmic radiation that are not involved in the operation of current tubes. It has been proven that in the discharged layers of the ionosphere, plasma flows mixed with CDF are subjected to significant additional heating by CDF particles. Heavy ionization losses lead to the formation of a secondary electronic component in the upper atmosphere. It has been proven that the electrons arising in this case are drawn into the main plasma flow. The work emphasizes that the registration of shown of secondary particles is a diagnostic criterion useful for calibrating the structure of the plasma flow in the lower part of the Earth's atmosphere. It is noted that small absolute values of currents of protons and particles are compensated by their significant kinetic energy. In the lower layers, CDF particles are a heat-dissipating agent. Explosive processes produced by fluctuations in plasma flows, electric current and cause fluctuations in currents inside magnetic tubes. The possibility of their influence on the operation of power supply networks during strong solar flares and their influence on the operation of power lines in the mountains around the polar and equatorial zones is separately noted. The impact parameters depend on the amplitude fluctuations of the physical parameters of the medium that forms the atmospheric currents. It is shown that the significant amplitude character of changes in atmospheric currents and large induction areas of the systems form a significant additional EMF during the indicated disturbances. An analysis of the necessary equipment for monitoring the measurement of the induced voltage during fluctuations in the current structures of the layers of the Earth's atmosphere was carried out.*

**Keywords:** *ionosphere plasma, plasma with CDF in magnetic tubes of the ionosphere, local magnetic fields.*

**1. Introduction.** The Earth's atmosphere is constantly exposed to directed flows of cosmic plasma. As a result of their interaction with a magnetic field produce currents of electrons, protons, and less often  $\alpha$ -particles. During the period of meteor activity several times a year, the presence of the dust component of the interplanetary medium should be added to these fluxes. The well-known distribution function of these particles  $N(a)$  by size  $a$  is presented as  $N(a) = N_0 a^{-3.4}$  where  $N_0$  is the total concentration of dust particles in  $1 \text{ cm}^3$ . In interplanetary space, the concentration of particles is on average 3% of the concentration of atoms. The concentration of atoms is 3 particles per  $1 \text{ cm}^3$ . When the Earth collides with the meteor showed that  $N_0$  increases to  $10 \text{ cm}^3$  and more. Being in the radiation field of the Sun, such particles

create a significant positive charge [1]. The maximum speed of the CDF during a head-on collision with the atmosphere does not exceed 60 km/s. According to the distribution  $N(a)$  presented above, the CDP particles are maximally provided with small sizes. Observations show that the atmosphere "burns" larger particles while small particles are entrained by the plasma. The distribution function  $N(a)$  is characterized shows that the quantitative fraction of small particles is much larger than the particles with large sizes. Moreover, half of the total mass of CDP falls on small particles. When micro- and nano-particles of space plasma dust interact with the Earth's magnetic field, the CDF is involved in a directed current motion towards the poles. Protons and  $\alpha$ -particles experience significant ionization losses in the form of a decrease in kinetic energy, which increases the electron concentration and the degree of ionization of the atmospheric plasma. As a result, electric currents in various layers of the atmosphere are amplified. Such currents, induced by the interaction of charged cosmic particles, radioactive cosmic dust, and solar wind currents, cause variations in the local, near-surface magnetic field. Particular attention consists the phenomena of transport and heat-mass-exchange in plasma flows with CDP moving towards the poles. The variations of the magnetic field leads to fluctuation boundaries of the induced magnetic field. During strong magnetic storms, it was found that the regular magnetic field lines are strongly deformed, pressed from the side of the normal component of the flow direction to the earth's surface. In the deformed state, the magnetic field has a large bend towards the equator. This indicates that magnetic flux variations may occur near the equatorial atmosphere. In the "saddle" type configuration is formed additional equatorial current. The presence of the equatorial current and its rather significant fluctuations in the case of strong solar activity leads to the appearance of an induced inductive current along the entire surface of the equator and adjacent regions of the globe. In this case, one should expect the appearance of induced currents in open conductors in high-mountainous regions of middle geographic latitudes. Particularly in power lines.

**2. Physical conditions in the Earth's atmosphere in the zone of collision of plasma flows.** In the upper layers of the Earth's atmosphere, the number of ions are  $n_i \approx 10^8 \text{ cm}^{-3}$ ,  $Z_d$  is the dust grain charge  $Z_d \approx (3 - 8) \cdot 10^3$  electric charge units.  $T_e$ , particle temperature in eV (1-2 eV), the size  $a$  is about 3-10 microns. Let us introduce the dimensionless charge  $\bar{Z}$  instead of the charge number of the CDP particle  $Z_d$ .

$$\bar{Z} = \frac{Z_d e^2}{a T_e} \quad (1)$$

Where  $T_e$  in eV,  $a$  is the particle radius in cm. In the intervals of the considered parameters,  $\bar{Z}_d \approx 10^{-4}$ . Under these conditions, the dusty plasma is considered ideal. The presence of fluxes of positively charged ions and electrons through the particle surface noticeably changes the actual size of the screening region around the charged particle. In our case, the size of such a region is determined by the ionic Debye radius  $\lambda_{Di}$

$$\lambda_{Di} = \sqrt{T_i / 4\pi n_i e^2} \approx (1 - 2) \text{ km} \quad (2)$$

The fluxes of the gas component of the Low Temperature Plasma (therefore) through individual dust particles are given by the mean free paths of the ions. For free paths by dust particles of radius for  $\lambda_{fp}$  we have the formula:  $\lambda_{fp} = (\lambda_{Di})^2/aP$ , where  $P = n_d \bar{Z}_d / n_{i,0}$ . Substitution of all data leads to the inequality  $\lambda_{fp} \gg \lambda_{Di}$ .

When a supersonic shock front passes through a dusty plasma at rest, the average distance between particles ahead of the front decreases. At this moment, the self-potential energy of the KDF particles in the plasma is  $U$  ( $U = Z_d^2 e^2 / 2a$ ) changes so that the "effective" charge is shifted downward.

At the same time, observations record that the heating of the gas reaches 40,000 K in the upper ionosphere. Within the framework of the above physical conditions, a sharp rise in temperature can be caused only when the impact interaction in the boundary layer is maintained for a long time. The capture of radioactive charged particles CDP and the solar wind by the Earth's magnetic field is carried out in a rarefied part of the atmosphere. Their further directed motion towards higher densities and the fluctuations of the concentrations of moving particles in magnetic tubes, which were originally laid down by solar flares, are the subject of our work.

The variability of the charges of the dust particles themselves leads to the fact that in the potential electric field  $\mathbf{E} = -\nabla\varphi$  ( $\varphi$  is the potential of the electric field), the force acting on the dust particle is no longer regularly potential. In this way, systems of charged dust particles of finite size differ from the usual physical ensemble of point charged particles. As a result, an excitation of a vortex electric field appears during the movement of the CDP, expressed by the relations:  $[\nabla \times Z_d \mathbf{E}] = [\nabla Z_d \times \mathbf{E}] \neq 0$ . One of the reasons for the excitation of eddy electric fields is the presence of a charge gradient in CDP particles is  $(\nabla Z_d)$ . We believe that the self-radiation of dust will be recorded by ground-based instruments simultaneously with the recording of infrasonic frequencies [2, 3].

In a plasma flow, the interaction of the gas component with highly charged dust generates a high shear viscosity. That is, the dust is more strongly carried away by the gas when the direction of its flow changes. The latter circumstance leads to the fact that cosmic dust and dust from meteor showers, having small dimensions and a large charge, become part of the meridian and equatorial flows - electric currents.

**3. The equations of hydrodynamics.** Let us consider the deceleration of one counter gas jet by an infinite plane-parallel NTP flow with a CDP. Let us attribute the particle size distribution to the CDP as  $N(a) = N_0 a^{-3.5}$  As noted in [1,6], the interstellar medium placed in powerful high-energy radiation fields has a bell-shaped (monodisperse) size distribution. Thus, for considered flow, we have two continuity equations for gas and CDP separately, and one equation for a counter flow of gas (generally at rest). The average mass fraction of particles is 1% of the total mass of the interstellar medium. Mass and volume fractions of CDP are denoted by the index  $p$ . Index  $i$  denotes the corresponding coordinates:  $i = 1,2,3 \rightarrow x,y,z$ . With a sufficiently strong rarefaction of the medium, we consider the collision of counter-moving particles with a gas - equation (3a) and gas with gas (3b).

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho + \rho_p) + \frac{\partial}{\partial x_i}(\rho u_i - \rho_p u_{pi}) = 0, \quad (3a)$$

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho + \rho_w) + \frac{\partial}{\partial x_i}(\rho u_i - \rho_w u_{wi}) = 0. \quad (3b)$$

There is also an interaction of particles with the flow's own gas. However, compared with the interaction with the incident flow, this interaction can be neglected. The interaction of particles with gas is taken into account at the stage of constructing the momentum conservation equation in the form of a hydrodynamic analogy of Newton's second law. Assuming that the volume occupied by the CDP is insignificant, a new term appears in the equations of motion for two different phases in the form of an external force  $F_{pi}$  acting from particles per unit volume of gas. Then for the accompanying gas we have:

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho u_i) + \frac{\partial}{\partial x_j}(\rho u_i u_j) = \frac{\partial}{\partial x_j}(-p\delta_{ij} + \tau_{ij}) + F_{pi} \quad (4)$$

For a counter flow of gas, relation (4) will be rewritten in the form:

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho u_{w,i}) + \frac{\partial}{\partial x_j}(\rho u_{w,i} u_j) = \frac{\partial}{\partial x_j}(-p\delta_{ij} + \tau_{ij}) + F_{p;w,i} \quad (5)$$

The interaction between particles corresponds to the equations of motion in the form:

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho_p u_{p,i}) + \frac{\partial}{\partial x_j}(\rho_p u_{p,i} u_{p,j}) = -F_{p,i} \quad (6)$$

Where  $\tau_{ij}$  is the viscous stress tensor for the gas in which the particles keep it undisturbed. For given parameters of the problem, in layers with a large regular component, a random (including Brownian) component and other types of pressure are excluded.

Of the numerous forms of the energy balance equation, it is more convenient to use the Marble expression [5]:

$$\begin{aligned} & \frac{\partial}{\partial t} \left[ \rho \left( e + \frac{1}{2} u_i^2 \right) \right] + \frac{\partial}{\partial x_j} \left[ \rho u_j \left( e + \frac{1}{2} u_i^2 \right) \right] = \\ & = \frac{\partial}{\partial x_j} \left[ u_j (-p\delta_{ij} + \tau_{ij}) - q_j \right] + Q_p + u_{pi} F_{pi}. \end{aligned} \quad (7)$$

and for a cloud of particles, the energy balance equation will

$$\frac{\partial}{\partial t} \left[ \rho_p \left( e_p + \frac{1}{2} u_{pi}^2 \right) \right] + \frac{\partial}{\partial x_j} \left[ \rho_p u_{pj} \left( e_p + \frac{1}{2} u_{pi}^2 \right) \right] = -Q_p - u_{pi} F_{pi} \quad (8)$$

It is necessary to dwell in more detail on the notation used and the interpretation of the quantities in formulas (5) and (6).  $Q_p$ ;  $u_{pi} F_{pi}$ . We represented that the power expended on the transfer of heat from the cloud of particles to the gas phase. Together with this the work performed by the particles passing through the gas. Of particular note the assumption about the "smoothing" of the continuum variables for the gas. The speed and temperature of the gas change strongly in the vicinity of a particle that

moves and exchanges heat with the gas. But the values of  $u_i$ ,  $T$  and  $p$ , which appear in continuum relations, are, in a sense, values averaged over a volume of gas containing a certain number of particles. The use of the same average values in the continuity, momentum, and energy relations requires that all traces of particles in the area of their direct influence quickly, during the time between one or two subsequent collisions, dissipate (become Brownian). In an ideal dusty plasma, this condition is not always satisfied. Especially if plasma particles and dust experience ionization losses as a result of moving in a directed plasma flow with a high intrinsic velocity. We have found that effective deceleration in the form of ionization losses occurs in the outer part of the Earth's atmosphere. At low altitudes from observation has been seen regular electric currents in magnetic tubes are already described in the thermodynamic approximation.

The simplified forms of the energy conservation equations adopted above for each phase, when using the appropriate equation of motion, lead to the following "thermodynamic" form:

$$\rho \left( \frac{\partial e}{\partial t} + u_i \frac{\partial e}{\partial x_i} \right) + p \frac{\partial u_i}{\partial x_i} = \left( Q_p - \frac{\partial q_i}{\partial x_i} \right) + \tau_{ij} \frac{\partial u_i}{\partial x_j} + (u_{pi} - u_i) F_{pi}, \quad (9)$$

$$\rho_p \left( \frac{\partial e_p}{\partial t} + u_{pi} \frac{\partial e}{\partial x_i} \right) = -Q_p \quad (10)$$

Equation (9) is suitable for gas and shows that the usual relationship for the energy balance is given by:

1. The rate of obtaining heat  $Q_p$  from the dispersed phase;
2. Energy dissipation rate  $(u_{pi} - u_i)F_{pi}$  of particles moving relative to the gas.

This leads to the fact that for a cloud of particles, under the assumptions made above regarding the processes of heat-mass transfer, the thermal energy of a particle can only be changed by the heat flux transferred to it from the outside. Taking this into account, from equation (9), the relation immediately follows:

$$\rho_p \left[ \frac{\partial}{\partial t} (u_{pi}^2 / 2) + u_j \frac{\partial}{\partial x_j} (u_{pi}^2 / 2) \right] = -u_{pi} F_{pi}. \quad (11)$$

Here, the work that occurs when the particles are slowed down by the gas affects only the kinetic energy of the cloud of particles. The processes of deceleration and heat transfer of the CDF, which connect the cloud of particles with the gas, can occur in any mode, with the corresponding Reynolds (Re) and Mach (M) numbers.

It often happens that the flows of the falling gas and dust mixture interact with the atmosphere in the Stokes regime (quadratic or hypersonic). In this case, an analytical description of the modes of motion of the current sheets is allowed. Therefore, the analytical solution of the problem presented above allows us to draw important conclusions and conduct a qualitative analysis based on the analysis of the characteristic times of transport processes in gas and dust plasma; the effects of current fluctuations in the atmosphere are tangible for sensitive ground-based magnetometers at low altitudes.

**3.1 Characteristic times of hydrodynamic phenomena.** Let us assume that the resistance of particles and heat transfer are described in a flow, where the law of resistance to the movement of particles of Stokes and the Nusselt number  $\bar{P}_k$ , ( $\bar{P}_k \approx 1$ ) are valid. Then for particles of radius  $r$  and mass  $m$  moving in a gas with viscosity  $\mu$ , the characteristic time is  $\tau_v$ :

$$\tau_v = \frac{m}{6\pi r\mu}. \quad (12)$$

$\tau_v$  is the time required for the CDF particle to decrease its speed relative to the surrounding gas,  $e^{-1}$  times from its initial value in the unaccelerated state. This time required to reach a steady velocity gives some idea of the process of interaction of gas with particles in comparison with the time  $T$  characterizing the flow. Particles in the flow of interplanetary gas begin to experience acceleration due to movement along a curvilinear trajectory with the simultaneous action of the Earth's magnetic field and friction against the gas at rest.

At  $\tau_v \gg \tau$  the particle enters the flow region and then leaves it before the elapsed time  $\tau$  is sufficient to noticeably change its motion in the form of deceleration and deviation from a rectilinear trajectory.

When  $\tau_v \ll \tau$ , the particle "adapts" to the local motion of the gas before it passes through a significant part of the area. If the motion of the gas is uniform, the cloud of particles assumes the same velocity very quickly. When the gas moves with acceleration along the magnetic tube, the flow of particles acquires a certain speed relative to the gas due to inertia and friction, and conditions are provided for the entrainment and acceleration of the particles. As a result, the particle velocities reach values close to the local gas velocity. Then the steady motion of the particle largely depends on the local motion of the gas.

The situation can be considered in a clearer physical context. Considering a gas accelerated to a characteristic velocity  $U_0$  over a characteristic length  $L$  (for example, the characteristic distances along which the flow moves). Then an acceleration  $U_0^2/L$  is applied to the particle, which leads to the sliding velocity of the particle  $U_s \equiv U - U_p$ . When the particle obeys the Stokes law, the following estimates can be obtained

$$\frac{U_s}{\tau_v} \sim \frac{U_0^2}{L} \rightarrow \frac{U_s}{U_0} \sim \frac{U_s \tau_v}{L} \equiv \frac{\lambda_v}{L}. \quad (13)$$

Here,  $\lambda_v$  is defined - the characteristic length at which the velocity is balanced, and then  $\lambda_v \equiv U_0 \tau_v$  is interpreted as the distance that the particle travels during its motion with the gas during the time  $\tau_v$ . During the time  $\tau_v$  the sliding speed of the particle on the gas decreases to  $e^{-1}$  from the initial value. Then we can conclude that the sliding velocity of the particle is always less than the value of the gas velocity. This is true on such scales when  $\tau_v$  is smaller compared to the characteristic length of the system  $L$ . Dynamically, this condition means that while moving in a gas cloud, the particles "adapt" to the slip values corresponding to the local gas acceleration, overcoming a small distance compared to the characteristic dimension's systems.

A similar discussion can be made for the temperature history of particles. The time of establishment of thermal equilibrium is defined as:

$$\tau_T = \frac{mc_p}{4\pi\sigma k}. \quad (14)$$

This is the time required for the temperature difference between the particle and the gas to decrease to  $e^{-1}$  from its initial value. When  $\tau_T/\tau \gg 1$ , the particle temperature is relatively independent of the local gas temperature, but is strongly related to its initial value. When  $\tau_T/\tau \ll 1$ , the particle temperature is determined mainly by local conditions; the difference between the particle and gas temperatures is of the order of:

$$\frac{T - T_p}{\Delta T} \sim \frac{U_0 \tau_T}{L} \equiv \frac{\lambda_T}{L}, \quad (15)$$

where  $\Delta T$  is a characteristic change in the gas temperature in the problem. We also define the thermal balancing length  $\lambda_T$ , which has the physical meaning of the distance that the particles are transported by the gas while they go through this balancing process. It is clear that the cloud of particles and gas are close to thermal equilibrium when  $\lambda_T \ll L$ . Comparison of equations (12) and (14) confirms that the rate and thermal relaxation processes are similar  $\tau_v \approx \tau_T$  when the Prandtl number is equal to 2/3. The relaxation time or relaxation length is used in the explicit formulation of the particle strength  $F_p$  and the heat transfer rate  $Q_p$  between the phases. The force acting on a particle moving through a gas is equal to  $6\pi\sigma\mu(U_p - U)$  so that for  $n$  non-interacting particles in a unit volume of space, the effective body force  $F_p$  is equal to:

$$F_p = n6\pi\sigma\mu(U_p - U) = nm \left( \frac{6\pi\sigma\mu}{m} \right) (U_p - U) = \rho_p \frac{U_p - U}{\tau_v}. \quad (17)$$

Similarly, the heat transferred from one particle to a gas is  $4\pi\sigma k(T_p - T)$  and the rate of heat transfer per unit volume is

$$:Q_p = n4\pi\sigma k(T_p - T) = (nm) \left( \frac{4\pi\sigma k}{mc_p} \right) c_p (T_p - T) = \rho_p c_p \left( \frac{T_p - T}{\tau_T} \right) \quad (18)$$

The use of these relations in equations (3) - (6) together with the equations of state for gas closes the main system of equations, except for the relations

$$\delta e = c_v \delta T, \quad (19)$$

$$\delta e_p = c \delta T_p. \quad (20)$$

In both cases necessary to reconsider the assumption of smoothed continuous variables and the constraint they impose. For example, the same  $T_p$  value has been used to indicate the surface temperature of a particle in the transport law and to determine the particle's internal energy in the energy equation. When considering a problem involving very rapid changes in gas temperature, the bulk temperature of a particle can lag significantly behind the surface temperature. For this reason, there is a thermal explosion of large particles flying into the atmosphere.

One limiting form of the coupled equations of gas-particle systems is instructive both physically and analytically. We want to continue observing until the small enough  $\tau_v$  and  $\tau_T$  that the local sliding velocity of the particles and the temperature difference of the gas particles also become small. When  $\tau_v \rightarrow 0$ , for example, the value of  $U_p$  obeys the following limit transition  $U_p \rightarrow U \rightarrow 0$ . The volumetric force

of the particle remains finite. Similarly, as  $\tau_T \rightarrow 0$ ,  $T_p \rightarrow T \rightarrow 0$ . The main limitation of the physical models under consideration is that the particle radius is small. While the number  $n$  of such particles per unit volume increases, so that  $\rho_p = nm$  usually remains constant. Then the immediate result of this restriction is that the number of dependent variables is reduced by two, i.e.  $T_p \equiv T$ ,  $u_{pi} \equiv u$ . From the equations  $\frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x_i}(\rho u_i) = 0$ ;  $\frac{\partial \rho_p}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x_i}(\rho_p u_{pi}) = 0$  it follows that as  $u_{pi} \rightarrow u$  it turns out that  $\frac{D(\rho_p/\rho)}{Dt} = const$  and this, in turn, indicates that the particles are "attached" to the mass element of the gas they are in. If the initial distribution of particles is stationary, then  $\rho_p/\rho \equiv k = const$  is constant for the entire medium. Under this condition, the equations of motion for the two phases can be combined to eliminate the interaction force, so that for an ideal gas we have the equation:

$$\frac{\partial u_i}{\partial t} + u_j \frac{\partial u_i}{\partial x_j} = \frac{-1}{(1+k)\rho} \frac{\partial q_i}{\partial x_i} + \frac{1}{(1+k)\rho} \frac{\partial \tau_{ij}}{\partial x_j}. \quad (21)$$

Combining the energy conservation equations (7) and (8) we get:

$$\frac{c_v + kc}{1+k} \left( \frac{\partial T}{\partial t} + u_j \frac{\partial T}{\partial x_j} \right) = \frac{-1}{(1+k)\rho} \frac{\partial q_i}{\partial x_i} + \frac{1}{(1+k)\rho} \tau_{ij} \frac{\partial u_i}{\partial x_j}. \quad (22)$$

In this case, the equation of state is reduced to the following form:

$$p = (1+k)\rho \left( \frac{R}{1+k} \right) T. \quad (23)$$

With the resulting form of equations, the analogy with ideal gases is complete. The physical system behaves exactly like an ideal gas with modified thermodynamic parameters: where the density is corrected by increasing to  $(1+K)\rho$ , and the molecular weight increases by  $(1+K)$  times the true value for a pure gas (no dust),  $c_p$ ,  $c_v$  is specific heat capacities at constant pressure and volume. Having determined the state of the system by the characteristic quantities  $\tau_v$  and  $\tau_T$ , we proceed to solving the problem. The use of the Stokes approximation allows us to reduce the solution of previous equations in the scope of the similarity method. Spatially this is Sedov dimension method with the Zel'dovich-Raiser correction. To do this, we pass to the group of dimensionless heat capacities and the associated coefficient  $\gamma$  (meaning the adiabatic exponent), which are a combination of the dimensional  $c_p$ ,  $c_v$  and the dimensionless quantity  $\gamma$  are redefined as follows:

$$\tilde{c}_v = \frac{c_v + kc}{1+k}, \quad \tilde{c}_p = \frac{c_p + kc}{1+k}, \quad \bar{\gamma} = \frac{c_p + kc}{c_v + kc} \quad (24)$$

Dimensionless groups of parameters, namely effective kinematic viscosity  $\nu^*$ , Reynolds number –  $\bar{R}_N$ , Mach number –  $\bar{M}$  and parameter –  $\bar{P}$  are also redefined as:

$$\nu^* = \mu/(1+\kappa)\rho \quad (25)$$



$$\left\{ \begin{array}{l} \bar{R}_N = \frac{U_0 L}{v^*} = (1+k)U_0 L / v \\ \bar{M} = \frac{U_0}{\bar{a}} = \frac{U_0}{a} \left\{ \frac{(1+k)(1+kc/c_v)}{(1+kc/c_v)} \right\} \\ \bar{P}_k = c_p \mu / \kappa \end{array} \right. \quad (26)$$

So that, in addition to the changed gas parameters, the effective flow becomes uniform for large Reynolds and Mach numbers. With a large mass fraction of particles, that is,  $K \gg 1$ , the Mach and Reynolds numbers increase markedly, then the ratio of heat capacities is close to unity. In this case, the flow of CDP particles behaves as a free molecular one. The convenience of the presented approach also lies in the fact that the resulting "equilibrium" limit is a solution around which one can build a series expansion under small perturbations. In this case, the expansion parameters are  $\tau_v/\tau$  or  $\lambda_v/\lambda$ . Let us indicate the initial and boundary conditions for the velocity and temperature of the particle. When  $\tau_v \rightarrow 0$  или  $\lambda_v \rightarrow 0$  the region in which the particle state relaxes from the initial state to stable slip experiences compression into a small boundary layer. Main conclusion is that the detailed nature of heat transfer and the laws of gas-dynamic resistance do not affect the nature of equilibrium in the above limit for  $\tau_v, \lambda_v \rightarrow 0..$

**4. The flows around a sphere.** Despite the irregular shape of dust falling into the Earth's atmosphere, the approximation of a flow around a sphere of radius  $R$  is one of the most frequently considered examples and illustrates the problems that arise in such applications. Meteor showers rarely collide head-on with the Earth's atmosphere. We often deal with intersecting courses of the Earth's movement of CDF streams, giving an average collision velocity of 5-20 km/s. The main part of large particles under the noted conditions is instantly destroyed, evaporates and burns in the upper layers of the atmosphere, forming a plasma column. At even lower velocities, the gas-plasma flows around a charged CDP particle according to the Rutherford law. In the limit of the lowest, subsonic velocities, we have an approximation of the motion of a CDP particle through an inviscid and incompressible fluid with a velocity potential in a steady equilibrium flow, defined as:

$$\varphi_o = u_0 r \cos \vartheta \left( 1 + \frac{1}{2} \left( \frac{R}{r} \right)^3 \right), \quad (27)$$

where  $r$  and  $\vartheta$  are spherical polar coordinates in an axially symmetric flow and  $u_0$  is the initial velocity uniform in orientation.

If the perturbed non rotational, equilibrium flows are small, the sliding velocity vector  $u_{s,1}$  is non-rotational. In this case particle sliding velocities follow from the potential  $\varphi_{s,i}$  i.e.,  $u_{s,1} = \frac{\partial \varphi_{s,1}}{\partial x_i}$ . Than equation of particle motion is reduced to a simple form of the integral of motion:

$$-\frac{u_0}{\lambda_v} \varphi_{s,1} + \frac{1}{2}(u_0^2 + v_0^2) = const \quad (28)$$

where  $u_0$  и  $v_0$  are components of the non-rotational equilibrium velocity can be written in terms of the slip velocity vector and the value  $\varphi_{s,1}$ .

Our interest in such a motion lies in the fact that in an appropriate ratio of the characteristic parameters of the system has next properties. The gas incident on the particle flows around it without noticeable energy losses. An important consequence of the latter is that the CDP particle accompanying the plasma current reaches the end point, the North (rarely South) magnetic pole.

If  $\left(\frac{u_0}{2\lambda_v}\right)^2 - C \frac{u_0^2}{R\lambda_v} > 0, v > 0$ . No impact occurs even at the forward stagnation point, and the particle cloud does not reach the body at all. In other words, the condition  $\frac{\lambda_v}{R} = \frac{1}{4C}$  gives the ratio between the parameters in the critical mode.

The value  $C$  is semi-empiric value and has been determined from the model experiment planned by us, which is close to the conditions of the physical problem being solved.

If  $\frac{\lambda_v}{R} > \frac{1}{4C}$  system going to blow. The case of the reverse inequality  $\frac{\lambda_v}{R} < \frac{1}{4C}$  does not allow particle collisions.

Thus, we come to the following conclusions:

1. Micro meteoric and interplanetary particles of sufficiently small sizes represent a stream accompanying the solar wind. The currents formed in this case in the magnetic tubes include electrons, protons, and charged CDP particles.

2. The above physical conditions for the functioning of currents in near-Earth magnetic tubes make it possible to conclude that the presence of significant CDP concentrations in the solar wind plasma leads to a significant redistribution of the energy balance. Due to energy loss by the electronic component [6]. The power of the flow decreases, the thermodynamic temperature increases due to the decrease in the energy of the directed motion of the plasma flow (solar wind). In this case, the current strength experiences fluctuations of interest to us.

3. The observed impulsive nature of solar flares leads to the fact that the solar wind flow has an irregular structure. Fluctuations in density, temperature, and pressure during the entry of plasma into the Earth's magnetosphere lead to fluctuations in the concentration of electric ions in magnetic tubes over the entire region.

**5. Examples, numerical estimates.** Physical aspects: The average resource of a solar flare was fixed with the help of the first satellites.  $M_{fl} \approx 10^{13}g$ ,  $N \approx 10^{40}$  (protons, electrons), regular solar wind velocity  $V_{SW} \approx 4 \cdot 10^7 cm/s$ . Observed flare temperatures in Sun is  $T \approx 10^8 K$ . Proton velocity  $V_p \approx 6 \cdot 10^7 cm/s$ ,  $V_e \approx 6,7 \cdot 10^9 cm/s$ . There are  $10^{13}$  electrons and protons per  $1 cm^3$  in the region of the Earth after a spherically symmetric explosion in the solar chromosphere. Electrons create a current of 1600 A, protons 1.6 A and particles have  $\mu A$ . After interaction with a mag-

netic field, the structure and direction of the current changes. The movement of charges along the normal is replaced by their movement along the meridian direction of the magnetic field along the magnetic tubes. The total charge resource is a multiple of  $(10^{29} - 10^{30})$  charge units. To obtain the total maximum possible current strength, it is necessary to know the duration of solar flares. Usually it is several days. Therefore, the structure of the current pulse is as follows. The maximum current amplitude is  $1,6 \cdot 10^{10} A$  for the entire flash period,  $1,6 \cdot 10^4 A$

**Geometric factors.** The configuration of the Earth's magnetic field is constantly changing. It has long been known that the magnetic poles change during geological epochs. However, during the processes under consideration, its unperturbed structure is known and can be considered in the next approximation. In the capture zone of LTP with QDF in the form of the solar wind, we assume a uniform rotation of the plasma along a magnetic tube of a cylindrical structure with a simultaneous outflow towards the poles. The role of each plasma component is defined above. Here we note that in order to cause the aurora, it is necessary that, after ionization losses, its energy potential be sufficient for this. Additional energy in the current sheet is achieved due to the cone-shaped narrowing of magnetic tubes near their entrance to the North or, more rarely, to the South Pole of the Earth. The plasma is sharply compressed, heats up and is able to ionize the middle layers of the Earth's atmosphere. Plasma fluctuations embedded at the point of entry into the atmosphere manifest themselves only in the near-surface layers of the atmosphere.

**Conclusions.** Phenomena accompanying the collective movement of LTP with CDP in the Earth's atmosphere have an impact on many types of practical activities. In addition to the destruction of the ozone layer and disruption of radio communications, the collision of the solar wind with the Earth's atmosphere leads to an atmospheric glow similar to auroras. In some cases, there are such amplitude fluctuations of the electric current inside the tubes of the Earth's magnetic field that it causes an overload of open-type power lines. It has always been believed that such a phenomenon can only be attributed to the electronic component of the solar wind. In the present work, the role of CDP of cosmic origin in the course of the noted processes was indicated. In addition to the CDP, the proton component causes active ionization along its track and forms a secondary electronic component. those. protons “pump” a magnetic tube with fast secondary electrons like cosmic showers from cosmic rays of significant energies [4,6]. Being "frozen" into the fiery clumps of the solar wind during flares, all plasma components have the same speed. In such a plasma, the main kinetic energy of directed motion is carried by protons. It is the proton component that is responsible for maintaining the auroras for a much longer time than the solar flare itself.

**Results:** In this article, we touched upon the role of the CDP in the formation of current structures inside magnetic tubes. The presence of the CDP leads to the following consequences in the plasma flow that forms the currents.

1. Only very small particles are present in the current sheet, which were carried towards the meridian and equatorial flows by the incident plasma flow.

2. The presence of dust in the current sheet actively removes kinetic energy for its own radiation and reduces the kinetic energy of chaotic motion.
3. At sufficiently low velocities and the criteria given in the work, the oncoming plasma flow goes around small particles without collisions with them.
4. Larger particles are destroyed and burned in the atmosphere and do not affect the formation of currents.
5. We have found that during the formation of current pulses for every second, the amplitude of the current strength changes in the likeness of atmospheric lightning. However, such a process of changing the amplitude during the day forms a constant additional EMF, causing overload and destruction of electrical networks.
6. The presence of the QDF reduces the amplitude of current disturbances.

**Authors' contribution:** DND formulated the theoretical foundations for the movement of charged meteor dust and plasma from solar flares in magnetic current tubes and makes up 60% of the volume of the article. DMD participated in the joint writing of all sections, personally developed and designed the technical means for further field studies of induced currents from plasma flows in the atmosphere in the highlands of Bulgaria. 40% of the volume of the article.

#### Reference:

1. *Дойков Д.М.* Формування та еволюція частинок конденсованої дисперсної фази у полі жорстких випромінювань // Фізика аеродисперсних систем. – 2019. – Вип.56. – С. 138 – 152
2. *Дойков Д.Н.* Колективні ефекти в запиленій плазмі з магнітним полем, опроміненим жорстким випромінюванням // Фізика аеродисперсних систем. – 2019. – Вип.57. – С. 121 – 135.
3. *Дойков Д.Н., Храпатий С.В.* Еволюція електронної функції розподілу по енергіях, в запиленій плазмі, що опромінюється жорстким випромінюванням / Дойков Д.Н., Храпатий С.В. // Фізика аеродисперсних систем. – 2020. – Вип.58. – С.138–141
4. *А.Е. Дубинов, Д.Ю. Колотков, М.А. Сазонкин.* Нелинейная теория ионно-звуковых волн в запыленной электрон-позитрон-ионной плазме. // ЖТФ. – 2012. – т. 82. Вып. – 5. С.7-15.
5. *F. E. Marble.* Dynamic of Dusty Gases. // Annu. Rev. Fluid Mech. -1970. – V.2. – pp. 397–446.
6. *D.N. Doikov.* Formation and Evolution of Dust Grains in the Hard Radiation Field: Astrophysical Applications/ Doikov D.N. // Astronomical and Astrophysical Transaction. – 2020. – Vol. 31. – Iss. 4. P. 431 – 442

*Дойков Д.М., Дойков М.Д.*

## **Особливості взаємодії потоків космічної плазми із атмосферними аерозолями Землі**

**Резюме.** У статті розглядається взаємодія потоків сонячної плазми з атмосферним газом, якій містять молекули та частинки з конденсованою дисперсною фазою (далі КДФ). Проведено моделювання та розрахунки існуючих електричних струмів та їх структури. Зроблено висновки про вплив на структуру струму як з боку атмосфери, так и з боку космічних потоків різного складу. Розглянуто рівняння руху плазми з КДФ в іоносфері Землі. Зроблено висновки відносно впливу КДФ на термобаланс плазми. Потіки космічної плазми включають компонент з частинками високих енергій і формують зливи вторинних випромінювань і струмів космічних випромінювань, не беруть участь у роботі струмових трубок. Доведено, що в розряджених шарах іоносфери змішані з КДФ потоки плазми зазнають значного додаткового нагрівання частинками КДФ. Вагомі іонізаційні втрати доводять до формування вторинної електронної компоненти у верхній атмосфері. Доведено, що електрони, які виникають у цьому випадку, залучаються до основного потоку плазми. У роботі підкреслено, що реєстрація зливів вторинних частинок є діагностичним критерієм, корисним для калібрування структури потоку плазми у нижній частині атмосфери Землі. Відзначено, що малі абсолютні значення струмів протонів та  $\alpha$ -часток компенсуються їх значною кінетичною енергією. У нижніх шарах ці частинки є тепло відвідним агентом. Вибухові процеси формують флуктуації потоків плазми, електричного струму і доводять до флуктуації струмів усередині магнітних трубок. Окремо відзначено можливість впливу на роботу мереж електропостачання під час сильних сонячних спалахів та їх вплив на роботу ліній електромереж у горах, навколо полярних та екваторіальних зон. Параметри впливу залежать від амплітудних флуктуацій фізичних параметрів середовища, формуючого атмосферні струми. Доведено, що значний амплітудний характер зміни атмосферних струмів і великі площі індукції систем, формують суттєву додаткову електрорушачу силу під час зазначених обурень. Проведено аналіз необхідного обладнання для контролю вимірювання індукованої напруги під час флуктуацій у струмових структурах шарів атмосфери Землі.

**Ключові слова:** іоносферна плазма, плазма з КДФ у магнітних трубках іоносфери, локальні магнітні поля.

---

---

## 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  $\Delta H$ ;  $N = H/\Delta H$  – 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  $\eta$  – эффективность столкновения частиц с поверхностью волокон в единичном слое;  $\varepsilon$  – эффективность адгезии.

Классическая теория фильтрации изначально предполагает, что  $\varepsilon = 1$  и рассматривает модели осаждения только для определения эффективности столкновения  $\eta$ . 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  $\alpha$  – 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  $\eta$  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  $\epsilon$  в зависимости от размера частиц  $r$  и их проскока  $P$  через ДБ:

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

где  $\sigma$  – 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  $\epsilon$  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;  $\rho_p$  – 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  $\varepsilon$  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-

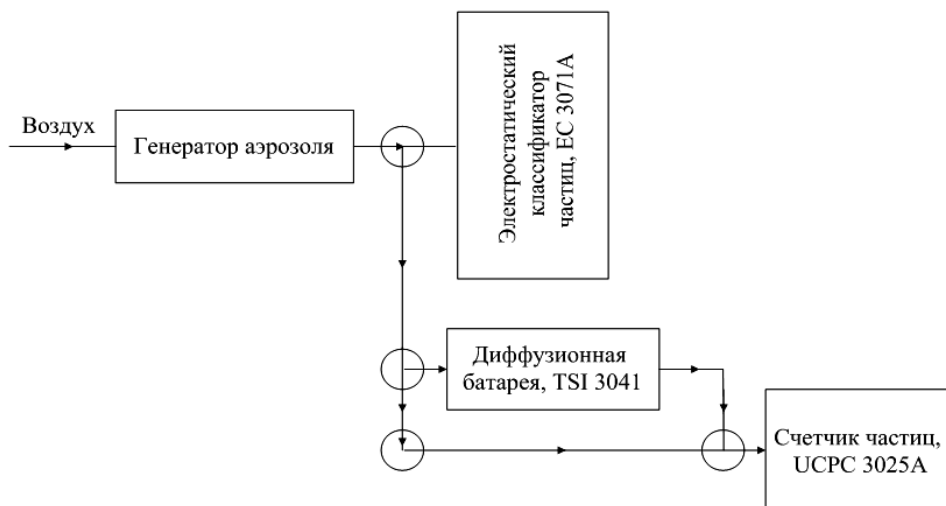


Рис. 1. Блок-схема экспериментальной установки

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)).

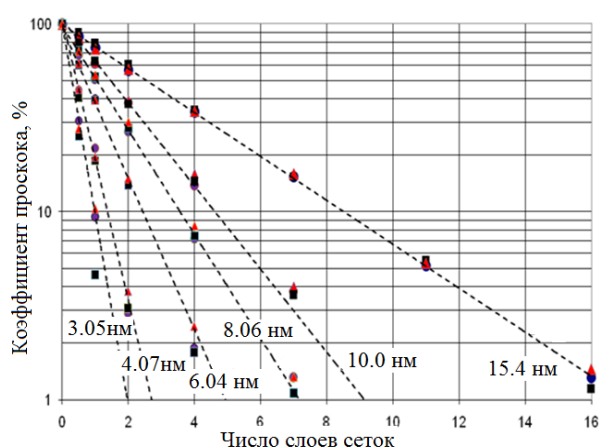
Концентрация аэрозоля в портах измерялась конденсационным счётчиком ультратонкого аэрозоля (модель UCPC 3025A, TSI) с использованием компьютерной программы для управления и обработки данных диффузионной батареи. Проскок аэрозоля через порт батареи рассчитывался как отношение концентраций аэрозоля на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

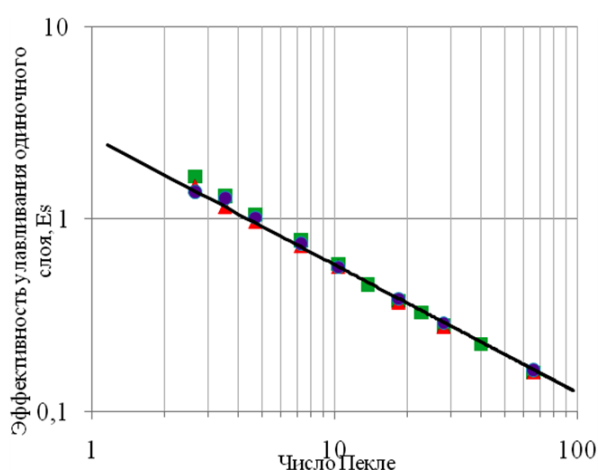
$$M = -\lg P / n. \quad (10)$$

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  $\varepsilon$  по формуле (7). Результаты расчётов приведены в табл. 1.

Анализ значений из табл. 1 показывает, что эффективность адгезии частиц  $\varepsilon$  исследуемых веществ к поверхности нержавеющей стали зависит от размера и вещества частицы. Для частиц размером более 6 нм величина  $\varepsilon$  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  $\varepsilon$  для разных веществ объясняется отличием в свойствах частиц.

Расчитанным значениям  $\varepsilon$  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  $\epsilon$  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 <sup>2</sup>	$A \cdot 10^{-20}$ Дж	$\sigma_{p,s}$ Дж/м <sup>2</sup>	$A \cdot 10^{-20}$ Дж	$\sigma_{p,s}$ Дж/м <sup>2</sup>
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/м<sup>2</sup> [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  $\epsilon$  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 Gamaker 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 частинка-поверхня: постійна Гамакера  $A$  та питома енергія адгезії  $\sigma_p, \sigma_s$ .*

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

UDK 532.528: 532.595

*Ivanitsky G.K., Tselen B.Ya., Radchenko N.L., Gozhenko L.P.*

*Institute of Engineering Thermophysics of NAS Ukraine, Kiev*

### **Modeling of water hammer effect during the single cavitating bubble oscillation**

*The paper presents the results of an analytical study of the vapor-gas bubble dynamics in cavitation processes, giving consideration to the liquid compressibility. The study is based on the concept that cavitation effects are directly related to the occurrence of hydraulic shock on the surface of an extremely compressed bubble. The purpose of this work is to study cavitation bubble dynamics accounting for the spherical water hammer effects. An equation for the bubble dynamics was obtained, which includes the coefficient of liquid adiabatic compressibility  $\beta$  as a basic parameter that is directly related to the liquid compressibility. For  $\beta = 0$  this equation reduces to the classical Rayleigh-Plesset equation for incompressible liquids. The results of a computational experiment performed within the framework of the modified model are presented for which the behavior of a cavitation bubble both in compressible and in incompressible water was analyzed. Based on a detailed analysis of the results obtained, it is shown that over time  $\Delta\tau \propto 1 \mu\text{s}$  the compressed bubble is in the state of a supercritical fluid with temperature up to 2000 K and pressure of about 400 MPa. The potential energy of the compressed liquid, in the form of a powerful acoustic pulse, emitted by the bubble at the stage of its collapse, is irreversibly dissipated in the surrounding liquid.*

**Key words:** hydrodynamic cavitation, bubble dynamics, liquid compressibility, spherical water hammer, acoustic impulse

**Introduction.** The problems of cavitation bubble dynamics have attracted the attention of the scientific and industrial community for decades for many applications. To date, it has been established that the effects of cavitation can only be adequately predicted with an allowance for the liquid compressibility. In the existing cavitation models, describing the dynamics of a single bubble, the classical Rayleigh-Plesset equation, which has been derived without taking into account the liquid compressibility, is used as the basic motion equation [1–9].

Despite recent advances in high-speed photography and holography, experimental studies are still unable to provide the necessary information about the final stage of the bubble collapse on a nanosecond scale. The experimental results are limited by the resolution in space and time, especially for micro-bubbles whose size and period are at  $10^{-6}$  m and at  $10^{-6}$  s.

Theoretical studies of cavitation are aimed at developing bubble dynamics models that use various modifications of the Rayleigh–Plesset equation with due account of compressibility effects. Currently, there is a set of approximate equations having the same degree of accuracy and entire equivalent on formal grounds, but with no clear relationship to each other. These equations are used to study the dynamics of single gas bubbles both in the processes of acoustic and hydrodynamic cavitation [1,5,6,8,9]. However, these studies are mainly focused on the behavior of the inner



part of the bubble while the analysis of the surrounding liquid dynamics during the bubble collapse is very scarce.

At the stage of the bubble compression, liquid moves at high speed towards the bubble center. When liquid suddenly decelerates on the extremely compressed bubblesurface the kinetic energy of the liquid ( $E_k \propto 10^8 J$ ) is transformed into the potential energy of compression with an increase in pressure up to  $\Delta p \propto 10^3$  MPa . According to the authors of [6], this situation bears a strong resemblance to the water hammer phenomenon in a duct. As the liquid flow is halted by the abrupt closing of a valve, pressure waves propagate upstream, reflect at the duct inlet, travel downstream to the valve. In the present case the role of the valve is played by the bubble interface, which opposes the inward liquid flow.

The water hammer phenomenon is well known to be an exceptional case in hydraulics, when the liquid compressibility need be accounted for [10]. Therefore, it is interesting to evaluate the possibility of using this phenomenon in modeling the dynamics of cavitation bubbles in a compressible liquid.

This article discusses some features of the gas bubble oscillations in a compressible liquid based on the mathematical model developed in our previous works [4,7]. The focus of this work is to study the physics of compressible cavitation flows and predict the patterns of oscillation and collapse of gas-vapor bubbles, taking into account the spherical water hammer effects.

**Formulation of the problem.** Consider a spherical bubble with initial radius  $R_0$  incompressible and slightly viscous liquid at pressure  $p_{l0}$ , temperature  $T_{l0}$  and density  $\rho_l$ . The bubble contains saturated vapor at pressure  $p_v = p_{sat}(T_{l0})$  and non-condensable gas at pressure  $p_{g0}$ , so that the total pressure of gas-vapor mixture inside the bubble is  $p_{b0} = p_v + p_{g0}$ . The equilibrium condition for a bubble with a liquid is determined by the relation [1,7]

$$p_{b0} \equiv p_{g0} + p_v = p_{l0} - 2\sigma(T_{l0})/R_0, \quad (1)$$

where  $\sigma(T_l)$  is the surface tension. Assuming the gas is ideal and the mass of gas in the bubble  $m_g$  is constant, the change in gas pressure inside the bubble during its compression or growth is determined as

$$p_g(\tau) = p_{g0} \left( R_0^3 / R(\tau)^3 \right). \quad (2)$$

Starting at  $\tau = 0$ , liquid pressure away from the bubble  $p_{l\infty}$  during a short time  $\delta\tau_1$  decreases to the value  $p_{l\min} \ll p_{l0}$  as a result of which the bubble is activated and then grows under the pressure difference  $p_b - p_{l\infty}$  to a maximum size  $R_{\max}$  [1,3-5,7]. At instant  $\tau_1 = \delta\tau_1$ , the liquid pressure  $p_{l\infty}$  during a short time interval  $\delta\tau_2$  increases from  $p_{l\min}$  to a final value  $p_{sat}(T_l) \ll p_{fin} \leq p_{l0}$ . As a result, the bubble is rapidly compressed both under the pressure difference  $p_{l\infty} - p_b$  and the sharply increasing capillary pressure  $2\sigma(T_l)/R$ . The liquid in the vicinity of the bubble moves rapidly in the radial direction towards the bubble center. The pressure value inside the

bubble  $p_b$  grows due to a great increase in gas pressure  $p_g \propto R^{-3}$ . When the increasing gas pressure in the bubble becomes equal to the liquid pressure at the bubble wall  $p_R(\tau) = p_{l\infty}(\tau) + 2\sigma/R(\tau)$ , the velocity of the liquid radial motion at the boundary with the bubble ( $v_R = dR/d\tau$ ) will reach its maximum value  $v_{R\max}$ .

Accordingly, the kinetic energy of the liquid will also be maximum, and the mechanical potential energy of the system is considered to be zero ( $E_p = 0$ ).

Thereafter the liquid moves with deceleration until the final stop, and the bubble reaches its minimum size  $R_{\min}$ . With a sudden stop of the liquid on the compressed bubble surface the water hammer effect occurs, as a result of which the liquid kinetic energy is completely converted into the potential energy of the “liquid-bubble” system, and the pressure at the bubble surface  $p_R$  reaches its maximum value.

Let us analyze how the kinetic and potential energies of the system change during the compression and subsequent expansion of the bubble, starting from the instant in time, when the potential energy  $E_p = 0$ . Up to this instant, liquid can be considered as incompressible. A spherical coordinate system is used with the origin at the center of the bubble, which is considered as spherical throughout the process.

**Kinetic energy.** Let us divide the liquid volume in the vicinity of the bubble into elementary concentric spherical zones of width  $dr$ . The volume of the layer at a distance  $r$  from the bubble center  $\delta V(r) = 4\pi r^2 dr$ , and the mass of liquid in the layer  $\delta m(r) = \text{const}$ . The liquid velocity at the boundary with the bubble is  $v_R = dR/d\tau$ , and the radial motion velocity of the liquid layer at a distance  $r$  is  $v(r, \tau) = v_R(\tau)R^2/r^2$ . Kinetic energy of the liquid inside this layer is

$$\delta E_{kl} = \frac{\delta m \cdot v^2}{2} = \frac{(\rho_l \cdot 4\pi r^2 dr) \cdot v^2}{2} = \left(2\pi R^4 \rho_l v_R^2\right) \cdot \frac{dr}{r^2}. \quad (3)$$

Integrating the right side of Eq. (3) over the entire volume of the liquid, we find the kinetic energy of the radial motion of the liquid surrounding the bubble

$$E_{kl} = \left(2\pi R^4 \rho_l v_R^2\right) \cdot \int_{R^2}^{\infty} \frac{dr}{r^2} = 2\pi R^3 \rho_l v_R^2 = 3 \cdot \left(\frac{4}{3} \pi R^3 \rho_l \frac{v_R^2}{2}\right) = m_{eff} \frac{v_R^2}{2}. \quad (4)$$

The kinetic energy of an infinite volume of liquid is found to be a finite value, equal to  $m_{eff} \cdot v_R^2/2$ , and mass of this liquid volume  $m_{eff}$  is equivalent to the mass of liquid, occupying three times the volume of the bubble.

In a compressible liquid, any change in the kinetic energy in the first layer adjacent to the bubble surface is transferred to the spherical layer at a distance  $r$  in time  $\Delta \tau_r = (r - R_{\min})/c_{ac}$ , where  $c_{ac}$  is the speed of sound in the resting liquid. The liquid velocity near the bubble surface is assumed to be  $v_R < c_{ac}$  [1-5, 8,9]. When the first liquid layer abruptly stops on the surface of the extremely compressed bubble, i.e. when the spherical water hammer occurs, the kinetic energy of the liquid entire volume is converted into potential energy not instantly, as in an incompressible liquid, but in a finite time. This time can be estimated by determining a minimum distance

from the bubble center  $r_{\min}$ , beyond which the liquid velocity is negligible compared to that near the bubble surface. It follows from the continuity condition that the liquid velocity at a distance  $r$  is  $v(r) = v_R(\tau)R^2/r^2$ .

Assuming that  $R_{\min} \propto 1$  мкм and  $v_{R\max} \leq 10^3$  m/s which corresponds to the known experimental data [1,5,6,9], we determine the distance  $r_{\min}$  beyond which  $v(r) \leq 10^{-3}$  m/s. For given conditions radius  $r_{\min} \approx 1$  mm. Therefore, when a spherical water hammer is realized, the transformation of kinetic energy into potential energy in the first layer is transferred to the distance  $r_{\min}$  in time  $\Delta\tau_{wh} \approx r_{\min}/c_{ac} \propto 1$  мкс. By analogy with the classical water hammer in pipelines, the distance  $r_{\min}$  for the spherical water hammer corresponds to the distance from the shut-off valve to the pipe inlet from a large reservoir [12].

**Potential energy.** Let us now consider the potential energy change in an elementary layer in the vicinity of the bubble when the liquid decelerates. A decrease in the liquid kinetic energy  $\delta E_k$  in the layer is accompanied by an increase in potential energy  $\delta E_p$ , associated with the work of compressing the layer. In a compressible liquid, any pressure change in the first layer is transmitted sequentially to each layer at sound speed  $c_{ac}$ . If the liquid is not compressed, the liquid pressure in the layer  $p_r(r)$  is equal to the liquid external pressure  $p_{l\infty}$ , and the layer initial volume is  $\delta V_0$ . While the layer is compressed, its volume decreases ( $\delta V < \delta V_0$ ). Excess pressure arising in this layer  $\Delta p_r = p_r(r) - p_{l\infty}$  is determined as

$$\Delta p = -\frac{\delta V - \delta V_0}{\delta V_0 \cdot \beta}, \quad (5)$$

where  $\beta$  is the coefficient of the liquid adiabatic compressibility. Taking into account Eq.(5), the change in the potential energy of the liquid is defined as

$$dE_{pl} = \int_0^{\delta V - \delta V_0} \Delta p(V) \cdot dV = \frac{(\delta V - \delta V_0)^2}{2\delta V_0 \cdot \beta} = \frac{(\Delta p)^2 \beta \delta V_0}{2}. \quad (6)$$

The change in potential energy in the layer is equal to the kinetic energy change in this layer, which, in accordance with Eq.(3), can be represented as follows

$$dE_{kl} = \frac{dm(\Delta v_r)^2}{2} = \frac{\rho_l \cdot \delta V_0 (\Delta v_r)^2}{2}. \quad (7)$$

Comparing the right-hand sides of Eqs.(6) and (7), we find the relationship between the change in pressure in the layer and the change in velocity in this layer

$$(\Delta p)^2 \beta = \rho (\Delta v_r)^2. \quad (8)$$

The coefficient of adiabatic compressibility is related to the speed of sound by the relation  $\beta = \rho c_{ac}^2$  [1]. Substituting this value  $\beta$  into Eq.(8), we arrive at famous-Joukowski equation, which determines the amount of excess pressure in a liquid during the implementation of the water hammer phenomenon in pipes

$$\Delta p = \sqrt{(\rho/\beta)} \cdot \Delta v_r = \rho c_{ac} \Delta v_r. \quad (9)$$

The change in pressure in a layer at a distance  $r$  is determined by the excess pressure  $\Delta p_r = p_r(r) - p_{l\infty}$ . In the liquid layer adjacent to the bubble surface, the excess pressure is  $\Delta p_R = p_R - p_{l\infty}$ . Expanding the terms on the right side of Eq.(6), we represent the potential energy of the liquid in the layer at a distance  $r$  in the form

$$dE_{pl}(r) = \frac{(\Delta p)^2 \beta \delta V_0}{2} = \frac{4\pi(p_r - p_{l\infty})^2 \beta \cdot r^2 dr}{2}. \quad (10)$$

Using Joukowsky equation both for the first layer and for the layer at a distance  $r$ , we can write, that  $(p_R - p_{l\infty}) = \rho c_{ac} v_R$  and  $(p_r - p_{l\infty}) = \rho c_{ac} v_r$ . This implies

$$p_r - p_{l\infty} = (p_R - p_{l\infty}) \frac{v_r}{v_R} = (p_R - p_{l\infty}) \frac{R^2}{r^2}. \quad (11)$$

Substituting into Eq.(10) the value of  $(p_r - p_{l\infty})$  from Eq.(11), we obtain

$$dE_{pl}(r) = \frac{2\pi(p_R - p_{l\infty})^2 \beta \cdot R^4 dr}{r^2}. \quad (12)$$

Integrating Eq.(12) within the range from  $r = R(\tau)$  to  $r \rightarrow \infty$ , and performing obvious transformations, we find the current value of the potential energy of the entire liquid volume in the process of bubble compression.

$$E_{pl}(\tau) = \frac{4}{3} \pi R^3 \frac{(p_R - p_{l\infty})^2 \beta}{2} \cdot 3 = m_{eff} \frac{(p_R - p_{l\infty})^2 \beta}{2 \rho}, \quad (13)$$

where the effective mass  $m_{eff}$  has the same physical meaning as in Eq.(4).

**Bubble dynamics equation for compressible liquids.** The change in the kinetic energy of the liquid is equal to the sum of the terms that determine the change in the potential energy of the gas in the bubble and of the surrounding liquid.

$$\frac{dE_k}{d\tau} = -\frac{dE_{pl}}{d\tau} - \frac{dE_{pb}}{d\tau}. \quad (14)$$

The values  $dE_k/d\tau$  and  $dE_{pl}/d\tau$  are found using, respectively, Eqs.(4) and Eqs. (13). The change in the kinetic energy of the liquid per unit time is described as

$$\frac{dE_k}{d\tau} = \frac{d(2\pi R^3 \rho_l v_R^2)}{d\tau} = 4\pi R^2 \rho \left( \frac{3}{2} v_R^2 + R \frac{dv_R}{d\tau} \right) \cdot \frac{dR}{d\tau}. \quad (15)$$

The change in the potential energy of the liquid per unit time is determined as

$$\frac{dE_{pl}}{d\tau} = \frac{d(2\pi(p_R - p_{l\infty})^2 \beta R^3)}{d\tau} = 6\pi R^2 (p_R - p_{l\infty})^2 \cdot \beta \cdot \frac{dR}{d\tau}. \quad (16)$$

The change in the potential energy of gas compression in a cavitation bubble per unit time can be described by the equation, which has been presented in [4]

$$\frac{dE_{pb}}{d\tau} = 4\pi R^2 (p_R - p_{l\infty}) \cdot \left( \frac{dR}{d\tau} \right). \quad (17)$$

This equation uses the density and pressure of the gas averaged over the volume of the bubble. Substituting the right-hand sides of Eqs.(15), (16) and (17) into Eq.(14),

after carrying out obvious transformations, we arrive an equation that describes the dynamics of a single spherical bubble of a compressible liquid

$$\frac{dv_R}{d\tau} = \frac{p_R - p_\infty + 3/2(p_R - p_{l\infty})^2 \beta - 3/2 \rho v_R^2}{\rho R}. \quad (18)$$

At  $\beta = 0$ , Eq.(18) reduces to the classical Rayleigh–Plesset equation, which describes the bubbles dynamics in an incompressible liquid

$$\frac{dv_R}{d\tau} = \frac{p_R - p_\infty - 3/2 \rho v_R^2}{\rho R}. \quad (19)$$

In Eqs.(16)–(19)the liquid pressure at the bubble surface  $p_R$  and the gas mixture pressure  $p_b$  inside bubble  $p_b$  are related by the expression [1–5]

$$p_R = p_b - \frac{2\sigma}{R} - \frac{4\mu_l \cdot v_R}{R}. \quad (20)$$

Here  $\mu_l = f(T_l)$  is the liquid dynamic viscosity at the boundary with the bubble.

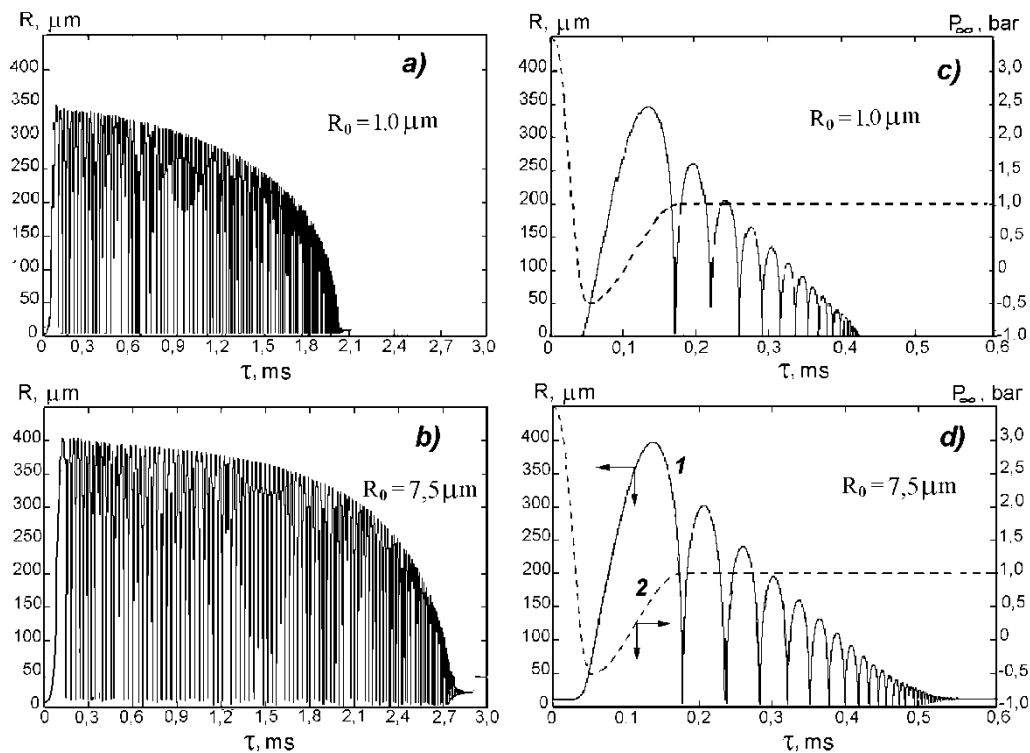
**Bubbledynamics simulation for compressible liquids.** To study the bubble dynamics in cavitation and boiling processes, the previously created unified mathematical model DSB was used, which adequately predicts the behavior of a single vapor-gas bubble in a viscous incompressible liquid with a change in external pressure [4,7,11,13]. Model DSB is applicable in the entire temperature range of the liquid phase existence up to the critical point [4.13]. When studying cavitation effects in an incompressible liquid, the Rayleigh-Plesset equation in the form Eq.(19) has used as the motion equation, which with account of liquid compressibility is replaced by Eq.(18). The system of equations necessarily includes an independent equation for the change of external pressure in time ( $p_{l\infty} = f(\tau)$ ).

**Results and discussion.** Using the DSB model, a computational experiment was carried out to study the peculiarities of the gas-vapor bubble oscillation both in compressible and incompressible liquids in the processes of hydrodynamic cavitation.

According to the accepted definition [1,3,4,6], cavitation occurs, if the liquid pressure falls sharply below the saturated vapor pressure ( $p_l < p_{sat}(T_l)$ ), that gives rise to the activation and growth of gas micronuclei, present in the liquid, and then rapidly increases to a value  $p_l > p_{sat}(T_l)$ , which leads to bubble compression to minimum size. This condition is satisfied in the hydrodynamic cavitation processes, where the drop and increase in pressure is due to the passage of a high-speed liquid flow through a constricting-expanding nozzle, for example, a Venturi tube [1,11,12],

With a high-speed flow through the compression cone and the narrow throat of the Venturi nozzle, the liquid pressure drops quickly to the value  $p_l \ll p_{sat}(T_l)$ . The subsequent increase in the liquid pressure inside the diffuser leads to oscillation of the extremely compressed cavitation bubble or its irreversible collapse [11,12].

By specifying a suitable nozzle geometry, as well as pressure values at the inlet of the nozzle  $p_{l0}$ , at the nozzle throat  $p_{min}$  and outlet of the nozzle  $p_{fin}$ , one can calculate, with using the Bernoulli equation, the change in pressure  $p_l = f(\tau)$  in a fixed liquid element as it flows through the nozzle [11].



**Fig.1.** The change in the bubble radius with time during bubble oscillations in water with accounting for the liquid incompressibility (a, b) and compressibility (c, d) for two initial sizes of gas-vapor nuclei:  $R_0=1 \mu\text{m}$  (a, c) and  $R_0=7.5 \mu\text{m}$  (b, d). The dotted lines in figures (c, d) show the change in the liquid external pressure  $p_{l\infty} = f(\tau)$ . Calculation according to the DSB model under the conditions:  $p_{l0}=3.5 \text{ bar}$ ;  $p_{fin}=1 \text{ bar}$ ;  $T_{l0}=393 \text{ K}$

The computational experiment was carried out for water with temperature  $T_{l0} = 293 \text{ K}$  at the constant pressure values:  $p_{l0}=3.5 \text{ bar}$ ,  $p_{\min}=-0.5 \text{ bar}$  and  $p_{fin}=1 \text{ bar}$ . The time intervals  $\delta\tau_1=0.5 \text{ ms}$  and  $\delta\tau_2=1.25 \text{ ms}$ , which determine the duration of the pressure change from  $p_{l0}$  to  $p_{\min}$  and from  $p_{\min}$  to  $p_{fin}$ , respectively, also kept constant. The evolution of single vapor-gas nuclei with initial radii  $R_0=1 \mu\text{m}$ ,  $2.5 \mu\text{m}$ ,  $5 \mu\text{m}$ , and  $7.5 \mu\text{m}$  was considered.

Figure 1 shows the comparative characteristics of the bubble oscillations calculated in both the incompressible and the compressible water for two activated gas-vapor nuclei with initial sizes  $R_0=1 \mu\text{m}$  and  $R_0=7.5 \mu\text{m}$ .

The calculation was carried out by using the Rayleigh Plesset equation in the form of Eq.(19) for the incompressible liquid, and using Eq. (18) for the compressible that. The change in the external pressure  $p_{l\infty} = f(\tau)$ , which determines the activation, growth and subsequent compression of the bubbles in both the compressible and incompressible water, is shown in Figs 1-c and 1-d by dashed lines.

The data presented in Fig.1 confirm the previously established regularity, that in typical cavitating flows the maximum bubble size is about 100 times the initial size of the gaseous nucleus [1–3]. The figures show also that in an incompressible liquid the duration of bubble oscillations until the final collapse is almost five times longer than in a compressible liquid.

This is explained by the fact that, neglecting the liquid compressibility, the energy dissipation of in an oscillating bubble is due to the influence of interfacial heat and mass transfer, the effects of the liquid viscosity at the boundary with the bubble, and the degree of compression of the bubble. [4,7]. All these factors were taken into account in the DEP model.

Brennen [1], referring to the work of Chapman and Plesset [2], indicates that the damping of bubble oscillations is directly related to liquid viscosity, the liquid compressibility through acoustic radiation, and is also due to thermal conductivity. These three damping components are conveniently represented as three additive contributions to the effective viscosity  $\mu_{ef}$ : respectively, the actual liquid viscosity  $\mu_l$ , "acoustic"  $\mu_{ac}$  and "thermal"  $\mu_T$  viscosities, which can then be used in the Rayleigh-Plesset equation in the form  $\mu_{ef} = \mu_l + \mu_{ac} + \mu_T$  instead of the actual fluid viscosity  $\mu_l$ . The calculated data show that the components  $\mu_l$  and  $\mu_T$  are predominant, rather than the compressibility factor  $\mu_{ac}$  [1,2]. In the absence of dissipation mechanisms such as viscosity, the oscillations would continue indefinitely without damping [1]. A similar approach with the introduction of various corrections for the effective viscous pressure is also used in other bubble dynamics models to study the mechanism of oscillation damping in compressible liquids [5,6,8,9].

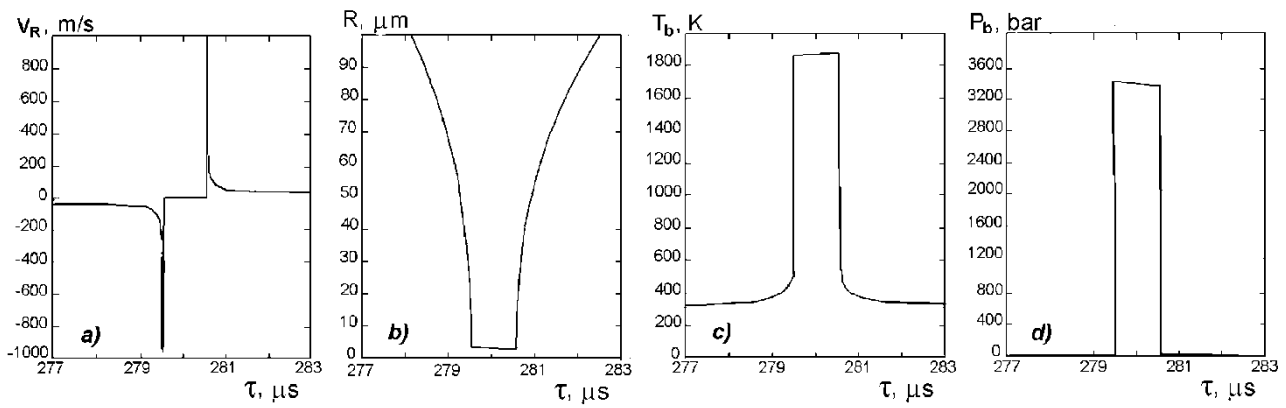
The data presented in Fig. 1 demonstrate that the damping mechanism of bubble oscillations in compressible liquids can be explained within the water hammer concept without introducing any fitting corrections, if the model includes physical factors responsible for the bubble behavior at the collapse stage.

In an incompressible liquid (Fig. 1 a, b), long-term bubble oscillation with a slow decrease in amplitude is conditioned by the minor energy losses which are due to the liquid viscosity  $\mu_l$ , thermal effects and the kinetics of phase transitions.

In a compressible liquid, in each oscillation cycle, the energy losses are primarily associated with the conversion of the potential energy of the compressed water at  $R = R_{min}$  into a power acoustic pulse, which is irreversibly dissipated in the surrounding liquid. As a result, the compressed gas bubble cannot recover to its previous size  $R_{max}$  due to a significant energy loss, which is shown in Fig. 1c,d.

Figure 2 demonstrates the fact, that in each cycle of oscillations during the liquid compression and subsequent stretching near the bubble surface, the bubble radius value  $R_{min}$  remains constant and physical parameters of the gas mixture inside the bubble ( $T_b, p_b$ ), reaching their maximum values, also remain unchanged. The duration of the spherical water hammer ( $2\Delta\tau_{wh}$ ), i.e. the residence time of the compressed bubble at rest, depends on the value  $R_{min}$  in a given oscillation cycle.

An analysis of the obtained results shows that the main significance of the liquid compressibility lies not so much in its relatively weak effect on the bubble dynamics, but in the role that it plays in the formation of the water hammer acoustic pulses during the bubble recovery following its collapse. With an increase in gas amount in the bubble  $m_g = f(R_0, p_{b0})$ , the efficiency of the water hammer action decreases. The liquid compressibility is known to damp the bubble oscillation amplitude in each os-



**Fig.2.** The change in the liquid velocity at the boundary with the bubble  $v_R(\tau)$  (a); the bubble radius.  $R(\tau)$  (b); temperature.  $T_b(\tau)$  (c) and pressure  $p_b(\tau)$  (d) of the gas-vapor mixture inside the bubble at the stage of its compression in one of the period of its oscillation in a compressible water.

Calculation according to the DEP model:  $R_0=2.5 \mu\text{m}$ ;  $p_{l0}=3.5 \text{ bar}$ ;  $p_{fin}=1 \text{ bar}$ ;  $T_{l0}=393 \text{ K}$ .

cillation cycle, but it is still unclear to what extent this effect is accurately captured by weakly compressible versions of the Rayleigh-Plesset equation [1, 6].

In this study, the calculated maximum values of gas pressure inside the bubble at the stage of its collapse are  $p_b \leq 400 \text{ MPa}$ , and the maximum values of temperature are  $T_b \leq 2000 \text{ K}$ . According to known experimental and calculated data [1, 4–7], pressure values  $p_b$  inside extremely compressed bubbles can reach  $10^3 \text{ MPa}$ , and temperature values  $T_b$  can exceed  $10^4 \text{ K}$ , that is much higher than the critical values of these parameters, which for water are  $22.5 \text{ MPa}$  and  $647 \text{ K}$ , respectively.

In such situation, the conception of an interfacial surface loses its physical meaning. During  $\Delta\tau \propto 1 \mu\text{s}$  the substance inside a spherical micro-volume will be in a state of supercritical fluid (SCF) (neither liquid nor vapor). In this local zone with diameter  $d \propto 10 \mu\text{m}$  an anomalously high temperature gradient  $\nabla T \approx 10^8 \text{ K/m}$  appears [4,7,13]. These phenomena evidently associated with interfacial instability, that can lead to the cavitation bubble destruction and its fragmentation into many small micro-bubbles, which is recorded in experiments [1,9]. These effects were analyzed in detail in [13] without accounting for the liquid compressibility and, to a certain extent, were used in the equations of the DSB model. This allows a more correct description of the behavior of an extremely compressed bubble, since none of the known bubble dynamics models gives consideration to possibility of a substance transition in the “bubble-liquid” system to the supercritical region

Most bubble dynamics models deal mainly with spherical bubbles on the assumption that the spherical shape is stable during bubble expansion, but it is not stable during bubble compression, which, according to the authors, explains the reason for the bubble destruction. It is believed that the bubble destruction and fragmentation into small micro-bubbles, excludes the possibility of emission of acoustic shock pulses into the liquid volume [3,6]. In addition, a correct theoretical study cannot be carried out also because the phase diagram of water for supercritical values of temperature and pressure is currently not well known.



**Conclusion** This analytical study was carried out within the generally accepted assumptions about the existence of a liquid-gas interface at all stages of the evolution of a spherical cavitation bubble, including the collapse and recovery stages. Obviously, in terms of further research, it is of interest to consider the development of hydraulic shock on the surface of a collapsing bubble under the conditions of the short-term disappearance of the interface and the transition of a substance to the state of a supercritical fluid.

#### References:

1. *Brennen Ch. E.* Cavitation and Bubble Dynamics.–N.-Y., Oxford University Press, 1995.–294 p.
2. *Chapman, R.B., Plesset M.S.* Thermal effects in the free oscillation of gas bubbles. ASME J. Basic Eng. 1971.–V.93.–P.373–376.
3. *Prosperetti A., Lezzi A.* Bubble dynamic in compressible liquid. Part 1. First order theory. /Jour. Fluid Mech. 1986.–V.168.–P. 457–468.
4. *Долинский А.А., Иваницкий Г.К.* Теплообмен и гидродинамика в парожидкостных дисперсных средах.–Киев: Науковадумка, 2008.–381 с.
5. *Teterev A., Misychenko N., Rudak L., Doinikov A.* Simulation of radial oscillation of a free and a contrast agent bubble in an ultrasound field. //Computational. Methods in Multiphase Flow IV.–2007.–P.239–249.
6. *Fuster D., Dopazo C., Hauke G.* Liquid compressibility effects during the collapse of a single cavitating bubble. //J. Acoust. Soc. Am.–2011.–V.129 (1).–P.122–131.
7. *Ivanitsky G.K., TselenB.Ya., Nedbaylo A.E., Konyk A.V.* Modeling the kinetics of cavitation boiling up of liquid. //Фізика аеродисперсних систем.–2019.–No.57, P. 136–146.
8. *Wang Ch., Wang G., Huang B.* Characteristics and dynamics of compressible cavitating flows with special emphasis on compressibility effects //Int. Journ. of Multiphase Flow.–2020.–V.30, September.–03357.
9. *Wang Q., Liu W., Corbett C., Smith W.R.* Microbubble dynamics in a viscous compressible liquid subject to ultrasound. // Physics of Fluids.–2022.–V.34, No 1.–012105.
10. *Han Y., Shi W., Xu H., Wang J., Zhou L.* Effects of Closing Times and Laws on Water Hammer in a Ball Valve Pipeline //Water.–2022.–V. 14.–P. 1497–1513.
11. *Ivanitsky G.K., Avdeyeva L.Y., Makarenko A.A.* Using the effects of hydrodynamic cavitation for purposeful dynamical action on the supramolecular structures. // Фізика аеродисперсних систем.–2016.–No.53, P. 142–151
12. *Li M., Bussonnière A., Bronson M., XuZh., Liu Q.* Study of Venturi tube geometry on the hydrodynamic cavitation for the generation of microbubbles . //Minerals Engng.–2019.–V.132.–P. 268–274
13. *Иваницкий Г.К.* Наномасштабные эффекты в процессах кавитации. II. Критерий разрушения кавитационных пузырьков // Промышленная теплотехника.–2003.–Т. 25, №5.–С. 5–11.

*Іваницький Г.К., Целень Б.Я., Радченко Н.Л., Гоженко Л.П.*

## **Моделювання ефекту гідравлічного удару при осциляції одиночної кавітаційної бульбашки**

### **АНОТАЦІЯ**

*Дослідження виконувалося з метою модифікації моделі динаміки парогазової бульбашки з урахуванням стисливості рідини, що істотно впливає на точність оцінки енергетичних кавітаційних впливів. Теоретичні дослідження кавітаційних процесів спрямовані на розробку моделей динаміки бульбашок, в яких для урахування фактора стисливості застосовуються різні модифікації класичного рівняння Релея - Плесета для нестисливих рідин. Ці дослідження зосереджені на поведінці газової фази всередині бульбашки, тоді процеси в рідині в околиці бульбашки вивчено недостатньо. Вочевидь, що природа кавітаційних ефектів прямо пов'язана із виникненням гідравлічного удару при миттєвій зупинці радіальної течії рідини на поверхні гранично стиснутої бульбашки. В такій постановці динаміка кавітаційних бульбашок досі не розглядалася. Метою даної роботи є дослідження динаміки кавітаційної бульбашок з урахуванням дії сферичного гідроудару. В плані поставленої задачі одержано рівняння динаміки бульбашки, в якому, як параметр, що враховує стисливість, застосовується коефіцієнт адіабатичної стисливості рідини  $\beta$ , пов'язаний зі швидкістю звуку в рідині  $c_{ac}$  співвідношенням  $\beta = \rho c_{ac}^2$ . При  $\beta = 0$  рівняння зводиться до класичного рівняння Релея - Плесета, Наведено результати обчислювального експерименту, в якому досліджено поведінку кавітаційної бульбашки як в стисливій так і в нестисливій воді. Показано, що протягом короткого часу  $\Delta t \propto 1$  мкс стиснена бульбашка перебуває в стані надкритичного флюїду з температурою до 2000 К і тиском близько 400 МПа, Потенційна енергія стиснутої рідини, у вигляді потужного акустичного імпульсу, що випромінюється на стадії колапсу, безповоротно дисипується в навколишній рідині.*

**Ключові слова:** *гідродинамічна кавітація, динаміка бульбашок, стисливість рідини, сферичний гідравлічний удар, акустичний імпульс.*

УДК 536.46

**Орловська С.Г.**

Одеський національний університет імені І.І. Мечникова, Одеса, Україна,  
вул. Дворянська, 2, 65082, e-mail: [svetor25@gmail.com](mailto:svetor25@gmail.com)

## **Експериментальні дослідження випаровування крапель парафінів**

*Парафін є легкоплавким матеріалом, який може використовуватись в якості екологічно чистого і високоенергетичного палива. Також його можна розглядати як перспективний матеріал з фазовими переходами, здатний акумулювати тепло. Відомо, що період індукції спалахування крапель парафіну складається з послідовних стадій, основними фізичними механізмами яких є плавлення та випаровування. В роботі досліджуються процеси випаровування крапель парафінів октадекану та докозану в повітрі при різних температурах. Розроблена методика дослідження кінетики випаровування крапель парафінового палива з використанням цифрової зйомки об'єкта дослідження та комп'ютерної обробки зображень.*

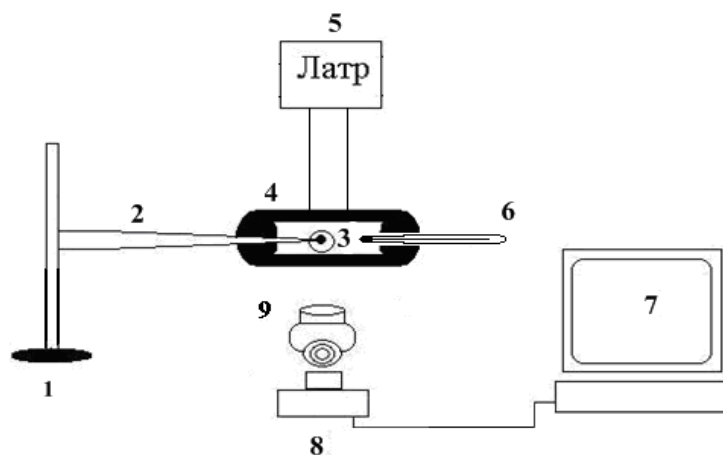
*Доказано, що кінетика випаровування досліджуваних алканів описується лінійним законом зміни квадрата діаметра краплі з часом. Оцінено швидкості випаровування цих парафінів та знайдено сталі випаровування. Такі дані в літературних джерелах щодо цих парафінів відсутні. Експериментально знайдені значення сталих випаровування дали змогу оцінити час повного випаровування крапель та визначити коефіцієнт дифузії пари парафіну в повітрі при різних температурах. Ця інформація є цінною для прогнозування процесів тепломасообміну аерозолів даних алканів в реакційних об'ємах. В результаті проведених експериментальних досліджень встановлено, що швидкість випаровування октадекану більше ніж в 4 рази вища, ніж докозану. Отримано, що при досягненні температурою повітря визначених значень швидкість випаровування вказаних алканів значно зростає.*

**Ключові слова:** парафіни, алкани, випаровування, стала випаровування, коефіцієнт дифузії

Процеси випаровування і горіння крапель рідкого палива є предметом широких експериментальних і теоретичних досліджень. Отримано експериментальні дані відносно механізмів випаровування і горіння вуглеводневих палив, розроблені детальні фізико-математичні моделі високотемпературного тепломасообміну, які дають можливість розрахувати температуру займання і горіння краплі, період індукції, час горіння [1-4].

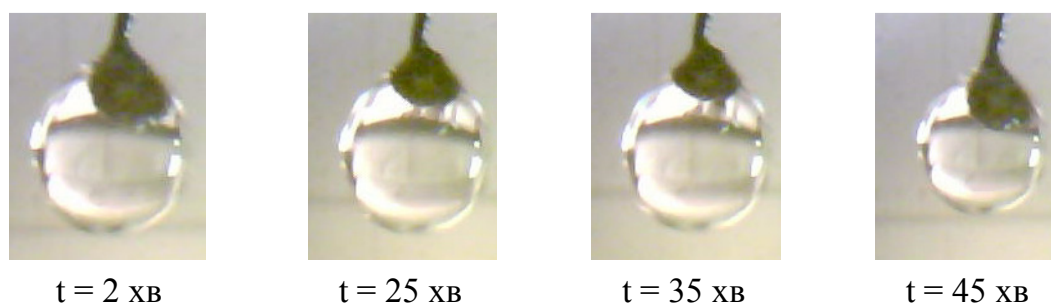
Парафіни або алкани відзначаються тим, що при організації процесу горіння вони використовуються в твердому стані. Спалахують і горять дані речовини в рідкому стані.

Як відомо, нормальні алкани характеризуються відносно низькими температурами переходу в рідкий стан ( $26\div 65^{\circ}\text{C}$ ) і в той же час високими значеннями прихованої теплоти плавлення і ентальпії (теплоти згорання). Поєднання даних властивостей з хімічною інертністю при нормальних умовах визначає широкий спектр можливих пропозицій до використання. Одна із них - це використання парафіну в якості екологічно чистого палива [5,6]. Іншим перспективним напрямком використання парафінів є створення термоакумулюючих пристроїв на основі матеріалів з фазовими переходами [7].



**Рис.1.** Блок - схема експериментального стенду.

1 – штатив; 2 – підвіс; 3 – крапля; 4 – піч; 5 – латр; 6 – термометр;  
7 - персональний комп'ютер; 8 – цифрова камера; 9 – мікроскоп.

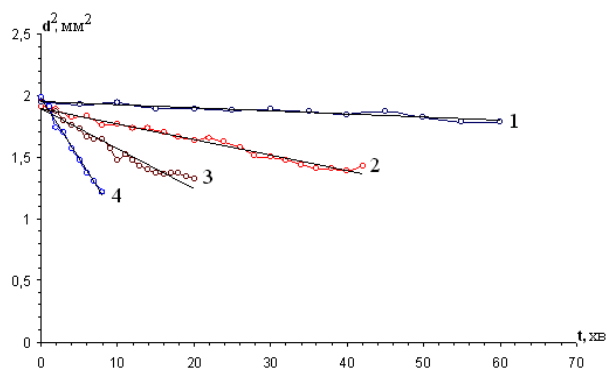


**Рис.2.** Зображення процесу випаровування краплі октадекану  $d_b = 1,39$  мм в різні моменти часу при температурі  $T = 428$  К.

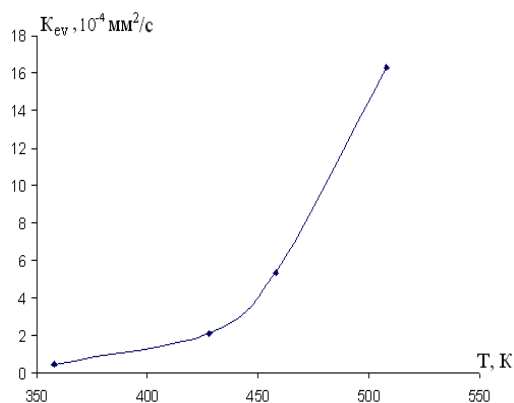
Попередніми дослідженнями [8-10] доказано, що період індукції спалахування крапель парафіну складається із послідовних стадій, основними фізичними механізмами яких є плавлення та випаровування. Метою даної роботи є вивчення кінетики випаровування крапель алканів октадекана ( $C_{18}H_{38}$ ) і докозана ( $C_{22}H_{46}$ ) та визначення коефіцієнту дифузії пари у повітрі.

Кінетика випаровування крапель насичених вуглеводнів октадекану і докозану вивчалась на спеціально розробленому експериментальному стенді представленому на рис.1.

Процес випаровування відбувався в повітряному середовищі, нагрітому в інтервалі температур  $T_g = 358-505$  К при атмосферному тиску. Крапля парафіну (3) заданого початкового діаметру навішувалась на підвіс (2) і вносились в нагріту до певної температури піч (4). Температура печі задавалась за допомогою ЛАТРа (5) і вимірювалась термометром (6). Зміна діаметру фіксувалась через мікроскоп (9) з 24-х кратним збільшенням за допомогою Web – камери (8). Результати зйомки передавались на персональний комп'ютер (7). На рис. 2 надаються зображення краплини октадекану в процесі випаровування в різні моменти часу. Крапля рідини знаходилась на сферичному металевому підвісі.



**Рис. 3.** Залежність квадрату діаметра крапель октадекану  $d_b = 1.4$  мм від часу при різних температурах: 1) 358К; 2) 428К; 3) 458К; 4) 508К.



**Рис. 4.** Залежність сталої випаровування краплі октадекана від температури  $d_b = 1.39$  мм

**Таблиця.1.** Характеристики випаровування крапель та коефіцієнтів дифузії парів парафінового палива на основі октадекана,  $\langle d_b \rangle = 1.39$  мм.

$T, K$	$K_{ev}, 10^{-4} \cdot \text{мм}^2/\text{с}$	$t_{ev}, \text{хв.}$ (до $d = 1.2$ мм)	$t_{ev}(\text{full}) = d_b^2 / K_{ev}, \text{хв}$
358	0.433	290	445
428	2.08	55	92
458	5.35	25	36
508	16.3	8	11.8

В подальшому, виконувалась комп’ютерна обробка отриманих зображень, які дали змогу отримати залежність зміни діаметру краплі та квадрату діаметра краплі октадекану від часу (рис.3).

Встановлено, що залежність квадрату діаметра від часу має лінійний характер (виконується закон Срезневського). По тангенсу кута нахилу можна отримати сталу швидкості випаровування. Знаючи сталу випаровування можна оцінити час повного випаровування краплі  $t_{ev}(\text{full})$  до діаметру  $d=0$ .

В таблиці 1 для заданих температур повітря надаються значення отриманих сталих випаровування  $K_{ev}$  та часу випаровування  $t_{ev}$  для середнього діаметру краплі 1.39 мкм.

З таблиці 1, впливає, що збільшення температури газу в 1.3 рази призводить до зростання швидкості випаровування крапель октадекану в 12 разів.

Отримані результати дали змогу побудувати залежність сталої випаровування від температури, яка представлена на рис.4.

Залежність сталої швидкості випаровування від температури носить не лінійний характер. Починаючи з температур більших 430 K виникає різке збільшення швидкості випаровування.

Знання сталої швидкості випаровування дає змогу визначити коефіцієнт дифузії пари ( $D$ ) вказаних алканів в повітрі при заданій температурі :

$$K_{ev} = \frac{8D}{\rho_l} (C_{n\ s} - C_{n\ \infty}), \quad (1)$$

де  $\rho_l$  - густина рідини,  $\text{кг/м}^3$ ,  $C_{ns}$ ,  $C_{n\infty}$  – відповідно концентрації насиченої пари рідин біля поверхні краплі та в повітрі. Для алканів  $C_{n\infty} = 0$ .

З урахуванням природної конвекції формула (1) може бути записана у вигляді:

$$K_{ev} = \frac{4D}{\rho_l} C_{ns} \cdot Nu, \quad (2)$$

$$\text{де } Nu = 2 + 0.54 Re^{1/2}, \quad Re = \sqrt{0.5 \cdot Gr}, \quad Gr = \frac{gd^3(T - T_g)}{273 \cdot \nu_g^2}. \quad (3)$$

В (3)  $Nu$ ,  $Re$ ,  $Gr$  – числа Нуссельта, Рейнольдса та Грасгоффа,  $\nu_g$  – коефіцієнт кінематичної в'язкості повітря.

Виходячи із формул (1) та (2), запишемо вираз для розрахунку коефіцієнту дифузії без урахування природної конвекції:

$$D = \frac{K_{ev} \cdot \rho_l}{8C_{ns}}, \quad (4)$$

та з урахуванням:

$$D^* = \frac{K_{ev} \cdot \rho_l}{4C_{ns} (Nu)}. \quad (5)$$

Концентрація насиченої пари залежить від температури. Скористаємось наступною залежністю тиску насиченої пари октадекана від температури:

$$\ln P_{ns} = A \ln(T) + B/T + C + DT^2, \quad (6)$$

де  $A$ ,  $B$ ,  $C$ ,  $D$  – сталі величини.

Знаючи тиск, знайдемо концентрацію насиченої пари:

$$C_{ns} = \frac{P_{ns} \cdot M}{RT}, \quad (7)$$

де  $M$  – молярна маса парафіну.

Використовуючи (3) – (5) розрахуємо коефіцієнти дифузії октадекану при різних температурах з урахуванням та без урахування природної конвекції. Наведені в таблиці 2 розрахунки вказують на те, що врахування природної конвекції приводить до зменшення коефіцієнту дифузії на 20 %.

Згідно формули  $V_c = \frac{Re \cdot \nu_g}{d}$ , була проведена оцінка швидкості природної конвекції та отримано значення  $V_c = 12.2 \text{ мм/с}$  в умовах нашого експерименту.

**Таблиця 2.** Коефіцієнт дифузії пари октадекана в повітрі,  $d_b = 1.39 \text{ мм}$ .

$T, K$	$D, 10^{-4} \text{ м}^2/\text{с}$	$D^*, 10^{-4} \text{ м}^2/\text{с}$
428	0.0048	0.0038
508	0.0223	0.0179

**Порівняльна характеристика кінетики випаровування крапель докозану та октадекану.** Для випаровування крапель докозану також було отримано, що залежність квадрату діаметра від часу має лінійний характер (рис.5). По

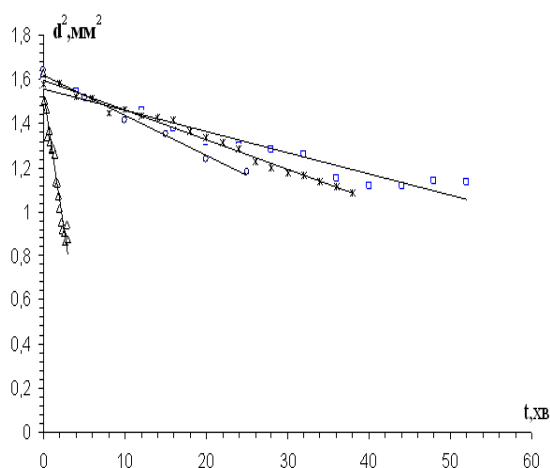
тангенсу кута нахилу було отримано сталу швидкості випаровування. В таблиці 3 представлено отримані дані для сталої швидкості випаровування  $K_{ev}$ , та часу випаровування  $t_{ev}$  для досліджуваних температур повітря і середнього початкового діаметру крапель докозану  $\langle d_b \rangle = 1.28$  мм.

Із порівняння таблиць 1 і 3 випливає що, краплі октадекану випаровуються в 4,5 рази швидше, ніж краплі докозану ( $\langle T \rangle = 505$  K).

На рис.6 надаються в порівнянні температурні залежності сталих випаровування октадекану та докозану. Видно, що при визначених температурах спостерігається різке збільшення сталих випаровування. Для октадекану це температура близько 450 K, а для докозану – 500 K.

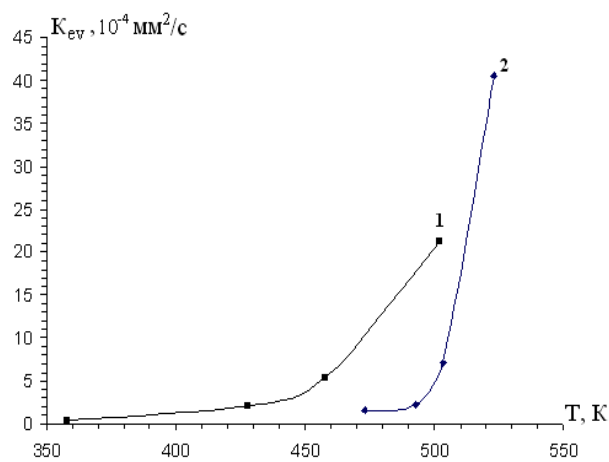
В інтервалі температур  $T = 450 \div 500$  K стала швидкості випаровування октадекану в 5 разів більша, ніж докозану.

**Висновки.** Таким чином, проведено дослідження кінетики випаровування крапель парафінів: октадекану і докозану в інтервалі температур 350÷500K. Знайдено сталі випаровування цих речовин, оцінено час випаровування та коефіцієнти дифузії пари в повітрі.



**Рис. 5.** Залежність квадрату діаметра краплин докозану від часу:

□ –  $T_g = 473$  K; \* –  $T_g = 493$  K;  
○ –  $T_g = 503$  K; Δ –  $T_g = 523$  K.



**Рис. 6.** Порівняльна залежність сталих випаровування октадекана (1) та докозана (2) в залежності від температури оточуючого середовища.

**Таблиця 3.** Характеристики випаровування крапель докозана,  $\langle d_b \rangle = 1,28$  мм.

$T, K$	$K_{ev}, 10^{-4} \text{ мм}^2/\text{с}$	$t_{ev}, \text{хв.}$ (до $d=0,9$ мм)	$t_{ev}(\text{full}) = d_b^2 / K_{ev}, \text{хв}$
473	1.58	52	103
493	2.23	38	73
503	3.03	25	54

### Література:

1. *Кумагаи С.* Горение: Пер. с японского. – М.: Химия, 1980. – 256 с.

2. Хитрин Л.Н. Физика горения и взрыва. – М.: Изд. Московского университета, 1967. – 442 с.
3. Зельдович Я.Б., Баренблатт Г.И., Либрович В.Б., Махвиладзе Г.М. Математическая теория горения и взрыва. – М.: Наука, 1980. – 478 с.
4. Франк-Каменецкий Д.А. Диффузия и теплопередача в химической кинетике. – М.: Наука, 1987. – 502 с.
5. Santos L.M.C., Almeida L.A.R., Fraga A.M., Veras C.A.G. Experimental investigation of a paraffin based hybrid rocket.// Thermal Engineering. – July 2006. – Vol.5, № 01. – P. 8-12.
6. Timothy R. Brown, Michael C. Lydon Testing of paraffin – based hybrid rocket fuel using hydrogen peroxide oxidizer// Department of Astronautical Engineering, USAFA. Colorado Space Grant Consortium. – 2005. – P. 1-8.
7. Abhay B. Lingayat, Yogesh R. Suple. Review On Phase Change Material As Thermal Energy Storage Medium / Int. J. of Engineering Research and Applications. – 2013. – V. 3, Iss. 4. – P.916-921.
8. Орловська С.Г., Каримова Ф.Ф., Шкороподо М.С., Бондаренко А.А. Дослідження впливу електричного поля на плавлення октадекану//Хімія і фізика твердого тіла . – 2016. – Том 17, № 2. – С. 256-261.
9. Орловська С.Г., Шкороподо М.С., Каримова Ф.Ф., Односталко А.О. Вивчення високотемпературного тепломасообміну і кінетики фазових перетворень при горінні вищих алканів в повітрі// Фізика і хімія твердого тіла. – 2015. – Т.16, №2.- С.347-350.
10. Orlovskaya S.G., Shkoropado M.S., Karimova F.F. Electric field interaction with hydrocarbon flames //Ukr. J. Phys. – 2018. – Vol.63, № 5. – P. 402-405.

**Orlovskaya S.G.**

### **Experimental studies of evaporation of paraffin drops**

#### SUMMARY

*Paraffin is a low-melting material that can be used as an environmentally friendly and high-energy fuel. It can also be considered as a promising material with phase transitions capable of accumulating heat. It is known that the period of induction of ignition of paraffin droplets consists of successive stages, the main ones of which are melting and evaporation. The paper examines the processes of evaporation of octadecane and docosane droplets in air at different temperatures. A method of studying the kinetics of evaporation of paraffin fuel droplets using digital photography of the research object and computer image processing has been developed.*

*It is proved that the evaporation kinetics of the studied alkanes is described by the linear law of the change of the square of the diameter of the drop over time. Evaporation rate constants were found. There are no such data in the literature for these paraffins. The use of evaporation constants made it possible to find the time of complete evaporation of drops and to estimate the diffusion coefficient of paraffin vapor in air at different temperatures. As a result of the experiments, it was established that the rate of evaporation of octadecane is more than 4 times higher than the rate of evaporation of docosane. It was found that when the air tem-*



*perature reaches the specified values, the rate of evaporation of the specified alkanes increases significantly.*

**Key words:** *paraffins, alkanes, evaporation, evaporation constant, diffusion coefficient*

**Орловская С.Г.**

## **Экспериментальные исследования испарения капель парафинов**

### **АННОТАЦИЯ**

*В работе исследуются процессы испарения капель парафинов октадекана и доказана в воздухе при разных температурах. Разработана методика исследования кинетики испарения капель парафинового топлива с использованием цифровой съемки объекта исследования и компьютерной обработки изображений.*

*Доказано, что кинетика испарения капель изучаемых алканов описывается линейным законом изменения квадрата диаметра капли со временем. Оценены скорости испарения парафинов и найдены константы испарения. Такие данные в литературных источниках отсутствуют. Оценены времена полного испарения капель и найдены коэффициенты диффузии пара октадекана в воздухе при различных температурах. Установлено, что скорость испарения октадекана более чем в 4 раза выше скорости испарения доказана. Получено, что при достижении температурой воздуха определенных значений, константа испарения указанных алканов резко возрастает.*

**Ключевые слова:** *парафины, алканы, испарение, константа испарения, коэффициент диффузии.*

## АВТОРСЬКИЙ ПОКАЖЧИК

<i>Баліка С. Д.</i>	143	<i>Сидоров А.Е.</i>	63
<i>Бекшаєв О.Я.</i>	40	<i>Сидоров О.Є.</i>	63, 93
<i>Буланін Ф.К.</i>	93	<i>Січкач Т.Г.</i>	31
<i>Вишняков В.І.</i>	120	<i>Скапцов А.С.</i>	166
<i>Глек Я.О.</i>	79	<i>Стрюцький О.В.</i>	8
<i>Гоженко Л.П.</i>	176	<i>Урсул К.В.</i>	31
<i>Горбанёв Ю.М.</i>	53	<i>Фудулей Н.А.</i>	53
<i>Гоцульский В.Я.</i>	71	<i>Хлієва О.Я.</i>	79
<i>Дараков Д.С.</i>	120	<i>Целень Б.Я.</i>	176
<i>Дойков Д.М.</i>	153	<i>Черненко О.С.</i>	63, 105
<i>Дойков М.Д.</i>	153	<i>Чечко В.Є.</i>	71
<i>Еннан А.А.</i>	120	<i>Шевчук В.Г.</i>	93
<i>Железний В.П.</i>	79	<i>Шевчук В.Г.</i>	93
<i>Желіба Ю.О.</i>	79	<i>Шингарьов Г.Л.</i>	63, 105
<i>Іваницький Г.К.</i>	176	<i>Шут М.І.</i>	31
<i>Іванов М.О.</i>	63, 105	<i>Янчевський Л.К.</i>	31
<i>Івченко Д.О.</i>	79		
<i>Калінчак В.В.</i>	105		
<i>Кіріяч С. В.</i>	17		
<i>Кіро С.А.</i>	120		
<i>Козицький С. В.</i>	17		
<i>Копійка О.К.</i>	105		
<i>Лисенков Е.А.</i>	8		
<i>Німіч О.В.</i>	93		
<i>Опарін А.С.</i>	93		
<i>Орловська С.Г.</i>	187		
<i>Радченко Н.Л.</i>	176		
<i>Рокицька Г.В.</i>	31		
<i>Рокицький М.О.</i>	31		

## NAME INDEX

Balika S.D.	143	Shevchuk V.G.	93
Bekshaev A.Ya.	40	Shut M.I.	31
Bulanin F.K.	93	Shyngarov G.L.	63, 105
		Sichkar T.G.	31
Chechko V.E.	71	Skaptsov A.S.	166
Chernenko A.S.	63, 105	Stryutsky O.V.	8
		Sydorov A.E.	63, 93
Darakov D.S.	120		
Doykov D.M.	153	Tselen B.Ya.	176
Doykov M.D.	153		
		Ursul K.V.	31
Ennan A.A.	120		
		Vishnyakov V.I.	120
Fudulei N.O.	53		
		Yanchevsky L.K.	31
Gorbanev Yu.M.	53		
Gotsulskyi V.Ya.	71	Zhelezny V.	79
Gozhenko L.P.	176	Zheliba Yu.	79
Hlek Ya.	79		
Ivanitsky G.K.	176		
Ivanov M.A.	63, 105		
Ivchenko D.	79		
Kalinchak V.V.	105		
Khliyeva O.	79		
Kiriian S.V.	17		
Kiro S.A.	120		
Kopiyka A.K.	105		
Kozytskyi S.V.	17		
Lysenkov E.A.	8		
Nimich A.V.	93		
Oparin A.S.	93		
Orlovska S.G.	187		
Radchenko N.L.	176		
Rokytska H.V.	31		
Rokytskyi M.O.	31		

## ПРАВИЛА ДЛЯ АВТОРІВ СТАТЕЙ

1. У науковому збірнику публікуються статті з оригінальними результатами наукових досліджень з тематики:

- випаровування, конденсація, коагуляція і електрична зарядка аерозолів, механізми їх утворення і переносу;
- горіння аеродисперсних систем;
- тепломасообмін і газодинамічні явища в дисперсних системах при фазових і хімічних перетвореннях;
- низькотемпературна плазма з конденсованою дисперсною фазою.

2. Статті з результатами досліджень, виконаними в організаціях, подаються з дозволем цієї організації на публікацію і супровідним листом. Рукопис підписується авторами (автором). На окремому листі необхідно вказати прізвище, ім'я, по батькові, місце роботи, посаду, контактні телефони і адреси (електронний і поштовий).

3. Текст статей представляється в двох екземплярах на українській, російській або англійській мові з двома анотаціями на двох (з трьох вказаних) мовах, відмінних від мови оригіналу статті і електронним файлом на електронну адресу редакції. Файл створюється в Word і повинен містити текст статті, анотацію і рисунки. Назва файлу утворюється від прізвища першого автора.

4. Статті проходять наукове рецензування. У разі негативної рецензії стаття присилається на доопрацювання або відхиляється.

### Оформлення статті

Матеріал статті повинен бути викладений в такій послідовності:

- 1) номер УДК;
- 2) ініціали і прізвища авторів;
- 3) назва організації (й), що представляє (ють) статтю (якщо організацій більше, ніж одна, після прізвища кожного автора ставиться знак виноски (1, 2 і т. д.), а нижче указуються всі організації, назви міст, електронна пошта одного з авторів;
- 4) назва статті;
- 5) анотація;
- 6) текст статті;
- 7) література;
- 8) анотації на 2-х згаданих вище мовах, відмінних від мови оригіналу статті, з прізвищами і ініціалами авторів і назвою статті.

Об'єм статті, включаючи рисунки, літературу, анотації, не повинен перевищувати 10 сторінок тексту, надрукованого на комп'ютері через 1 інтервал (з розміром букв 14 pt). Поля: ліве – 20 мм, праве 20 мм, вверху 20 мм, внизу 20 мм. Назва статті, прізвища авторів і назва організацій друкуються буквами, розміром 14 pt з міжрядковою відстанню між УДК, назвою статті і прізвищами авторів 1.5 інтервалу.

**Анотації:** кожна публікація **не англійською мовою** супроводжується **анотацією англійською мовою** обсягом не менш як 1800 знаків, включаючи ключові слова. Кожна публікація **не українською мовою** супроводжується також **анотацією українською мовою** обсягом не менш як 1800 знаків, включаючи ключові слова.

**Формули:** Набираються шрифтом розміру 14 пунктів. Розміри формул однакові по всьому тексту. Слід уникати індексів у індексів і ступенів у ступенів. Застосовується скрізна нумерація формул: (1), (2) і так далі. Грецькі букви та позначення хімічних формул завжди прямі. Вектори і матриці набирати напівжирним прямим шрифтом (стрілка над вектором не використовується). Індеси (латинські букви) у форму-

лах набираються курсивом, за винятком скорочень слів типу *min*, *max*, *eff*, а також нуля, які набирається прямим шрифтом. Прямим шрифтом набираються також функції, наприклад  $\sin 2x$ ,  $\cos \omega t$  і так далі.

**Таблиці.** Таблиці нумерують тільки в тому випадку, якщо їх більше однієї. Відступ до таблиці і після неї – 2 інтервали. При необхідності таблиці можуть мати заголовки і примітку.

**Ілюстрації.** Ілюстрації виконуються по ходу викладення тексту статті по мірі їх згадки в тексті в *rex* форматі або іншому поширеному форматі. Під рисунком друкується відповідний підпис. Написи, що ускладнюють сприйняття рисунку, замінювати цифровими або буквеними позначеннями і переносити в текст статті або в підпис під рисунком. Всі позначення на рисунку повинні відповідати позначенням в тексті. Нумерацію кривих на рисунку вести зверху вниз, зліва направо. Розмір рисунка повинен бути не менше 50x50 мм і не більше 100x100 мм.

**Література.** Після тексту статті через 2 інтервали друкується список літературних джерел, використаних в статті, на мові оригіналу за зразком:

**Книги:**

1. *Бабий В.И., Кузаев Ю.Ф.* Горение угольной пыли и расчет пылеугольного факела. – М.: Энергоатомиздат, 1986. – 206с.
2. Основы практической теории горения: учебное пособие для вузов // *В.В. Померанцев, К.М. Арефьев, Д.Б. Ахметов и др.* // под ред. *Померанцева*. – Л.: Энергоатомиздат, 1986. – 312с.

**Статті:**

- a. *Асланов С.К., Копейка П.И.* Об особенностях моделей детонационного спина в различных горючих средах. // *Физика аэродисперсных систем*. – 1971. – Вып. 5. – С.92-100.
- b. *Флорко А.В., Золотко А.Н., Каминская Н.В., Шевчук В.Г.* Спектральные исследования горения частицы магния // *Физика горения и взрыва*. – 1982. – Т.18, №1. – С.17-22.
- c. *Калинчак В.В.* Тепломассообмен и кинетика химических реакций углеродной частицы с газами // *Вісник Одеськ. держ. ун-ту. Сер.: фіз.-мат. науки*. – 1999. – Т.4, вип.4. – С.12-16.
- d. *Zatovsky A.V., Zvelindovsky A.V.* Hydrodynamic fluctuations of a liquid with anisotropic molecules // *Physica A*. – 2001. – V.298. – P. 237-254.

**Тези:**

1. *Стручаев А.И., Стручаев Н.И.* Оценка среднего размера жировых шариков гомогенизированного молока // *Дисперсные системы. XX научная конференция стран СНГ, 23-27 сент. 2002 г., Одесса, Украина / Тез. докл.* – Одесса: Астропринт, 2002. – С.252-253.
2. *Suslov A.V., Semenov K.I.* Interaction of high-temperature monodispersed metal particles with gases // *Abstr. Of 14<sup>th</sup> Annual meeting of the American Association for aerosol research*. – Pittsburgh, USA. – 1995. – P.37.

**Анотація.** передуюча тексту статті, пишеться на мові статті одним абзацом, розміром букв 12 pt, об'ємом 6–10 рядків. Анотації на інших мовах до тексту статті надаються після списку літератури. Анотаціям передують прізвища і ініціали авторів і назва статті. Після слова “АНОТАЦІЯ” або “SUMMARY” з абзаца друкується текст анотації.

## RULES FOR AUTHORS

### Focus and scope:

- evaporation, condensation, coagulation and electric charge of aerosols, mechanisms of their formation and transfer;
- combustion of aerodisperse systems;
- heat and mass transfer and gas-dynamic phenomena in dispersed systems with phase and chemical transformations;
- low-temperature plasma with condensed disperse phase

Material of the article should be presented in the following sequence:

- 1) UDC number;
- 2) the initials and surnames of the authors;
- 3) the name of the organization (s) presenting the article (if there are more than one organizations, each author's name is followed by a footnote (1, 2, etc.), and below all organizations, cities names, electronic mail from one of the authors;
- 4) the title of the article;
- 5) abstract;
- 6) text of the article;
- 7) references;
- 8) annotations in the two above-mentioned languages, other than the original language of the article, with the surnames and initials of the authors and the title of the article.

The size of the article, including drawings, literature, annotations, should not exceed 10 pages of text printed on the computer in 1 interval (with the size of letters 14 pt). Fields: left -20 mm, right 20 mm, top 20 mm, below 20 mm. The title of the article, authors' surnames and the name of the organization are printed in letters of size 14 pts on the line spacing between the UDC, the title of the article and the names of the authors of the 1.5 interval.

**Formulas:** 14-point font size. The size of the formulas is the same throughout the text. Indices in indices and power in power should be avoided. The sequential numbering of the formulas must be (1), (2), and so on. Greek letters and chemical formula are always straightforward. Vectors and matrices are typed in half-bold (the arrow above the vector is not used). Indices (Latin letters) are arranged in italics in formulas, with the exception of the words min, max, eff, as well as zero, which are typed in plain text. Also, functions such as  $\sin 2x$ ,  $\cos \omega t$  and so on are also typed in direct font.

**Tables.** Tables are numbered only if there is more than one. Indent to the table and after it - 2 intervals. If necessary, the table may have a title and a note.

**Illustrations.** Illustrations must be presented in the text of the paper as they are mentioned, in .pcx format or any common format. A corresponding signature must be printed under the drawing. Inscriptions that impede the perception of an illustration, should be replaced by digital or letter symbols and transferred to the text of the article or the signature under the figure. All designations in the drawing must correspond to the designations in the text. The numbering of the curves in the figure is from the top

down, from left to right. The size of the drawing should be not less than 50x50 mm and not more than 100x100 mm.

**References.** After the text of the article, after 2 intervals, a list of references used in the article, in the language of the original according to the model, is printed:

**Books:**

1. *Бабий В.И., Куваев Ю.Ф.* Горение угольной пыли и расчет пылеугольного факела. – М.: Энергоатомиздат, 1986. – 206с.

2. Основы практической теории горения: учебное пособие для вузов // *В.В. Померанцев, К.М. Арефьев, Д.Б. Ахметов и др.* // под ред. Померанцева. – Л.: Энергоатомиздат, 1986. – 312с.

**Articles:**

1. *Асланов С.К., Конейка П.И.* Об особенностях моделей детонационного спина в различных горючих средах. // *Физика аэродисперсных систем.* – 1971. – Вып. 5. – С.92-100.

2. *Флорко А.В., Золотко А.Н., Каминская Н.В., Шевчук В.Г.* Спектральные исследования горения частицы магния // *Физика горения и взрыва.* – 1982. – Т.18, №1. – С.17-22.

3. *Калинчак В.В.* Тепломассообмен и кинетика химических реакций углеродной частицы с газами // *Вісник Одеськ. держ. ун-ту. Сер.: фіз.-мат. науки.* – 1999. – Т.4, вип.4. – С.12-16.

4. *Zatovsky A.V., Zvelindovsky A.V.* Hydrodynamic fluctuations of a liquid with anisotropic molecules // *Physica A.* – 2001. – V.298. – P. 237-254.

**Abstracts:**

1. *Стручаев А.И., Стручаев Н.И.* Оценка среднего размера жировых шариков гомогенизированного молока // *Дисперсные системы. XX научная конференция стран СНГ, 23-27 сент.2002 г., Одесса, Украина / Тез. докл.* – Одесса: Астропринт, 2002. – С.252-253.

2. *Suslov A.V., Semenov K.I.* Interaction of high-temperature monodispersed metal particles with gases // *Abstr. Of 14th Annual meeting of the American Association for aerosol research.* –Pittsburgh,USA. – 1995. – P.37.

**Наукове видання**

**ФІЗИКА  
АЕРОДИСПЕРСНИХ  
СИСТЕМ**

*Випуск 60*

*Науковий збірник*

*Українською, англійською та російською мовами*

Головний редактор **В.В. Калінчак**

Підписано до друку 03.01.2022. Формат 60x84/16.  
Умов.-друк. арк. 11.62. Тираж 100 прим.  
Зам. № 2549.

Надруковано з готового оригінал-макету

Видавець і виготовлювач  
Одеський національний університет  
імені І.І. Мечникова  
Свідоцтво суб'єкта видавничої справи ДК № 4215 від 22.11.2011 р.

Україна, 65082, м. Одеса, вул. Єлісаветинська, 12  
Тел.: (048) 723 28 39. E-mail: [druk@onu.edu.ua](mailto:druk@onu.edu.ua)