

# ELECTROCHEMICAL CHARACTERIZATION OF PbS QUANTUM DOTS CAPPED WITH OLEIC ACID AND PbS THIN FILMS – A COMPARATIVE STUDY

A.S. Cuharuc, L.L. Kulyuk, R.I. Lascova, A.A. Mitioglu, A.I. Dikumar

*Institute of Applied Physics, Academy of Sciences of Moldova,  
5 Academiei str., Chisinau, MD-2028, Republic of Moldova, [dikumar@phys.asm.md](mailto:dikumar@phys.asm.md)*

This research aims at probing electrochemical response of oleic acid capped PbS quantum dots deposited on a Pt electrode in 0.1 M aqueous sodium hydroxide solution by cyclic voltammetry and chronoamperometry. Quantum dots were also characterized by photoluminescence and IR spectroscopy. Cyclic voltammetry of bulk PbS thin films obtained via chemical bath deposition is investigated in order to interpret the data on PbS quantum dots. It was found that the two materials exhibit essentially similar voltammetric behavior; however, oxidation of PbS quantum dots tends to start at slightly more cathodic potentials than that of bulk PbS films. This effect is attributed to the influence of capping oleic acid that binds lead ions into an insoluble lead oleate thereby causing the cathodic shift of the formal redox potential. The procedures designed to partially remove oleic acid from PbS quantum dots result in the anodic shift of the PbS quantum dots oxidation towards the values characteristic for the bulk material. A possibility of determining absolute positions of conduction and valence bands in quantum dots by cyclic voltammetry is discussed but the influence of the energy level structure of PbS quantum dots on their voltammetric response was not revealed under the conditions of the present study. However, PbS quantum dots can withstand multiple redox cycles whereas bulk PbS films dissolve readily upon the first oxidation. The effect was attributed to the oleic acid layers on the PbS quantum dots surface, those layers preventing soluble oxidation products from diffusing into the bulk of solution. Certain PbS quantum dots samples showed remarkable stability against oxidation typical for PbS and starting at -0.2 V vs Ag/AgCl (sat.) and a stable response at oxidation and reduction at higher (0.55 V) and lower (-0.8 V) potentials, respectively.

УДК 544.6

## INTRODUCTION

Semiconductor nanocrystals or quantum dots (QDs) exhibit electronic, optical, photochemical and photophysical properties greatly differing from those observed in corresponding bulk materials due to quantum size effects [1]. Transition metal chalcogenides are important semiconductor materials, especially on the nanoscale level because of their excellent photoelectron transformation properties and potential application in physics, chemistry, biology, materials science, etc. [2–7].

Among conventional semiconductors, PbS is particularly important because of its direct and narrow band gap (0.41 eV at 300 K), a large exciton Bohr radius of 20 nm, diverse morphologies [1] and almost equal effective masses of electrons,  $m_e^*$ , and holes,  $m_h^*$  [8]. The band gap blueshifts to the spectral region of 700–1500 nm (1.77–0.82 eV) upon the decrease in the nanocrystal diameter below the size of the excitonic Bohr radius due to quantum confinement effect. These properties of PbS quantum dots (Q-PbS) condition their use in a wide variety of photonic devices, electrochromic films, including light-emitting diodes [9, 3], infrared photodetectors [4–6] and photovoltaic devices [7].

The advantage of electrochemical studies of QDs consists in the fact that charge transfer events can be registered and characterized in terms of their energetics (peak potentials) and intensity (currents). The above mentioned advanced applications of QDs involve charge transfer to/from nanoparticles from/to a metal electrode or a conducting polymer or other environment. Hence a preliminary study of this phenomenon is needed.

There are numerous reports on investigation and probing semiconductor properties of various QDs by electrochemistry (see reviews [10, 11]). The absolute positions (that is, relative to the vacuum scale) of conduction and valence band edges as well as defect states are necessary for photovoltaic application where-in the match between the QD energy levels and those of the surrounding conducting polymers or other supports is crucial [12, 13]. Photoluminescence (PL) and absorption spectroscopy provide only the difference between the band edges whereas the absolute positions can be accessed by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and the ultraviolet photoelectron spectroscopy [10]. However, the respective equipment is costly. Cyclic voltammetry (CV) offers a very tempting opportunity of measuring the absolute energy levels in semiconductor QDs as the experimental arrangement is very simple and the cost of equipment is not very high. Although all measurements were carried out with respect to a reference electrode, the absolute values can always be obtained from estimation of the potential of the normal hydrogen electrode with respect to the vacuum scale (-4.35 eV [14]) and, certainly, the potential of the reference electrode in use.

Many authors report on a successful correlation between QD energy levels determined by CV and their difference, the energy gap, found from absorption or PL measurements [10, 15–19]. In our opinion this correlation is not always unambiguous, possibly due to small ranges of QD sizes and/or insufficient amount of the sizes tested. Most probably, a very thorough and convincing investigation was performed by Inamdar with co-authors [18] wherein optical band gaps of Q-CdSe were compared with quasi-particle band gaps determined from the difference between the oxidation and reduction peaks corresponding to the valence and conduction bands of QDs, respectively.

Regardless of the fact whether the correlation between optical band gaps and electrochemical data are consistent or not, one thing is obvious from all the studies: the medium where measurements are performed critically affects the voltammetric response. Organic solvents are preferred due to their broad potential window available as compared to aqueous media; however, the use of ionic liquids with a phase transfer detergent accounts for very informative voltammograms, with band edges and defect states clearly defined (Q-CdSe in [10]).

In electrochemical experiments QDs are often prepared as a thin film on a working electrode. The conductivity of such a film may be very poor as large capping organic molecules that normally constitute the protective/passivating layer hinder charge transfer and, therefore, no useful data in voltammograms will be acquired as indicated by Guyot-Sionnest [20]. Those molecules can be substituted for shorter ones by simple immersion of a dried film into a solution of short-chain dithiols [21] or diamines and dithiols [22]. Such molecules serve as cross-links for nanocrystals, decreasing the distance between the nanocrystals.

In some cases cyclic voltammograms may not register charge transfer events in the form of peaks as is normally expected. A practically featureless voltammogram was acquired in [21] for Q-PbSe capped with 1,6-hexanedithiol. Nonetheless, the electron and hole injection into the QDs under study was clearly registered by changes in the IR absorption spectra during application of potential, and respective electron transitions were assigned to spectral bands. Therefore, electrochemical techniques alone may not be sufficient to track the events occurring in nanocrystals.

The reports devoted to electrochemical studies of Q-PbS are not very numerous [23–26, 13], with Chen's *et al.* work being probably the most cited [11, 23]. CV of Q-PbS of several sizes was presented in [13], where the authors demonstrated the shift of the reduction peak that correlated to the QD size, with larger particles being reduced at less negative potentials. However, a systematic study of voltammograms and electrochemistry of QDs was not done, probably because the CV analysis was not the main objective of the last cited research. Other researchers dealt with Q-PbS of only one certain size [23, 25, 26]; and if one compares the voltammograms presented therein, the qualitative difference will be found although the tested particles were of roughly the same size (3–4 nm). Reproducibility of voltammetric data was also a challenge in the present research as will be shown further.

Herein we report on CV of the synthesized Q-PbS capped with oleic acid (OA) and compare the acquired data with CV of the PbS film deposited onto a Pt electrode as a representative of the bulk material. A simple explanation of the voltammetric data is attempted based on the electrochemistry of semiconductors. The quantum confinement effect in the synthesized product is confirmed by PL spectra. We emphasize post-synthesis purification of Q-PbS and demonstrate its relevance for the voltammetric behaviour of the QD films. FT IR spectroscopy provides evidence on the structure of a QD as a core-shell system.

## EXPERIMENTAL

**Reagents.** Lead (II) oxide (99.999%), oleic acid (OA, technical grade, > 90%), octadecene-1 (ODE, technical grade, > 90%), *bis*(trimethylsilyl)sulphur ((TMS)<sub>2</sub>S) p.p.a., sodium citrate tribasic dehydrate (ACS reagent), lead (II) acetate trihydrate (puriss. p.a.) and thiourea (puriss.) were purchased from Aldrich and chloroform (HPLC grade), sodium hydroxide (puriss. p.a.), methanol (puriss. p.a.), sulfuric acid (puriss. p.a.) and acetone (puriss.) – from Riedel-de Häen and used without further purification. All aqueous solutions were prepared with triple-distilled water.

**Synthesis and purification of Q-PbS.** The synthesis procedure described below basically follows that in [27]. In a three-neck flask equipped with a thermometer, an inert gas supply tube and a magnetic bar, 0.49 g of PbO were combined with 5.0 g of OA under Ar atmosphere. The flask was heated and maintained at 150°C for 1 hour. These conditions allow removing some water formed as the reaction by-product. Afterwards, the flask was allowed to cool down to a certain temperature (indicated further in the text), depending on the desired size of the QDs in question, and the solution of (TMS)<sub>2</sub>S in ODE (0.22 g of (TMS)<sub>2</sub>S and 2.6 g of ODE) was injected into the flask with a syringe through a rubber septum, with the reaction mixture being intensively stirred. In 10 s an ice bath was placed under the flask to quench the reaction. The reaction products were dissolved in a minimum amount of chloroform.

Purification of the target product was performed via precipitation with methanol and re-dispersion in chloroform. Specifically, a quantity of methanol needed to cause the QDs coagulation was added to the chloroformic solution followed by centrifugation. The precipitate was separated, washed with methanol and re-dispersed in a minimum amount of chloroform. This cycle was repeated four times. It was noted that an increasingly larger amount of methanol was required to cause the precipitation. This procedure will be referred to in the main text as ‘basic purification’.

Further purification is based on treatment with acetone and NaOH solution. Specifically, acetone was added to chloroformic solution of the QDs studied (4:1) to cause the coagulation and the mixture was refluxed under Ar atmosphere for ½ hour. The precipitate was removed by centrifugation and re-dispersed in chloroform and stored under Ar. The acetone extract being the purification by-product was preserved for IR analysis.

Then treatment in NaOH followed. Substitution of hexane for chloroform: from a certain amount of Q-PbS treated in acetone, chloroform was evaporated in vacuum and nanocrystals were re-dispersed in hexane since it is more volatile and does not react with NaOH. The solution in hexane was added to aqueous 0.5 M NaOH solution preheated to 50°C under Ar atmosphere. The mixture was gently stirred for 15 min, cooled down and centrifuged. The precipitate was thoroughly washed with acetone, dried and mixed with chloroform. The prepared product turned out insoluble in organic solvents, yielding unstable suspensions. The alkaline extract was acidified with diluted H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, and the matter poorly soluble in aqueous medium was extracted twice with chloroform and preserved for the IR analysis. It will be referred to as ‘chloroform extract’ in the main text.

The sample notation given below indicates the synthesis temperature, and purification procedure and will be used throughout the text for Q-PbS designation prepared under various conditions.

prefix	synthesis temperature, °C	purification procedure	example
QD-	60, 100, 120	B – basic AC – in acetone SH – in sodium hydroxide	QD-120AC

**Synthesis of lead (II) oleate.** 0.4 g of PbO and 1.1 g of OA were mixed under inert atmosphere and kept at 150°C until all PbO dissolved. The reaction mixture was cooled down and dissolved in chloroform. Lead oleate was precipitated with methanol, filtered off, washed with methanol twice and dried at 60°C in a moderate vacuum.

**Chemical bath deposition (CBD) of PbS films.** In the synthesis procedure we largely departed from that in [28–30]. The deposited films demonstrate properties of the bulk lead sulphide. According to [30], from which we basically borrow the experimental parameters, the particle size in the deposits varied between 100–300 nm. The deposition time was not clearly revealed in that work; however, one can conclude that the authors carried out the deposition until the full completion of the reaction. Belova *et al.* [28] report that some 30 min suffice for lead (II) to quit the solution and deposit as PbS under the following conditions: pH = 12.5, citrate – 0.02 M, lead (II) – 0.005 M and  $T = 323$  K.

In the present study, the solution prepared for the CBD was 0.025 M in sodium citrate, 0.01 M in lead acetate and 0.05 M in thiourea. By adding NaOH, pH was adjusted to 11–12. Then the solution was deaerated and thermostated at 50°C for ½ hour. The deposition started when thiourea was added to the solution of other components; at the same time, the Pt working electrode was immersed in the reaction medium. After 30–45 min a dark-grey mirror-like layer of PbS formed on the electrode that was further removed, thoroughly washed and transferred into the cell for electrochemical measurements with 0.1M NaOH deaerated beforehand.

**Electrochemical measurements.** A conventional one-compartment three-electrode cell connected to the potentiostat Parstat 2273 (Princeton Applied Research) was employed for the measurements. Pt wire electrodes served as working (apparent area – 0.063, true area – 0.108 cm<sup>2</sup>, as determined by hydrogen adsorption [31]) and counter electrodes (apparent area 0.12 cm<sup>2</sup>); Ag/AgCl/KCl (sat.) was used as a reference electrode. All the potentials cited in the present study are referred to this electrode unless otherwise stated. Potential sweeps reported herein were done at the rate of 25 mV/s unless otherwise stated. Both the cell made of Duran glass and electrodes were cleaned with hot sulphuric acid mixed with concentrated H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. The working electrode was finally cleaned by cycling potential between -0.2 and +1.2 V in 0.5M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> at 400 mV/s for 5 min, with the cycling always finished at the double layer region on Pt. The appearance of a tiny peak in the region of the oxidation of adsorbed hydrogen (voltammograms recorded at 50 mV/s), in addition to two other prominent peaks, served as the evidence of a very clean Pt surface [32].

Colloidal solutions or suspensions of Q-PbS in chloroform were drop-cast onto the working electrode to make up a noticeable layer and the solvent was evaporated in a moderate vacuum. Unfortunately, the amount of the solution dried on the wire electrode could not be determined or controlled due to the electrode shape. This circumstance did not allow a direct comparison of currents for different QD film depositions. All the measurements with QD films and bulk PbS were carried out in aqueous 0.1 M NaOH deaerated with Ar (4–7 L/h) for at least 30 min prior the experiment\*.

**IR measurements.** IR spectra were acquired with the Perkin Elmer FT-IR spectrometer Spectrum-100. All samples (including the extracts just mentioned) were prepared as films on a KBr glass. Pure KBr glass was used for background measurement.

**Photoluminescence measurements.** PL measurements at room temperature were performed with a grating monochromator coupled to a cooled photomultiplier (PM) with S1 photocathode or to an InGaAs photodiode using standard lock-in detection techniques. The optical excitation was provided by the frequency-doubled YAG:Nd<sup>3+</sup> laser ( $\lambda_{L2} = 532$  nm).

## RESULTS AND DISCUSSION

**Photoluminescence.** The PL spectra of PbS nanocrystals prepared at various synthesis temperatures are given in fig. 1. As is evident, PbS nanoparticles exhibit a bright band-edge luminescence spectra with clear exciton peaks at room temperature located in the near-IR spectral range. According to [33], these relatively narrow spectral bands are attributed to the radiative recombination of excitons in QD. The spectral PL maximum of PbS nanoparticles shifts from about 800 to 1300 nm as the synthesis temperature is increased, which indicates the growth of Q-PbS.

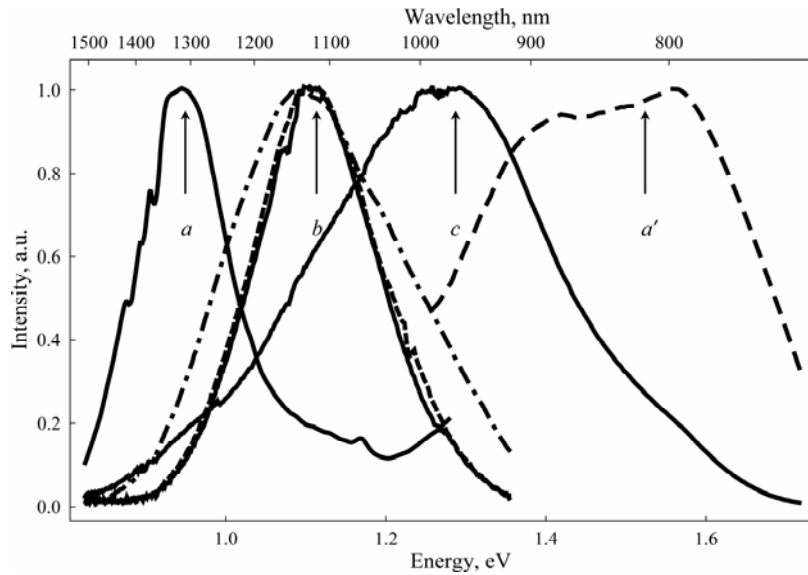


Fig. 1. Photoluminescence spectra of Q-PbS synthesized at different temperatures: a) at 120°C; a') the same sample as in a but recorded with the PM detector; b) at 100°C, the effect of purification procedure: basic purification (bold line), acetone treatment (dashed line) and NaOH treatment (dashed-dotted line); c) at 60°C

Assuming parabolic bands to the first approximation (the effective mass approximation) for a semiconductor nanocrystal with the radius  $R$ , the band gap energy,  $\Delta E_g$ , due to quantization effects in the conduction and valence bands can be estimated through the theoretical equation derived by Wang [34]:

$$\Delta E_g = \left[ E_g^2 + \left( \frac{2\hbar \cdot E_g}{m^*} \right) \left( \frac{\pi}{R} \right)^2 \right]^{1/2} \quad (1)$$

where  $R$  is in nm,  $E_g = 0.41$  eV and  $m^* = 0.089m_e$  is the effective mass for PbS ( $m_e$  is an electron mass).

\*In separate experiments, we established that this time is sufficient to diminish oxygen content by a factor of 30. Purging for longer times did not improve this value. The residual oxygen content in our experiments (ca. 0.2 mg/mL) was almost the same as reported in a special research [36]. PbS surface gradually oxidizes in the presence of dissolved oxygen; this conditions the OCP values of the electrode made of bulk PbS [37].

Formula includes the basic physical principles underlying the increase in the band gap when the nanocrystalline size decreases but is not quantitatively correct for dimensions smaller than 10 nm. Using the data from fig. 1, we estimated a nanocrystalline radius of 4.4 nm, corresponding to  $h\nu = 1.56$  eV, 5.5 nm for  $h\nu = 1.29$  eV, 6.5 nm for  $h\nu = 1.109$  eV and 7.8 nm for  $h\nu = 0.95$  eV, respectively. According to the band gap energy rises for nanocrystals of smaller radii. However, it usually overestimates  $\Delta E_g$  because the maximum of the PL spectra are shifted to lower energies relative to the absorption spectra – the shift known as Stokes shift [35]. An adjustable band gap of PbS opens a way to a new class of applications [9, 3–7].

**IR spectroscopy.** The study in this section was undertaken for three reasons. First, there was an idea that bulk material can be admixed to Q-PbS as a result of coagulation during purification procedure. Second, there was a hope to draw certain conclusions concerning the ligand state. Third, the present investigation provides proof for assumptions we initially made regarding the effect of the purification procedure.

Since bulk PbS band gap amounts to 0.41 eV [1], its absorption edge is expected to occur near  $3300\text{ cm}^{-1}$ . However, the spectrum of the QDs studied (fig. 2) shows no edge absorption in that region, hence no bulk PbS is presented in the sample and the electrochemical signals to be discussed below are entirely due to Q-PbS.

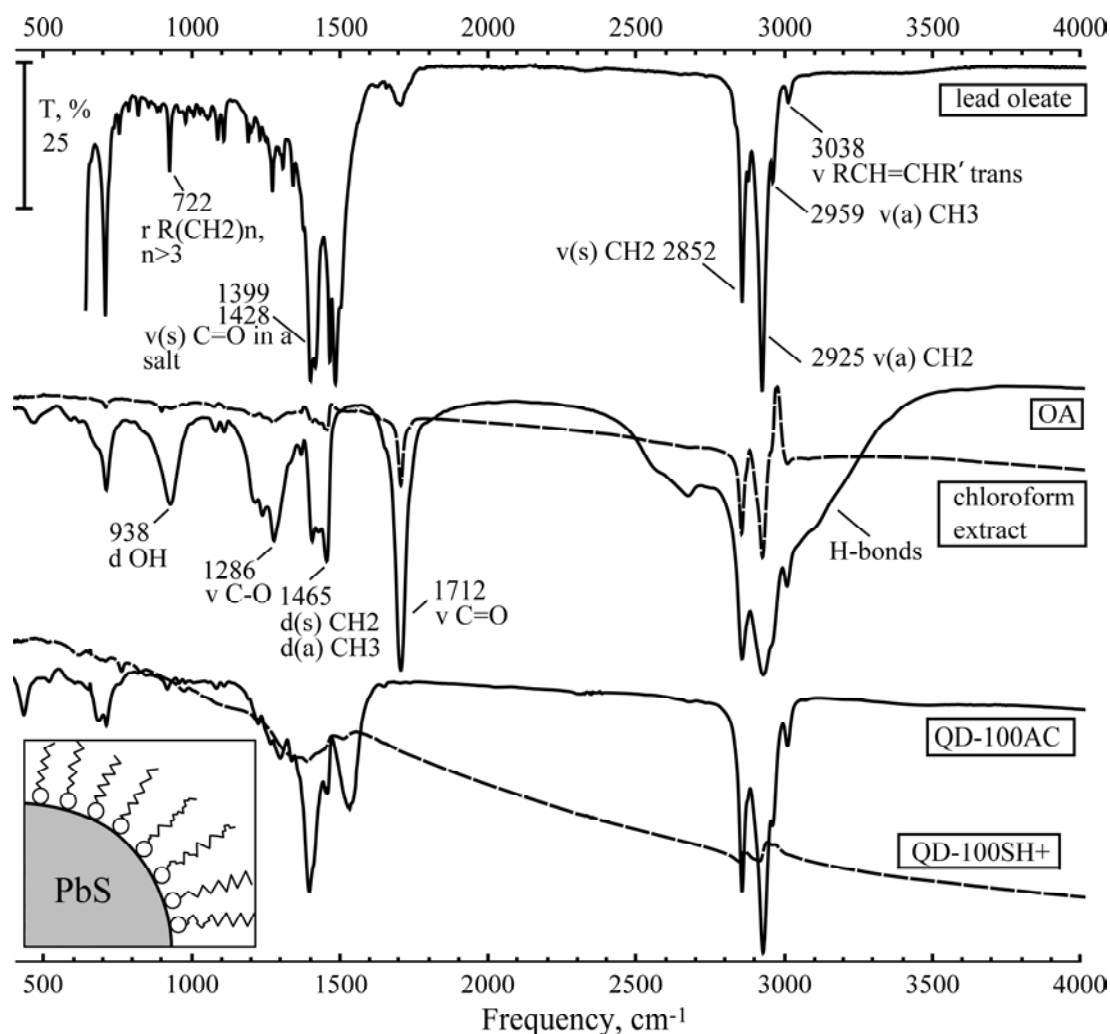


Fig. 2. IR transmission spectra of lead oleate, OA, the chloroform extract and two QD samples purified in acetone, QD-100AC, and in sodium hydroxide solution (enhanced treatment), QD-100SH+. The inset shows the proposed orientation of OA molecules on the PbS nanocrystal surface

The IR spectra of the QDs in our research can be easily understood by comparing them to the spectra of OA and lead oleate. Inspection of the region *ca.*  $2800\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$  reveals that the signal is due to the hydrocarbon chain of OA and virtually identical to that of lead oleate. It is of importance that the broad line presented in the spectrum of OA in the region  $2400\text{--}3400\text{ cm}^{-1}$  caused by hydrogen bonding [38] (presumably in OA dimers) is not observed in the QD and lead oleate spectra. Therefore, OA exists in the QDs investigated as a salt. Moreover, there are characteristic bands  $1399$  and  $1428\text{ cm}^{-1}$  in the lead oleate spectrum, assigned to symmetrical valence vibrations of C=O bond of a carboxylic group anion in a salt, and these

bands are also strong in the QD spectrum. In fact, the QD spectrum essentially coincides with that of lead oleate, with some lines attenuated. Based on these data, we consider that the carboxylic group of OA faces the nanocrystal surface at the positions of lead atoms, thus forming a surface compound, lead oleate, and compensating “dangling” valence of surface lead atoms (see the inset in fig. 2). Such a conclusion was also made in [39] where Q-PbS capped with OA and TOPO were studied by XPS. Finally the signal (absorption edge) from PbS nanocrystals *per se* was not observed before  $7800\text{ cm}^{-1}$  as expected for the synthesized QDs.

There are indications that ligands surrounding dissolved QDs are in a certain equilibrium with the solvent [20]. To make up a complete picture on that issue one would have to undertake a separate research. Here we can only qualitatively support the idea that underlies the purification procedure. Namely, the treatment of the QDs described in acetone and sodium hydroxide should reduce the amount of OA that either still drags after synthesis as an admixture or is chemically coordinated to the nanocrystal surface. The IR spectrum of the QD sample treated with acetone (Q-100AC) is presented in fig. 2 and was discussed above. The IR spectrum of the sample Q-100SH+, treated with NaOH as described in the Experimental section but at a larger concentration of NaOH and higher temperature, shows only very weak signals in the region of valence and deformation vibrations of the hydrocarbon tail. This suggests that the treatment with NaOH removes OA from the QDs, thus bringing them into a merger with each other. This can also be proved by the spectrum of chloroform extract (see Experimental) which albeit distorted is essentially that of OA (compare ‘OA’ and ‘chloroform extract’ traces in fig. 2). Practically the same spectrum was recorded for the acetone extract (not shown), hence the same matter was extracted by both NaOH and acetone, and it is OA or its sodium salt.

## ELECTROCHEMISTRY

Generally, the electrochemical research we carried out revealed several aspects of Q-PbS electrochemistry in the conditions employed. Firstly, Q-PbS films show very similar response to that of the bulk PbS thin films, in terms of energetics of the reactions – peak potentials on voltammetric curves. Secondly, certain differences (again, compared to the bulk PbS film) in kinetics of the main oxidation peak (see A1 in fig. 3) have been established for certain QD samples. Thirdly, this oxidation peak diminishes gradually and surprisingly even increases during subsequent potential cycles for the QD samples whereas it drastically drops with every next cycle for the bulk PbS film. Fourthly, the oxidation and reduction peaks at the extremes of the potential range available emerge as very sharp and stable ones and appear independently of A1 for the QD samples only. The discussion of the experimental data for bulk PbS films and the QDs will be given further in two separate sections.

The question whether CV can provide absolute positions of band edges of Q-PbS was the main stimulus for the present research. We found out in the available literature that this question cannot be answered unequivocally. As mentioned in the Introduction, there are publications that demonstrated the power of CV for probing band edges and surface states of QDs (CdS [15], CdSe in [10, 16, 18]). Other authors report on the potential range of 1.7–1.8 eV in which Q-PbS gave no voltammetric signals in organic solvents, it being due to the band gap of Q-PbS, which was expected based on spectroscopic data [23, 25, 26]. The application of CV for HOMO and LUMO determination (ionization potential and electron affinity, as they are also referred to) in polymer molecules and conjugated organic compounds was reported by a number of authors. Some of them claim that absolute values of these energy levels and the band gap can be found from the positions of the first reduction (for LUMO) and oxidation (for HOMO) peak potentials [40–42] whereas other authors are more cautious in data interpretation [43, 44] or state that only a certain correlation between the oxidation and reduction peaks, on one hand, and HOMO and LUMO, on the other hand, can be claimed [45, 46].

**Bulk PbS film electrochemistry.** We are convinced that electrochemistry of bulk PbS film will serve a basis for understanding phenomena in Q-PbS. Fig. 3 schematically depicts the cyclic voltammogram of a PbS thin film, which was composed of the data from multiple experiments so as to make a whole picture of this very complex process. Any real voltammogram would miss some of the peaks since the signals are either very weak relative to other ones or undetectable at all. The reliability of this scheme is based on the fact that each peak was registered 3–11 times, and table 1 provides some statistical data and comments for every peak. The picture also reflects the right succession of peaks during potential sweep starting from the open circuit potential (OCP) in the cathodic direction.

To ensure that the peaks in question are all related to PbS electrochemistry, we provide the cyclic voltammogram of the blank: a pure polycrystalline Pt electrode in deaerated 0.1M NaOH (fig. 3, left inset). The voltammogram is very similar to the one reported in [47], featuring reductive hydrogen adsorption in the far cathodic region, the formation of platinum oxide commencing at  $-0.2\text{ V}$  and reduction of the oxide on the reverse scan with the peak potential at  $-0.2\text{ V}$ . In the present study, the platinum oxide formation and reduc-

tion are important as they appear in the voltammograms of the QD films and bulk PbS thin films usually at later cycles when Pt surface becomes exposed (see below).

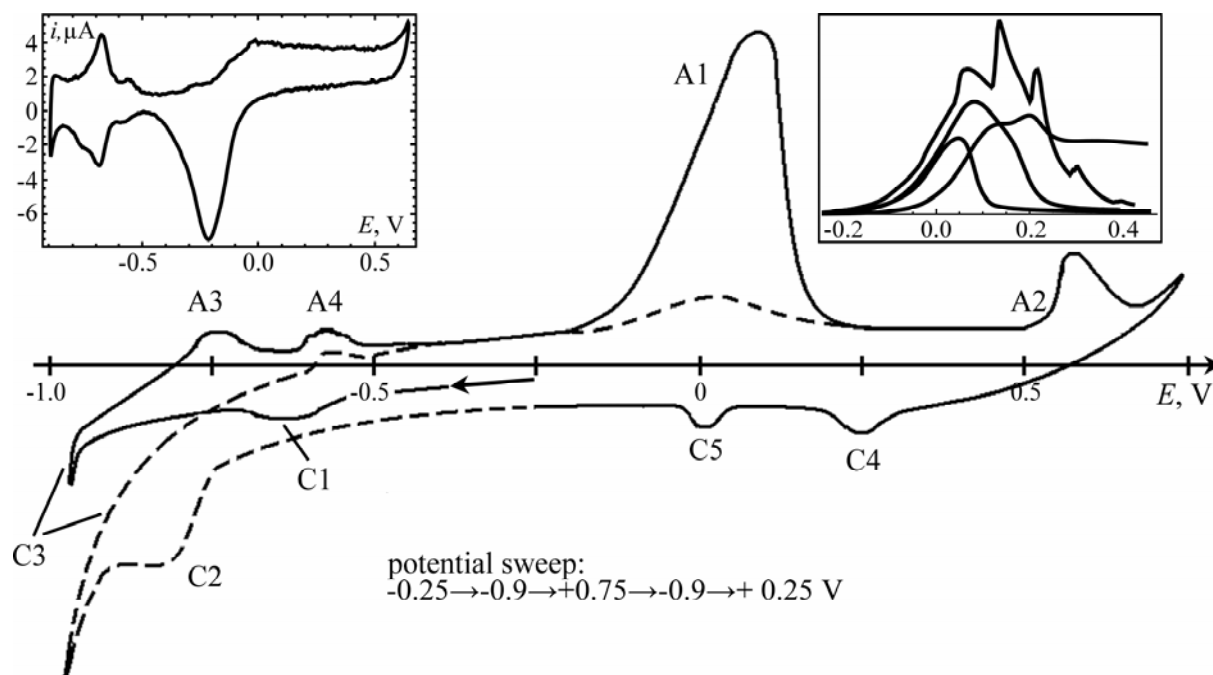


Fig. 3. Schematic presentation of cyclic voltammograms of studied bulk PbS thin films. Potential sweep starts from -0.25 V (usual location of OCP) and then follows the direction given in the figure. The dashed line is the initial part of the second cycle. The right inset shows the diversity of real experimental profiles of peak A1 and the left one – the cyclic voltammogram of polycrystalline Pt in 0.1M NaOH

Table 1. Voltammetric signals of bulk PbS thin films

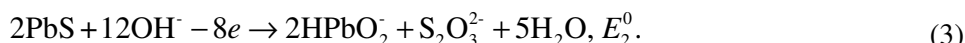
peak	peak potential, V	comments
C1	-0.64 – -0.44	weak signal ( $\sim 1 \mu\text{A}$ ) detected during cathodic excursions of potential, not detected after anodic one
C2	$-0.81 \pm 0.02$	detected only after anodic excursion, rather strong ( $25 \mu\text{A}$ )
C3 (wave)	starts at $-0.7 - -0.6$	not a peak but a rising cathodic current becoming much stronger after anodic sweep
C4	$0.20 \pm 0.04$	always detected, currents $1-20 \mu\text{A}$
C5	$0.04 \pm 0.03$	very weak and rarely detectable
A1	$0.00 - 0.11$	always detected, diverse in shapes, $140-400 \mu\text{A}$ during first cycle
A2	$0.57 \pm 0.02$	detected very frequently, currents $8-80 \mu\text{A}$
A3	$-0.77 - -0.48$	weak peaks ( $< \approx 1 \mu\text{A}$ ), observed frequently and frequently together, i.e., sometimes only one of them detected
A4	$-0.65 - -0.37$	

Peak C1 appears in all voltammograms as a very weak and broad signal and can be assigned to the reduction of oxidized PbS surface, i.e., elemental sulphur (during the synthesis procedure we minimized exposure of PbS to the atmosphere but it could not be completely eliminated). In [48], galena (natural PbS) was exposed to oxygen-saturated alkaline solution for different times and a broad peak was observed during the cathodic sweep between  $\sim -0.9 - -0.4$  V vs Ag/AgCl (sat), depending on the time of exposure, and it was attributed to the reduction of  $\text{S}^0$  on the electrode surface. A similar peak near  $-0.5$  V vs SCE was also observed in the deoxygenated alkaline solution during the cathodic sweep on galena electrode following brief oxidation of it by excursion of potential in the anodic direction [37].

Reduction of PbS depends on pH and commences at about  $-1.2$  V vs SCE in 0.1 M NaOH [49, 50], shifting in the anodic direction, with decreasing pH. The cathodic wave C3, as we observed, does not really fit these data, starting at appreciably more anodic potentials; however, the overall picture in the cathodic region may suggest that nevertheless the reduction takes place. Specifically, in [37] and [51] the anodic wave  $\sim -0.65$  V vs SCE was observed after a sweep reversal to the anodic direction. Our voltammograms also possess this peak, A3, and frequently another peak A4 can be observed in that region of potentials. Saloniemi *et al.* assigned the anodic wave to the dissolution of elemental lead previously deposited on PbS [51]. Hence

it can be concluded that C3 represents PbS reduction, yielding  $\text{Pb}^0$  and  $\text{SH}^-$ . As for this signal C2 after a far anodic excursion (see dashed line of the second cycle in fig. 3), it is not only reduction of PbS; starting at  $\sim -0.6$  V, it largely represents the reduction of matter generated by electrochemical PbS oxidation. The importance of processes in this potential range for PbS restoration will be discussed later.

The most prominent feature of PbS electrochemistry is the anodic peak A1. According to the available literature, in strong alkaline medium ( $\text{pH} \geq 13$ ), there should be not a peak but a monotonously increasing signal starting at ca.  $-0.2$  V vs SCE. Formation of soluble products that are not deposited on the electrode surface accounts for the absence of a peak or pre-peak [48, 52]; at a lower, but not acidic pH, partial passivation of the surface occurs due to the formation of  $\text{S}^0$  and  $\text{PbO}$  [48]. High pH values favour the formation of plumbite ions; and increasingly large amounts of thiosulfate along with  $\text{S}^0$  are also formed as Gardener and Woods argue [48]. According to their calculations, nearly 60% of PbS yield  $\text{S}^0$  and 40%  $-\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  at  $\text{pH} = 13$ . Hence we can write down main oxidation reactions as follows:



The formal potential,  $E_1^{0'}$ , at  $\text{pH} = 13$  for reaction can be calculated based on the value  $E_3^0$  reported in [48] for reaction (4)

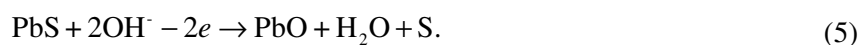


$$E_1^{0'} = E_3^0 + 0.827 - 0.0885 \text{ pH}$$

thus giving  $E_1^{0'} = -0.22$  V vs SCE (a shift of  $-0.32$  V), which is consistent with the initial potentials reported [48, 52] and confirmed in the present study ( $-0.25 - -0.20$  V). We should stress that the formal potential can become close to the initial one, being always less than  $E_{\text{max}}$ , if the constant,  $k_0$ , in Butler-Volmer equation is sufficiently small, which is generally true for irreversible redox reactions and therefore is justified for use in our argumentation\*.

It can be demonstrated that the formal potential,  $E_2^{0'}$ , of reaction shifts from its standard potential,  $E_2^0 = 0.614$  V vs SHE [48], by  $-0.96$  V at  $\text{pH} = 13$ , so that  $E_2^{0'} = -0.346$  V vs SHE or  $\sim -0.57$  V vs Ag/AgCl (sat). Therefore reaction (3) is thermodynamically even more favourable than reaction (2). Nonetheless, the experiment is consistent with reaction (2), which can be attributed to the kinetic hindrance of reaction (3).

Our findings show that oxidation of PbS is more complex than it can seem and reactions (2) and (3) are not completely consistent with experimental observations. We have to acknowledge the formation of insoluble lead species on the fact that oxidation peak A1 and most of other peaks resume in the second and subsequent cycles, with the magnitude largely reducing with every next cycle. Restoration of PbS electrochemistry after the first cycle is possible only if a part of both sulphur and lead species are deposited on the electrode surface. No doubt, a significant portion of lead sulphide dissolves during oxidation and diffuses into the bulk of solution. A specially designed experiment showed that PbS restores from *adsorbed* species at potentials  $< \sim -0.6$  V but not from those surrounding the electrode as one might think. Freshly prepared bulk PbS film underwent the potential cycle  $-0.4 \rightarrow +0.75 \rightarrow -0.4 \rightarrow +0.75$  V (fig. 4,a). Oxidation peak A1 appeared, as expected, during the first sweep but not during the second one, thus suggesting that re-formation of PbS occurs at more negative potentials. The next cycle,  $+0.75 \rightarrow -0.9 \rightarrow +0.75$  V, was accompanied by bubbling Ar through the solution (fig. 4,b). We did not observe any distortions on a voltammetric curve due to uneven stirring, and PbS oxidation was observed again; hence, only adsorbed species participate in all the processes involved. Taking into account the literature just discussed, we propose another reaction for the oxidation process, which simply states that only a part of lead diffuses away as  $\text{HPbO}_2^-$  and the other part is PbO deposited on the electrode:



The fact that we observed a peak rather than a monotonously rising current can be explained by two factors: 1) a limited amount of PbS thin film available on the electrode (unlike the cases when the working

\*See e.g. the work by Hubbard [58] that is discussed below in more detail.



electrode was made of massive PbS piece and, hence, the matter was quasi-infinite); 2) the PbS surface is being passivated. These two factors do not exclude each other and can operate simultaneously. Further, the peak, as it is depicted in the scheme, is not always observed; instead, it can be either broader, or lose the peak shape at all, or appear as multiple successive peaks (see the right inset in fig. 3). It was noticed that processes with higher currents tend to deviate from the “ideal” shape depicted and shift anodically. One can assume that this is conditioned by the shift of  $E^{0'}_1$  due to its dependency on pH. When reaction (2) proceeds it consumes 3 moles of  $\text{OH}^-$  per each mole of PbS, while reaction (3) – 12 moles of  $\text{OH}^-$ , resulting in a decrease of pH near the electrode and, as a consequence, the anodic shift of  $E^{0'}_1$ . Further we will discuss some kinetics aspects of process A1.

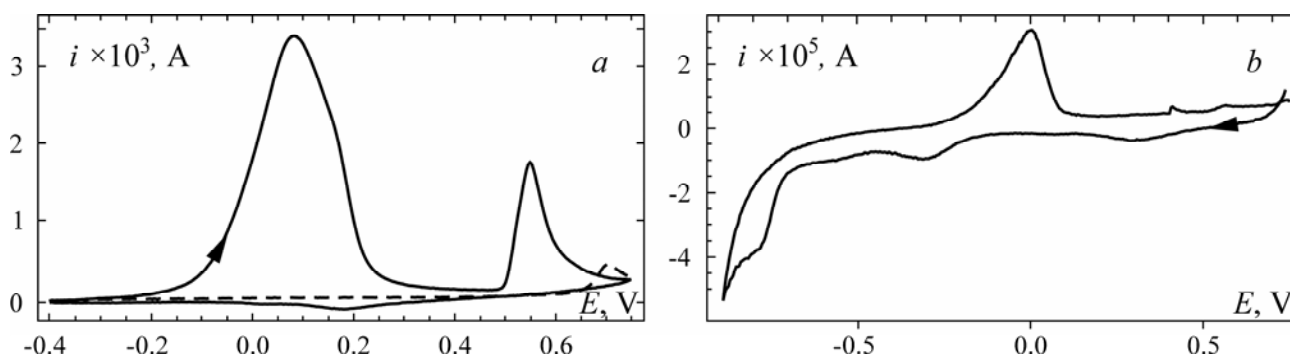


Fig. 4. Cyclic voltammograms of freshly prepared bulk PbS thin film. (a) Potential sweep  $-0.4 \rightarrow 0.75 \rightarrow -0.4 \rightarrow 0.75$ . Continuous curve shows the first cycle. (b) Potential sweep  $0.75 \rightarrow -0.9 \rightarrow 0.75$  followed after the sweep given in (a) and accompanied by stirring the cell solution with argon

The reasons behind the distortion of the peak A1 shape are beyond our comprehension at the moment but simpler cases when process A1 is represented as a single “ideal” peak can be characterized to some extent. Several experimental facts have been established and summarized in table 2 and fig. 5. In the table, the Tafel-type linearization data for peaks A1 are presented and in the Appendix we substantiate how potentiodynamic curves can be used to obtain the Tafel constant for adsorbed species. As is evident, the Tafel constants vary in a narrow range, corresponding to the Tafel slopes 104–126 mV/decade. Furthermore peak current-to-charge ratio is constant  $q/i_{\text{max}} = 5.32$  (see fig. 5,b) for all the data. This suggests that the processes represented by the “ideal” peak shape are essentially the same in terms of their nature and kinetics. The differing peak currents are *only due to the amount of PbS available*. Peak potentials vary in the range 0–0.11 V, with the majority of data confined to 0.04–0.08 V. There is no correlation between peak potentials and peak charges or currents; therefore peak potentials are not conditioned by the amount of PbS reacted or its kinetics and depend on an unknown factor. This implies that, unfortunately, the bulk PbS film oxidation cannot be characterized by a certain peak potential.

Table 2. The data on the linearization of peak A1 for the bulk PbS films and peak A1 potentials

cycle number *	intercept	slope	slope, mV/decade	$E_{\text{max}}, \text{ V}$
c2	3.52	8.63	116	0.041
c3	-4.22	7.91	126	0.044
c1	-3.63	8.36	120	0.049
c2	-4.37	9.49	105	0.11
c4	-4.39	9.65	104	0.067
c5	-4.53	9.08	110	0.054
c2	-4.21	8.61	116	0.0252

\*) for a given bulk PbS film, several potential cycles were carried out and are indicated. The curly brackets unite the cycles of the same film.

The Tafel linearization mentioned above is presented in fig. 5,a. Deviations from the linear behaviour are characteristic and always observed in the post-maximum region. This can be regarded as an “intervention” of another process that results in a significant decrease of the rate of PbS oxidation, which can be due to the passivation of PbS surface, but not to limited amounts of PbS on the electrode. The oxidative dis-

solution of PbS can be interpreted in terms of dissolution of a binary bivalent ionic semiconducting compound and described by ion transport kinetics [14]:

$$\text{BLP} \quad i = 2ek_s^+ A [S]^* p_b^2 \exp\left[\frac{2e\Delta\phi_{SC}}{kT}\right], \quad (6)$$

$$\text{FLP} \quad i = 2ek_{pb}^+ A [Pb]^* \exp\left[\frac{\alpha_{pb}^+ e\Delta\phi_H}{kT}\right] \quad (7)$$

where  $i$  is current,  $e$  is elemental charge,  $p_b$  is bulk concentration of holes,  $k$  is the Boltzmann constant,  $T$  is absolute temperature,  $k_s^+$  and  $k_{pb}^+$  are rate constants,  $[S]^*$  and  $[Pb]^*$  are surface concentrations of sulphur and lead ions;  $A$  is the electrode area,  $\alpha_{pb}^+$  is the transfer coefficient of lead ions,  $\Delta\phi_{SC}$  and  $\Delta\phi_H$  are potential drops across a semiconductor space charge layer and the Helmholtz layer, respectively. Formulas (6) and (7) apply when the band edge level pinning (BLP) or the Fermi level pinning (FLP) take place, respectively. The Tafel slope for BLP, implied in (6), at 298 K, is 30 mV/decade, which is not consistent with our data that show 114 mV/decade, on average. Therefore dissolution occurs with FLP – the change of potential drop applied is entirely in the Helmholtz layer – and the transfer coefficient is  $\alpha_{pb}^+ = 0.52$ . The Tafel slopes of 57–76 mV/decade were reported in [53] for galena dissolution in acidic medium, higher values related to surface states of the galena samples.

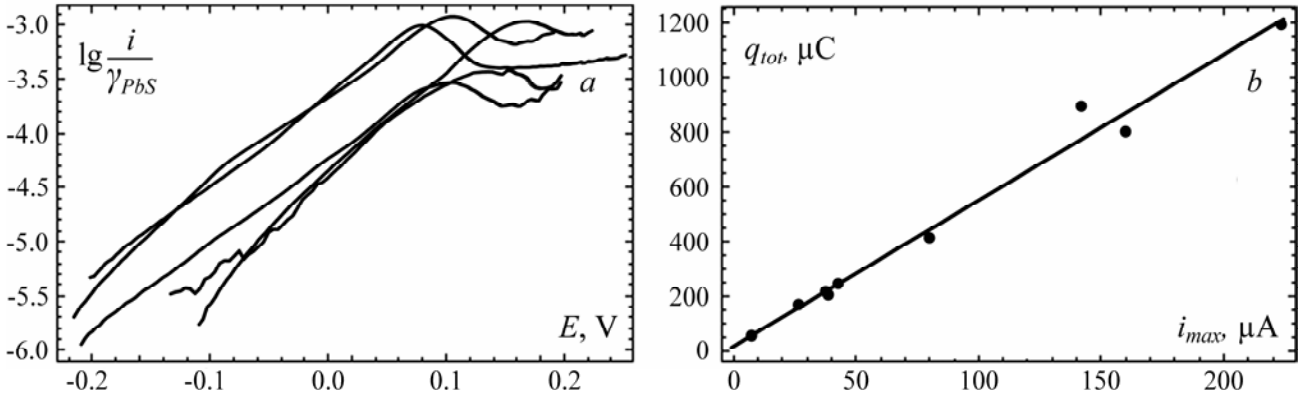


Fig. 5. Linearization of peak A1 for the bulk PbS films (a) and the plot of total peak charge vs peak current (b)

Next, we attempt to present basic redox reactions of the bulk PbS film from the standpoint of semiconductor electrochemistry. Richardson and O'Dell found a polarizable space charge layer of their galena samples in the potential range *ca.* -0.6 – -0.2 V vs SCE with the flat-band potential close to -0.6 V or -0.2 V for highly n- or p-type samples, respectively [37]. Therefore one can admit that these potentials determine the positions of conduction (CB) and valence bands (VB) of PbS. High anodic currents observed for our samples in the present study suggest that they are of p-type and the Fermi level in PbS,  $\epsilon_{F(SC)}$ , is located close to VB (fig. 6,a). Our experiments also showed that anodic polarization from OCP immediately results in the anodic current of peak A1. This implies that the Fermi level in PbS becomes lower than the redox Fermi level,  $\epsilon_{F(dec,p)}$ , corresponding to p-type decomposition of PbS – a thermodynamic condition for oxidative decomposition of a semiconductor [14, 54]:

$$\epsilon_{F(SC)} < \epsilon_{F(dec,p)} \quad (8)$$

or in terms of potentials on electrochemical scale

$$E_{F(SC)} > E_{F(dec,p)}. \quad (9)$$

Indeed, if  $E_{VB} \sim -0.2V$  and  $E_{F(dec,p)} = E^{0'}_1 = -0.22 V$ , then condition (9) is met in p-type PbS as soon as the electrode is polarized anodically,  $+e\eta$  (fig. 6,b and d).

Under cathodic polarization,  $\epsilon_{F(SC)}$  moves cathodically,  $-e\eta$ , charging surface states, SS, corresponding to the oxidized PbS surface as discussed above, and when conditions (10) and (11) are met

$$\varepsilon_{F(SC)} > \varepsilon_{F(dec,n)} \quad (10)$$

$$E_{F(SC)} < E_{F(dec,n)} \quad (11)$$

PbS undergoes reductive decomposition (fig. 6,c and d), if we accept that  $E_{F(dec,n)}$  is  $\sim -1.2$  V as established in publications cited above. As is evident, the band gap and absolute positions of VB and CB are not involved in this process; conditions (8)–(11) result only from thermodynamic reasons and are not related to the structure of energy levels.

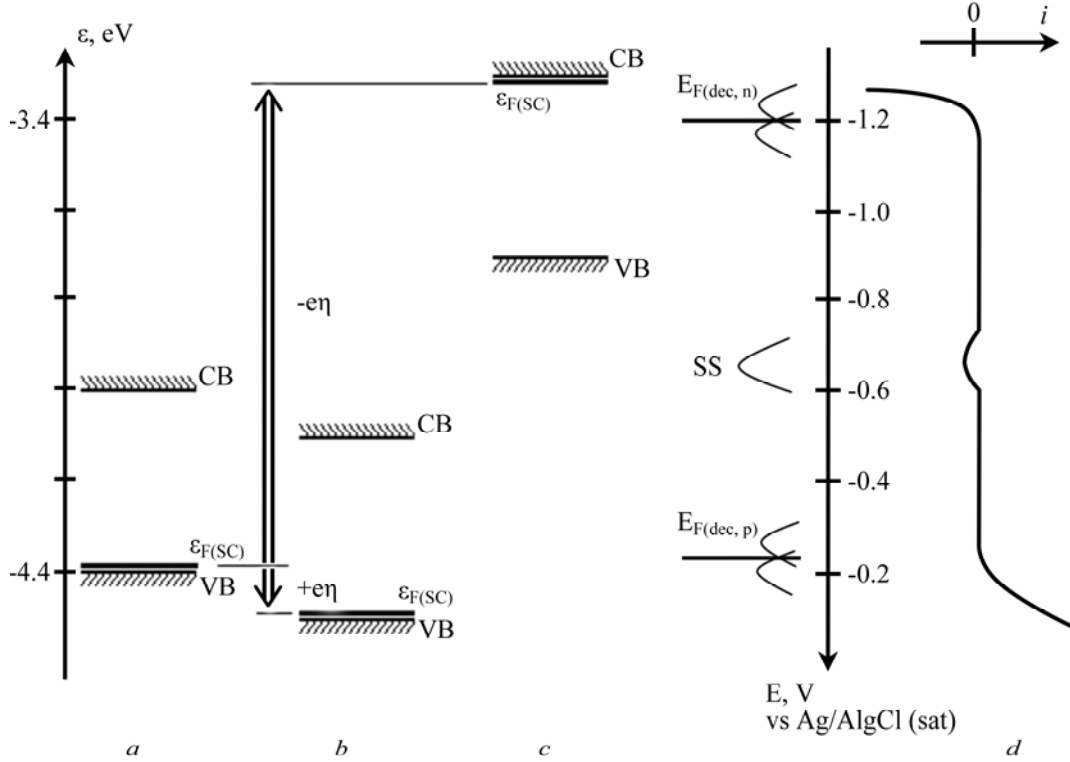


Fig. 6. Energy levels of bulk PbS films under OCP (a), anodic polarization (b), cathodic polarization (c). Schematic presentation of the respective  $i$ - $E$  profile, redox Fermi levels of oxidative,  $E_{F(dec,p)}$  and reductive  $E_{F(dec,n)}$  decomposition of PbS and surface states, SS (d). (Note that in this schematic picture, the bands are not depicted curved for simplicity.)

As for other peaks, C4 and C5, the nature of reactions involved has not been clarified in the present study; however, they will be mentioned in the following section.

**Electrochemistry of Q-PbS.** The first important aspect of Q-PbS electrochemistry under the conditions of study consists in proximity of redox reaction potentials of Q-PbS samples and of bulk PbS thin films. fig. 7,a demonstrates 15 consecutive cycles of potential for the sample QD-120AC. Most of the peaks detected for a bulk PbS film appear in this voltammogram as well. Note that the cathodic peak at  $-0.3 - -0.2$  V on this and other voltammograms represents reduction of Pt oxide formed during the anodic potential excursion beyond  $-0.1$  V. Peak potentials for reactions denoted A2, C4 and C5 on the first cycle are 0.598, 0.209 and 0.063 V, respectively. These values fit (within the standard deviation (s.d.)) those presented in table 1 for the same redox reactions of a bulk PbS film. In the second cycle, process A2 is presented by an additional peak at 0.52 V. The cathodic reaction C3 appears as a rather well-defined peak unlike the wave observed for a bulk PbS film. Peak A1 is shifted towards negative potentials; it is highly reproducible with an average value  $-0.05$  V. If compared to peak potentials for bulk PbS films, one can conclude that *Q-PbS undergoes oxidation easier*. However, most remarkable features of oxidation that make the difference between the two materials are 1) gradual decrease of peak currents during cycling, 2) temporal upsurge of peak currents during cycling, and 3) unexpected reproducibility of peak currents both within a given experiment and between replicate experiments.

A gradual decrease of peaks A1 in subsequent cycles is characteristic of the QD samples only. We assume that OA forms “a bag” surrounding nanocrystals, hence preventing soluble oxidation products from diffusing into the bulk of solution. Alternatively, lead oleate rather than plumbite can be admitted as one of

the oxidation products; this compound is insoluble in an aqueous medium and keeps lead ions available for the following reaction with  $S^{2-}$  forming during the cathodic potential sweep.

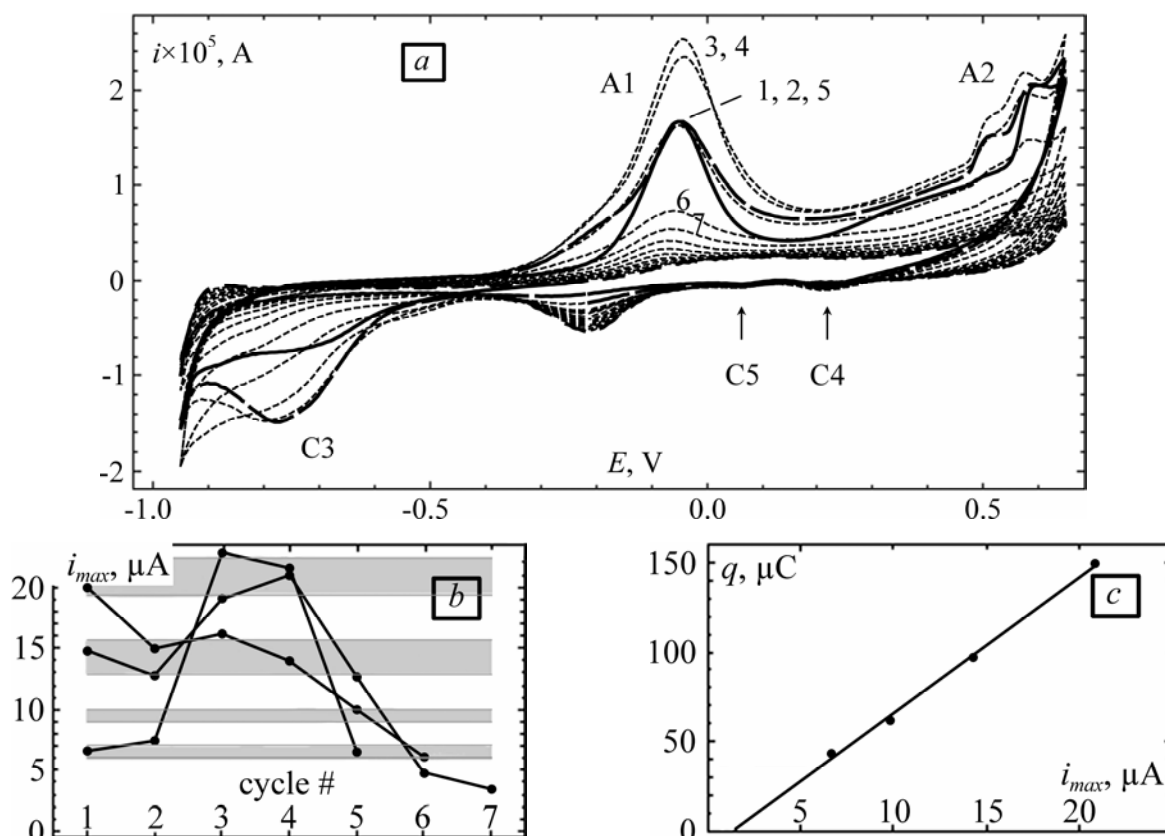


Fig. 7. (a) Cyclic voltammograms of QD-120AC: cycle 1 (bold continuous line), cycle 2 (bold dashed line), cycles 3 – 15 (thin short-dashed line). The first seven cycles are marked with numbers. (b) The plot of peak A1 currents vs cycle number. (c) The plot of group mean peak A1 charge vs group mean peak A1 current

In fig. 7,a, peaks A1 of the first 7 cycles are marked with numbers to show the effect just mentioned. Under the conditions of the present study, one cannot deposit a reproducible amount of Q-PbS on the electrode, hence, peak currents are expected to be different with every new deposition of Q-PbS. However, the values that peak currents assumed, although vary, form four groups or clusters\*. Fig. 7,b exemplifies how peak currents change with a number of cycles for three different PbS depositions. The gray bands show limits for every current group as  $\text{mean} \pm \text{s.d.}$  Peak charges also follow grouping which is not so pronounced as that of currents\*\*. The hierarchical analysis yields three clusters instead of four, with the charge values corresponding to the two first current groups being merged into one. Yet, if one sets to find four clusters and plots the group mean values for the charges versus group mean values for the currents, a straight line results with the slope ( $q/i_{\text{max}}$  ratio) equal to 7.56 (fig. 7,c). This quantity is smaller for a bulk PbS film ( $q/i_{\text{max}} = 5.31$ ) possibly because Q-PbS gives a rather symmetric peak A1. Kinetics of oxidation is quite similar to that established for a bulk PbS film. Specifically, if one attempts to linearize  $i$ - $E$  profile in a manner given above, the resulting line is generally not straight. The Tafel slopes for the data demonstrating a reasonably linear behaviour are within 100–115 mV/decade.

The explanation of unusual reproducibility of peak currents, that we propose, consists in layer-by-layer dissolution of Q-PbS. Apparently, a certain integer number of layers reacts during the potential sweep. It is not possible to count the number of layers precisely based on the peak charge as the true area of Q-PbS coating and packing density of nanocrystals in the layers are unknown. To the first approximation, one can estimate that thickness of the PbS layer corresponding to the first charge group (average 43  $\mu\text{C}$ ) is about 0.65 nm, which is close to the lattice constant of galena 5.936 Å [55], assuming that Q-PbS layer has the same area as the true electrode area.

\* Hierarchical clustering of data (20 values) was performed by means Mathematica and Silhouette statistics was employed for the significance test.

\*\* The peak charges undergo greater dispersion since they are more sensitive to baseline subtraction than peak currents. In the case of Q-PbS, baseline for peak A1 cannot be taken as a straight line thus making peak treatment less accurate.

The cathodic shift of oxidation peak A1 can be explained by the change in the formal potential of reaction (2),  $E_1^0$ , in alkaline media since equilibrium concentration  $[Pb^{2+}]$  decreases due to the formation of  $HPbO_2^-$ . In the case of Q-PbS, OA plays a role of a ligand, additionally decreasing  $[Pb^{2+}]$  and thereby moving  $E_1^0$  further in the cathodic region. Unfortunately, the data on the solubility product of lead oleate are not available in literature to date, thus it is not possible to provide quantitative basis for this supposition. *The given explanation implies that the size of nanocrystals does not affect their redox properties.* More experimental evidences will follow later in the text in support of this idea.

The effect of the developed purification procedure can be appreciated from voltammograms of the sample QD-100 that underwent basic purification with methanol and chloroform (fig. 8,*a*), further treatment in acetone (fig. 8,*b*) and further treatment in the sodium hydroxide solution (fig. 8,*c*). The reduction of noise and qualitative improvement of voltammetric response can be seen on the  $i$ - $E$  profiles of the samples of higher purity. Since in purification OA is removed, as discussed in the ‘IR spectroscopy’ section, one can infer that excessive OA imposes insulating properties on the QD layers.

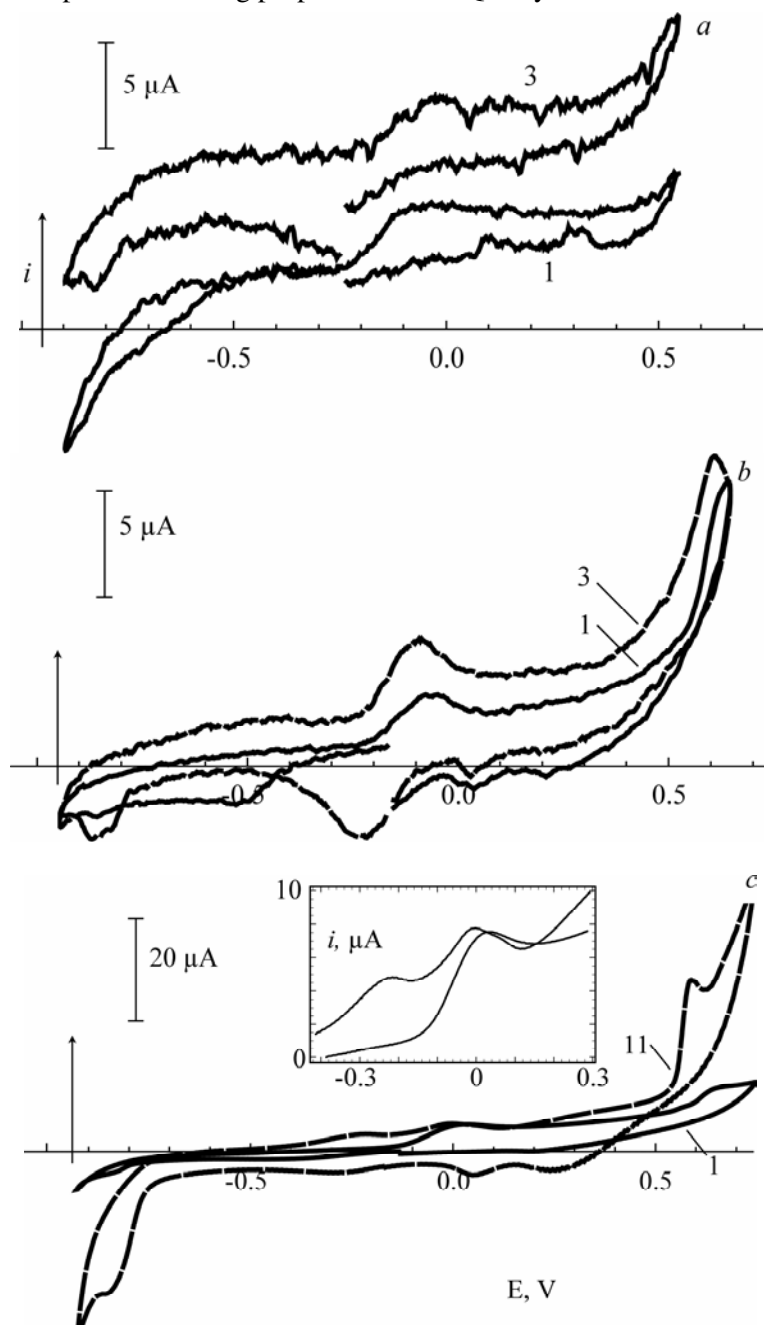


Fig. 8. The effect of purification procedure on the voltammetric response of the QD samples. (a) Sample QD-100B obtained with only basic purification procedure; (b) QD-100AC – after additional acetone treatment; (c) QD-100SH – after additional treatment in NaOH. The numbers indicate potential cycle sequence number for a given deposition. The inset shows anodic currents in the region -0.4 – 0.3 V for sample QD-100SH

Fig. 8 also demonstrates that peak potential,  $E_{\max}$ , for peak A1, depends on the environment, i.e., amount of capping OA. For the sample purified in acetone,  $E_{\max} \sim -0.08$  V whereas for the sample treated in NaOH, it is *ca.* 0.02 V. The PbS nanocrystals were not significantly affected by this treatment since the PL maximum did not change (see curves *b* in fig. 1). Another confirmation of the environment effect on the peak potential was obtained through an experiment with samples QD-60B, which yielded two anodic peaks  $E_{\max} = -0.22$  and  $-0.02$  V; after the treatment in acetone, a single peak appeared at  $\sim -0.02$  V; an enhanced treatment in NaOH (0.5 M NaOH and  $100^{\circ}\text{C}$ ) yielded a sample (QD60-SH+, see its IR spectrum in fig. 2) with a very pronounced peak A1 with  $E_{\max} = 0.05$  V, which is very close to  $E_{\max}$ , typically observed for bulk PbS (data not presented). It is worth noting that PL spectrum for QD60-SH+ differs significantly from that of QD-60B and QD60-AC: the PL maximum (1250 nm) is red shifted by 200 nm and the peak is very broad, which is indicative of partial merging of nanocrystals. Yet the quantum confinement effect was still there. *All said above signifies that the quantum confinement effect and, therefore, energy structure of PbS are not manifested in these experiments.* As mentioned in the Introduction, the medium in which measurements are carried out critically affects the voltammetric response. Therefore we do not generalize this conclusion and admit that the use of a different medium might yield more informative voltammograms of Q-PbS.

The QD samples studied by us show certain irreproducibility between each other. On the one hand, the sample QD-120AC has a pronounced oxidation peak A1 with its unusual properties discussed earlier. On the other hand, the samples QD-100AC and QD-60AC show a very moderate peak A1 or the absence of that. Removing much of OA from QD-60AC gives an intensive peak A1 which, although decreased gradually during potential cycling as expected for QDs, does not result in a temporal increase of the peak current. Apparently, the amount of OA has a very subtle effect on the electrochemical response of the QDs investigated besides the shift of  $E_{\max}$ , and the experimental protocols presented herein do not always result in reproducible amounts of capping OA in Q-PbS.

The presence of OA and ODE does not distort the interpretation of QD voltammograms. Indeed, in auxiliary experiments, OA or ODE were deposited onto the working electrode and the potential was swept likewise in the QD experiments. No peak currents but only rising anodic and cathodic currents commencing at  $E > 0.0$  and  $< -0.8$  V were registered, respectively.

In the final part of the paper, we present experimental data for QD-100SH. This sample as well as QD-60SH demonstrates stable electrochemical response without notable oxidation A1 and with intensive (apparently irreversible) oxidation and reduction processes, A2 and C3, at the extremes of potential window (fig. 9).

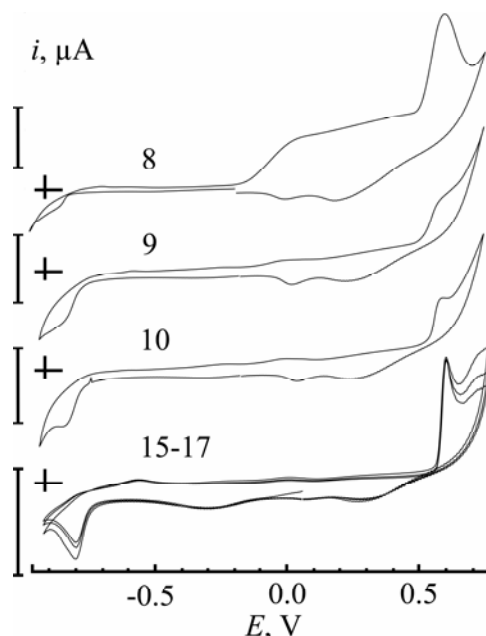


Fig. 9. Cyclic voltammograms of sample QD-100SH. Numbers show the cycle number. The bars are all 50  $\mu\text{A}$ . Scan direction: OCP  $\rightarrow$   $-0.9$   $\rightarrow$   $0.75$   $\rightarrow$  OCP

As mentioned before, we associate process C3 with PbS reduction. The nature of process A2 remains mostly unknown. Both processes are formed after prolonged potential cycling in the interval  $-0.9 - 0.75$  V. Specifically, after 7 consecutive cycles, the working electrode with the QDs was taken out of the cell, washed with water, acetone, dried in Ar stream and inserted in the cell again. The following cycles 8–10 and 15–17 are shown in the same figure. As is evident, virtually identical  $i$ - $E$  profiles are produced at cycles

15–17. Further experiments revealed that washing and drying the working electrode is not important in obtaining a stable response; suffice to leave the electrode in the solution for some time and then resume potential cycling. Apparently some soluble reaction products are gradually removed from the electrode surface during the time of rest.

The stability of voltammograms allowed us to extract quantitative information from peak currents,  $i_{\max}$ , as well as peak potentials,  $E_{\max}$ , for a single deposition. Firstly,  $i_{\max}$  values show an irregular trend to increase at faster scan rates, if potential is cycled in the range  $-0.9 - 0.75$  V. However,  $i_{\max}$  demonstrates linear dependency on the scan rate,  $s$ , if potential cycling is confined within the range  $-0.3 - 0.85$  V (see fig. 10, *a* and *b*). A reversible depolarization of adsorbed species results in such a dependency and the potentiodynamic curve represents a symmetrical bell-shape profile, as is generally known [56, 57]. Obviously, the reaction in question is not reversible. It can be shown that irreversible and quasi-reversible depolarization of adsorbed species gives the same result. The theory of these electrochemical reactions complying with the Butler-Volmer kinetics was first presented by Hubbard [58]. Besides the peak currents given by formula (12), the shift of the peak potential with the scan rate given by formula (13)\* also brings important information and can be used to verify the compliance of the irreversible model,  $\text{Red} - ne \rightarrow \text{Ox}$ , with the data.

$$i_{\max} = \frac{(1-\alpha)n_0F}{2.71RT} nF [\text{Red}]_0 s \quad (12)$$

$$E_{\max} = E^{\circ'} + \frac{2.303RT}{(1-\alpha)n_0F} \lg \left[ \frac{(1-\alpha)n_0Fs}{k_0RT} \right] \quad (13)$$

where  $\alpha$  is the transfer coefficient from the Butler-Volmer equation,  $n_0$  is the number of electrons transferred in an elementary step,  $n$  is the number of electrons transferred in an overall reaction,  $F$  is the Faraday constant,  $k_0$  is the oxidation reaction rate coefficient independent on the potential,  $[\text{Red}]_0$  is the initial amount of reductant (mole) adsorbed on the electrode surface,  $s$  is the scan rate (V/s),  $R$  is universal gas constant.

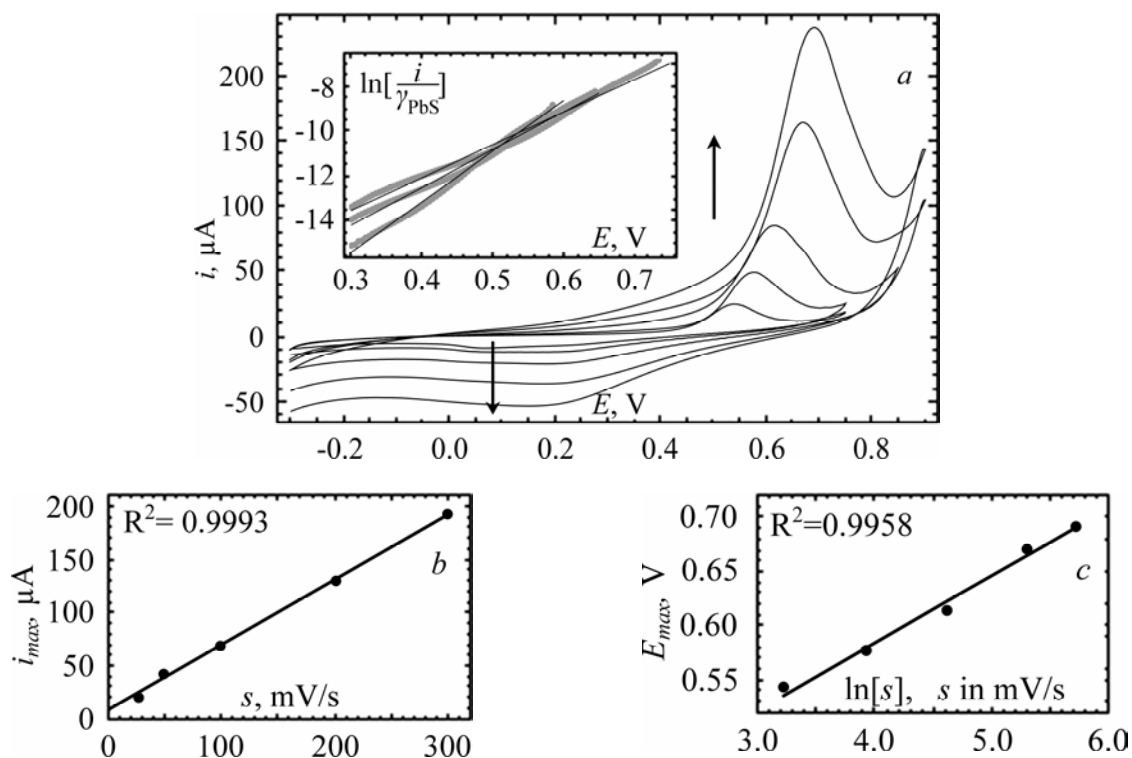


Fig. 10. Cyclic voltammograms of sample QD-100SH at scan rates 25, 50, 100, 200 and 300  $\text{mV/s}$  with the potential sweep  $-0.3 \rightarrow (0.75-0.9) \rightarrow -0.3$  V. The inset demonstrates the linearization of peak A2 for scan rates 25, 100 and 300  $\text{mV/s}$ . The arrows point the change in voltammograms with increasing scan rate (a). Peak current as a function of the scan rate (b) and peak potential as a function of logarithm of the scan rate (c) based on the data shown in (a)

\*Formula (13) also deduced by the authors differs from the one given in [58] by the ratio  $V/A$  omitted under logarithm function since Hubbard considered thin layer cells electrochemistry.

According to (13), the plot of  $E_{\max}$  vs  $\lg[s]$  contains the reciprocal of the Tafel constant,  $\frac{(1-\alpha)n_0F}{RT}$ ,

and the interception presents a linear relationship between  $E^{0'}$  and  $\ln[k_0]$  thereby the two quantities cannot be determined from this experiment. Our data yield a straight line in the coordinates (fig. 10,c) and the Tafel constant of 16.18 or 142 mV/decade and  $(1-\alpha)n_0 = 0.42$ . On the other hand, the Tafel slope might be estimated from (12). Indeed, plotting  $i_{\max}$  vs  $s$  gives a straight line with the slope of 0.610 (fig. 10,b). However, the slope includes the product  $nF[\text{Red}]_0$  which is the peak charge,  $q_{A2}$ . Unfortunately, peak A2 cannot be reliably separated from the other signal following it and, therefore, the peak charge is unavailable. Inversely,  $q_{A2}$  can be estimated from that slope if the Tafel constant is known; simple calculation gives  $q_{A2} = 102 \mu\text{C}$ . This value agrees with the expected one for the irreversible model. The charge values of peak A2 before  $E_{\max}$  are reproducible at various scan rates and vary between 58 and 61  $\mu\text{C}$ . Since  $i$ - $E$  profile of an irreversible reaction is asymmetric, with most of the charge passed before the peak potential,  $q_{A2}$  must be  $\ll 120 \mu\text{C}$ , which is in agreement with the anticipated peak shape. This value is used further to obtain the Tafel constant from linearization of the potentiodynamic curves A2. Indeed, the plot of  $\lg[i/\gamma_{\text{Red}}]$  vs  $E$  yields a fairly good linear dependency (the inset in fig. 10,a) but the slopes (the Tafel constants) diminish with the scan rate (see table 3). This contradicts a little the result just mentioned. Namely, the Tafel constant found according to (13) has a certain value and one would expect the same value from the linearization. The mean value for the slopes obtained from the linearization amounts to 134 mV/decade, which is rather close to the value found from (13). Apparently, formula (13) yields an averaged Tafel constant that, in fact, varies in the experiments performed at different scan rates. We are convinced that process A2 is more complex than a one-stage irreversible oxidation reaction and the regularities found experimentally are covered by this model only in part. Besides, the process can be complicated by diffusion especially at earlier stages.

Table 3. The data on the linearization of peak A2 for QD-100SH for different scan rates

scan rate, mV/s	intercept	slope	slope, mV/decade	$R^2$
25	-22.08	9.71	103	0.9952
50	-20.75	8.49	118	0.9749
100	-19.15	7.23	138	0.9892
200	-18.55	6.65	150	0.9849
300	-17.84	6.28	159	0.9858

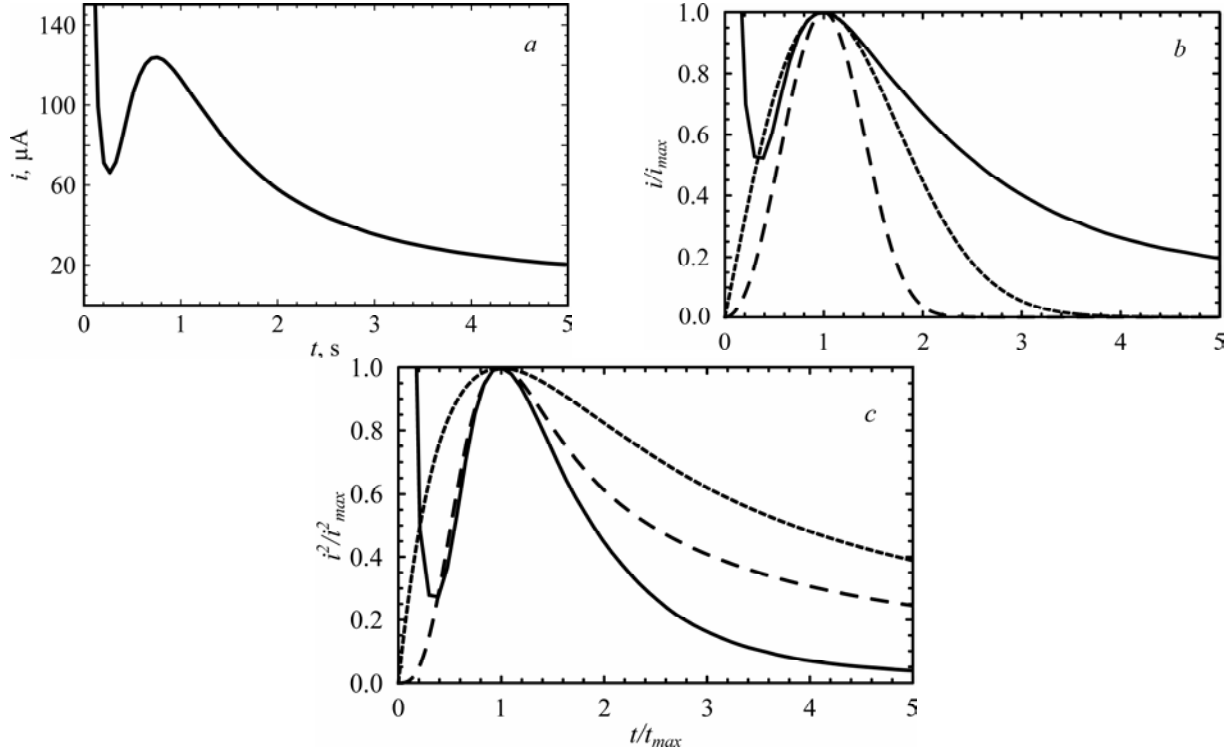


Fig. 11. Potential step experiment: from  $E_1 = \text{OCP}$  ( $\sim 0.0$  V) to  $E_2 = 0.65$  V (a). The plots of the data from (a) in dimensionless coordinates (—), constructed according to instantaneous (----) and progressive (---) growth models in the case of 2D (b) and 3D (c) deposits



Chronoamperometry experiments revealed the formation of a new phase in the A2 region. The potential was stepped from OCP (~0.0 V) to 0.65 V, giving a characteristic curve,  $i(t)$ , with a maximum (fig. 11,*a*). It is not possible to determine which type of nucleation operates in this case. The dimensionless plot of  $i/i_{max}$  vs  $t/t_{max}$  for the experimental data, given in fig. 11,*b* and *c*, is not adequate at higher times with any of the four models of progressive (2D, 3D) or instantaneous (2D, 3D) nucleation [59–61]. Probably, a passive film grows on the QD surface and bulk PbS thin films beyond a monolayer coverage (2D) but blocking the surface prevents further 3D growth.

An attempt to investigate an oxidation process of galena at far anodic potentials (apparently A2) at pH = 12 was also made in [52]. The nature of chemical reactions involved remained unclear. The authors only suggested that passivating film that had formed at earlier stages of galena oxidation dissolved and another one formed.

As is obvious, the electrochemistry of PbS is very complex and probably only spectroscopic and chemical analyses of PbS electrode surface during or after a potential sweep may shed light on the chemistry of the reactions involved.

## CONCLUSIONS

1. The synthesized Q-PbS showed PL maxima in the range 800–1300 nm, indicating a quantum confinement effect; the radius of nanocrystals was estimated to vary between 4–8 nm.

2. By means of IR spectroscopy, the OA molecules were found to face the nanocrystal surface with their carboxyl groups, forming a surface compound – lead oleate. Refluxing Q-PbS in acetone or heating it with NaOH, being a purification procedure, resulted in a partial removal of OA from the synthesized product. The purification improved voltammetric response of Q-PbS.

3. Cyclic voltammograms of Q-PbS deposited onto a working electrode essentially followed that of bulk PbS thin films obtained by chemical bath deposition. The slight cathodic shift of the oxidation peak is accounted for by the change in the formal potential of the oxidation reaction. The oxidation and reduction of Q-PbS are governed solely by the thermodynamics of the respective redox reactions, and electronic structure of those QDs is not manifested, as follows from the experimental data. A simple explanation of PbS reduction and oxidation is formulated from the viewpoint of electrochemistry of semiconductors.

4. The peculiarities of Q-PbS electrochemistry consisted in *a*) the ability of Q-PbS to participate in multiple redox cycles whereas bulk PbS films dissolved fast upon oxidation, *b*) the layer-by-layer oxidative dissolution that was manifested as reproducibility of peak currents and charges between various experiments, and *c*) stabilizing voltammetric response after multiple redox cycles. The presence of capping OA layers which prevent the redox products from escaping in the solution bulk is suggested to account for these effects.

5. Kinetics of two oxidation peaks A1 and A2 was investigated by the linearization of potentiodynamic curves, suggested in the present study. Kinetics of process A1 for bulk PbS films is consistent with the dissolution of a binary ionic semiconductor; the transfer coefficient was determined  $\alpha_{pb^+} = 0.52$ . Process A1 for the QDs turned out to be more complex: the linearization was not as effective as it was for bulk PbS. The oxidation occurs slightly faster. The chemical nature of process A2 remained unclear. Our data only suggested the involvement of adsorbed species and the growth of a new phase.

## ACKNOWLEDGEMENTS

We are thankful to our colleagues Maria Rusu and Diana Shepel from the Institute of Chemistry of the Academy of Sciences of Moldova for FT-IR measurements. This work was supported by the state grants in the framework of institutional projects of the Institute of Applied Physics of the Academy of Sciences of Moldova 11.817.05.03A and 11.817.05.05A.

## APPENDIX

Normally the Tafel constants are not extracted from potentiodynamic curves due to the involvement of diffusion of redox species. Here we show that the Tafel constants can be obtained from a single potentiodynamic curve if 1) the redox species are pre-adsorbed onto an electrode surface, 2) they do not continue to adsorb from or diffuse away into the solution during the sweep of potential, 3) the electron transfer reaction is irreversible, 4) no chemical reactions precede the electron transfer and 5) the redox reaction follows the Butler-Volmer kinetics. Then one can write the Butler-Volmer equation [62] for the oxidation reaction  $\text{Red} - ne \rightarrow \text{Ox}$  with the constant of backward reaction,  $k_b = 0$ , as follows:

$$i = k_0 nF [\text{Red}] \exp \left[ \frac{(1-\alpha)nF}{RT} (E - E^0) \right]. \quad (\text{A1})$$

If we denote relative amount of the reductant as

$$[\text{Red}]/[\text{Red}]_0 = \gamma_{\text{Red}} \quad (\text{A2})$$

where  $[\text{Red}]_0$  is the initial amount of Red, then  $\gamma_{\text{Red}}$  can be found from experimental data as follows:

$$\gamma_{\text{Red}} = 1 - [\text{Ox}]/[\text{Ox}]_{\infty} = 1 - q/q_{\text{tot}} \quad (\text{A3})$$

where  $[\text{Ox}]_{\infty}$  is the final amount of the oxidant,  $q$  is the peak charge at any instant and  $q_{\text{tot}}$  is the charge under the whole peak corresponding to the redox reaction considered. Using and the total charge expressed as  $q_{\text{tot}} = nF[\text{Red}]_0$ , can be re-written

$$\frac{i}{\gamma_{\text{Red}}} = k_0 q_{\text{tot}} \exp\left[\frac{(1-\alpha)nF}{RT}(E - E^{0'})\right]. \quad (\text{A4})$$

Plotting  $\ln\left[\frac{i}{\gamma_{\text{Red}}}\right]$  vs potential  $E$  results in a straight line with the slope being a Tafel constant and the interception as given below:

$$\text{slope} = \frac{(1-\alpha)nF}{RT} \quad (\text{A5})$$

$$\text{interception} = \ln[k_0 q_{\text{tot}}] - \text{slope } E^{0'} \quad (\text{A6})$$

If one knows  $E^{0'}$  then  $k_0$  can be determined from a single experiment. The approach presented holds if the redox process follows the Tafel-like kinetics as is the case of the dissolution of an ionic semiconductor, according to (A5) and (A6); but the slope and the intercept have a different interpretation.

## REFERENCES

1. Wise F.W. Lead Salt Quantum Dots: the Limit of Strong Quantum Confinement. *Acc. Chem. Res.*, 2000, **33**(11), 773–780.
2. Vasilyeva E., Lam B., Fang Zh., Minden M.D., Sargent E.H., Kelley S.O. Direct Genetic Analysis of Ten Cancer Cells: Tuning Sensor Structure and Molecular Probe Design for Efficient mRNA Capture. *Angew. Chem. Int. Edit.* 2011, **50**(18), 4137–4141.
3. Talapin D.V., Lee J.S., Kovalenko M.V., Shevchenko E.V. Prospects of Colloidal Nanocrystals for Electronic and Optoelectronic Applications. *Chem. Rev.*, 2009, **110**(1), 389–458.
4. Konstantatos G., Howard I., Fischer A., Hoogland S., Clifford J., Klem E., Levina L., Sargent E.H. Ultrasensitive Solution-cast Quantum dot Photodetectors. *Nature*, 2006. **442**(7099), 180–183.
5. McDonald S.A., Konstantatos G., Zhang Sh., Cyr P.W., Klem E. J.D., Levina L., Sargent E.H. Solution-processed PbS Quantum Dot Infrared Photodetectors and Photovoltaics. *Nature Materials*, 2005, **4**(2), 138–142.
6. Jiang X.M., Schaller R.D., Lee S.B., Pietryga J.M., Klimov V.I., Zakhidov A.A. PbSe Nanocrystal/Conducting Polymer Solar Cells with an Infrared Response to 2 Micron. *J. of Mater. Res.*, 2007, **22**(8), 2204–2210.
7. Kamat P.V., Tvrdy K., Baker D.R., Radich J.G. Beyond Photovoltaics: Semiconductor Nanoarchitectures for Liquid-Junction Solar Cells. *Chem. Rev.*, 2010, **110**(11), 6664–6688.
8. Schaller R.D., Petruska M.A., Klimov V.I. Effect of Electronic Structure on Carrier Multiplication Efficiency: Comparative Study of PbSe and CdSe Nanocrystals. *Appl. Phys. Lett.*, 2005, **87**(253102).
9. Steckel J.S., Coe-Sullivan S., Bulović V., Bawendi M.G. 1.3  $\mu\text{m}$  to 1.55  $\mu\text{m}$  Tunable Electroluminescence from PbS Quantum Dots Embedded within an Organic Device. *Adv. Mater.*, 2003. **15**(21), 1862–1866.
10. Kucur E., Bücking W., Nann T. Electrochemical Determination of Mesoscopic Phenomena, Defect States in CdSe Nanocrystals and Charge Carrier Manipulability. *Microch. Acta*, 2008, **160**(3), 299–308.
11. Bard A.J., Ding Zh., Myung N. Electrochemistry and Electrogenerated Chemiluminescence of Semiconductor Nanocrystals in Solutions and Films. *Struct. Bond.*, 2005, **118**, 1–57.
12. Archer M.D., Nozik A.J. *Nanostructured and Photoelectrochemical systems for Solar Photon Conversion*, vol. 3. 2008. London: Imperial College Press. 760 p.

13. Hyun B.-R., Yu-Wu.Zhong Y.-W., Bartnik A.C., Sun L., Abruna H.D., Wise F.W., Goodreau J.D., Matthews J.R., Leslie T.M., Borrell N.F. Electron Injection from Colloidal PbS Quantum Dots into Titanium Dioxide Nanoparticles. *ACS Nano*, 2008, **2**(11), 2206–2212.
14. Sato N. *Electrochemistry at Metal and Semiconductor Electrodes*. Amsterdam: Elsevier Science B.V. 1998. 400 p.
15. Haram S.K., Quinn B.M., Bard A.J. Electrochemistry of CdS Nanoparticles: A Correlation between Optical and Electrochemical Band Gaps. *J. Am. Chem. Soc.*, 2001, **123**(36), 8860–8861.
16. Kucur E., Riegler J., Urban G.A., Nann T. Determination of Quantum Confinement in CdSe Nanocrystals by Cyclic Voltammetry. *J. Chem. Phys.*, 2003, **119**(4), 2333–2337.
17. Gaponik N., Poznyak S.K., Osipovich N.P., Shavel A., Eychmüller A. Electrochemical Probing of Thiol-Based Nanocrystals. *Microchim. Acta*, 2008, **160**(3), 327–334.
18. Inamdar S.N., Ingole P.P., Haram S.K. Determination of Band Structure Parameters and the Quasi-Particle Gap of CdSe Quantum Dots by Cyclic Voltammetry. *Chem. Phys. Chem.*, 2008, **9**(17), 2574–2579.
19. Dissanayake D.M.N.M., Lutz T., Curry R.J., Silva S.R.P. Measurement and Validation of PbS Nanocrystal Energy Levels, *Appl. Phys. Lett.*, 2008, **93**(043501).
20. Guyot-Sionnest P. Charging Colloidal Quantum Dots by Electrochemistry. *Microchim. Acta*, 2008, **160**(3), 309–314.
21. Wehrenberg B.L., Guyot-Sionnest P. Electron and Hole Injection in PbSe Quantum Dot Films. *J. Am. Chem. Soc.*, 2003, **125**(26), 7806–7807.
22. Talgorn E., Moysidou E., Abellon R.D., Savenije T.J., Goossens A., Houtepen A.J., Siebbeles L.D.A. Highly Photoconductive CdSe Quantum-Dot Films: Influence of Capping Molecules and Film Preparation Procedure. *J. Phys. Chem. C*, 2010, **114**(8), 3441–3447.
23. Greene I.A., Wu F., Zhang J.Z., Chen S. Electronic Conductivity of Semiconductor Nanoparticle Monolayers at the Air/Water Interface. *J. Phys. Chem.*, 2003, **107**(24), 5733–5739.
24. Ogawa Sh., Hu K., Fan F.-R. F., Bard A.J. Photoelectrochemistry of Films of Quantum Size Lead Sulfide Particles Incorporated in Self-Assembled Monolayers on Gold. *J. Phys. Chem. B*, 1997, **101**(29), 5707–5711.
25. Sun L., Lei B., Hyun B.-R., Bartnik A.C., Zhong Y.-W., Reed C.J., Pang D.-W., Abruna H.D., Malliaras G.G., Wise F.W. Electrogenenerated Chemiluminescence from PbS Quantum Dots. *Nano Letters*, 2009, **9**(2), 789–793.
26. Chen S., Traux L.A., Sommers J.M. Alkanethiolate-Protected PbS Nanoclusters: Synthesis, Spectroscopic and Electrochemical Studies. *Chem. Mater.*, 2000, **12**(12), 3864–3870.
27. Hines M.A., Scholes G.D. Colloidal PbS Nanocrystals with Size-Tunable Near-Infrared Emission: Observation of Post-Synthesis Narrowing of the Particle Size Distribution. *Adv. Mater.*, 2003, **15**(21), 1844–1849.
28. Belova N.S., Uritskaya A.A., Kitaev G.A. Kinetics of Lead Sulphide Precipitation from Citrate Solutions of Thiourea. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 2002, **75**(10), 1562–1565.
29. Patil R.S., Pathan H.M., Gujar T.P., Lokhande C.D. Characterization of Chemically Deposited PbS Thin Films. *J. Mater. Sci.*, 2006, **41**(17), 5723–5725.
30. Rempel A.A., Kozhevnikova N.S., Leenaers A.J.G., Berghe S. Towards Particle Size Regulation of Chemically Deposited Lead Sulfide (PbS). *J. Cryst. Growth*, 2005, **280**(1-2), 300–308.
31. Rodriguez J.M.D., Melian J.A.H., Pena J.P. Determination of the Real Surface Area of Pt Electrodes by Hydrogen Adsorption Using Cyclic Voltammetry. *J. Chem. Edu.*, 2000, **77**(9), 1195–1197.
32. Angerstein-Kozłowska H., Conway B.E., Sharp W.B.A. The Real Condition of Electrochemically Oxidized Platinum Surfaces. Part I. Resolution of Component Processes. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, 1973, **43**(1), 9–36.
33. Gaponenko S.V. *Optical properties of semiconductor nanocrystals*. Cambridge: Cambridge University Press. 1998. 260 p.
34. Wang Y., Suna A., Mahler W., Kasowski R. PbS in Polymers. From molecules to bulk solids. *J. Chem. Phys.* 1987, **87**(12), 7315–7322.
35. Sole J.G., Bausa L.E., Jaque D. *An Introduction to the Optical Spectroscopy of Inorganic Solids*. 2005. Chichester: John Wiley and Sons. 283 p.
36. Butler I.B., Schoonen M.A.A., Rickard D.T. Removal of Dissolved Oxygen from Water: A Comparison of Four Common Techniques. *Talanta*, 1994, **41**(2), 211–215.
37. Richardson P.E., O'Dell C.S. Semiconducting Characteristics of Galena Electrodes. *Journal of Electrochemical Society: Electrochemical Science and Technology*, 1985, **132**(6), 350–356.
38. Smith A.L. *Applied Infrared Spectroscopy: Fundamentals, Techniques and Analytical Problem-Solving*. New York: John Wiley and Sons, Inc. 1979. 327 p.

39. Lobo A., Möller T., Nagel M., Borchert H., Hickey S.G., Weller H. Photoelectron Spectroscopic Investigation of Chemical Bonding in Organically Stabilized PbS Nanocrystals. *J. Phys. Chem. B*, 2005, **109**(37), 17422–17428.
40. Janietz S., Bradley D.D.C., Grell M., Giebeler S., Inbasekaran M., Woo E.P. Electrochemical Determination of the Ionization Potential and Electron Affinity of poly(9,9-dioctylfluorene). *Appl. Phys. Lett.*, 1998, **73**(17), 2453–2455.
41. Sommer M., Lindner S.M., Thelakkat M. Microphase-Separated Donor-Acceptor Diblock Copolymers: Influence of Homo Energy Levels and Morphology on Polymer Solar Cells. *Adv. Funct. Mater.*, 2007, **17**(9), 1493–1500.
42. Colladet K., Nicolas M., Goris L., Lutsen L., Vanderzande D. Low-Band Gap Polymers for Photovoltaic Applications. *Thin Solid Films*, 2004, **451-452**, 7–11.
43. Wan J.-H., Feng J.-C., Wen G.-A., Wang H.-Y., Fan Q.-L., Wei W., Huang C.-H., Huang W. New p–n Diblock and Triblock Oligomers: Effective Tuning of HOMO/LUMO Energy Levels. *Tetrahedron Lett.*, 2006, **47**(16), 2829–2833.
44. Brunner K., Dijken A., Börner H., Bastiaansen J., Kiggen N.M.M., Langeveld B.M.W. Carbazole Compounds as Host Materials for Triplet Emitters in Organic Light-Emitting Diodes: Tuning the HOMO Level without Influencing the Triplet Energy in Small Molecules. *J. Am. Chem. Soc.*, 2004, **126**(19), 6035–6042.
45. Lai R.Y., Fleming J.J., Merner B.L., Vermeij R.J., Bodwell G.J., Bard A.J. Photophysical, Electrochemical, and Electrogenated Chemiluminescent Studies of Selected Nonplanar Pyrenophanes. *J. Phys. Chem. A*, 2004, **108**(3), 376–383.
46. Loukova G.V. The First Experimental Approach to Probing Frontier Orbitals and HOMO-LUMO Gap in Bent Metallocenes. *Chem. Phys. Lett.*, 2002, **353**(3-4), 244–252.
47. Xia S.J., Birss V.I. In situ Mass and Ellipsometric Study of Hydrous Oxide Film Growth on Pt in Alkaline Solutions. *Electrochim. Acta*, 2000, **45**(22-23), 3659–3673.
48. Gardener J.R., Woods R. A Study of the Surface Oxidation of Galena Using Cyclic Voltammetry. *J. Electroanal. Chem.*, 1979, **100**(1-2), 447–459.
49. Nicol M.J., Paul R.L., Diggle J.W. The Electrochemical Behaviour of Galena (Lead Sulphide) – II. Cathodic Reduction. *Electrochim. Acta*, 1978, **23**, 635–639.
50. Гладышев В.П., Киреева Е.П. Восстановление свинца из взвеси галенита (PbS) на ртутном электроде. *Электрохимия*, 1972, **7**(7), 977–981.
51. Saloniemi H., Kemell M., Ritala M., Leskelä M. Electrochemical Quartz Crystal Microbalance Study on Cyclic Electrodeposition of PbS thin-films. *Thin Solid Films*, 2001, **386**(1), 32–40.
52. Paul R.L., Nicol M.J., Diggle J.W., Sauders A.P. The Electrochemical Behaviour of Galena (Lead Sulphide) – I. Anodic Dissolution. *Electrochim. Acta*, 1978, **23**, 625–633.
53. Crundwell F.K. The Influence of the Electronic Structure of Solids on the Anodic Dissolution and Leaching of Semiconducting Sulphide Minerals. *Hydrometallurgy*, 1998, **21**(2), 155–190.
54. Pleskov Yu.V., Gurevich Yu.Ya. “Electrochemistry of Semiconductors: New Problems and Prospects” in *Modern Aspects of Electrochemistry*. No. 16. Ed. Conway B.E., White R.E., Bockris J.O’M. 1985. New York: Plenum Press.
55. Scharifker B., Ferreira Z., Mozota J. Electrodeposition of Lead Sulphide. *Electrochim. Acta*, 1985, **30**(5), 677–682.
56. Brett C.M.A., Brett A.M.O. *Electrochemistry: Principles, Methods, and Applications*. 1994. New York: Oxford University Press. 427 p.
57. Scholz F. *Electroanalytical Methods: Guide to Experiments and Applications*. 2002. New York: Springer. 331 p.
58. Hubbard A.T. Study of the Kinetics of Electrochemical Reactions by Thin-Layer Voltammetry: I. Theory. *Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, 1969, **22**(2), 165–174.
59. Scharifker B., Mostany J. Three-Dimensional Nucleation with Diffusion Controlled Growth. Part I. Number Density of Active Sites and Nucleation Rates per Site. *J. Electroanal. Chem.*, 1984, **177**(1-2), 13–23.
60. Scharifker B., Hills G. Theoretical and Experimental Studies of Multiple Nucleation. *Electrochim. Acta*, 1983, **28**(7), 879–889.
61. Bade K., Tsakova V., Schultze J.W. Nucleation, Growth and Branching of Polyaniline from Microelectrode Experiments. *Electrochim. Acta*, 1992, **37**(12), 2255–2261.
62. Calvo E.J. “The Current-Potential Relationship” in *Encyclopaedia of Electrochemistry: Interfacial kinetics and mass transport* (vol. 2). Ed. Bard A.J. 2003. New-York: Wiley-VCH. 553 p.

## Реферат

В работе методами циклической вольтамметрии (ЦВ) и хроноамперометрии исследуется электрохимический отклик квантовых точек (КТ) PbS, покрытых слоем олеиновой кислоты (ОК) и осажденных на платиновый электрод, в водном 0,1 М NaOH. КТ также были охарактеризованы при помощи инфракрасной и фотолюминесцентной спектроскопии. Интерпретация данных циклической вольтамметрии КТ проводится на основе сравнительного анализа результатов вольтамметрии тонких пленок массивного PbS, полученных методом химического осаждения из раствора. Было установлено, что оба материала дают очень схожие вольтаграммы, однако, окисление КТ, как правило, начинается при более отрицательных потенциалах, чем у массивного материала. Это объясняется влиянием покрывающих слоев ОК, в которых молекулы ОК реагируют с  $Pb^{2+}$ , образуя трудно-растворимый олеат свинца, смещая, таким образом, формальный редокс-потенциал в катодную область. Методы, позволяющие удалить часть ОК из КТ, приводят к анодному смещению потенциала окисления в область, характерную для массивного материала. Обсуждается возможность определения абсолютных положений дна зоны проводимости и потолка валентной зоны в КТ методом ЦВ; однако, взаимосвязь вольтамметрии КТ и их электронной структуры экспериментально не обнаружена. КТ PbS способны выдержать множество циклов окисления-восстановления в то время как массивный материал легко растворяется при первом окислении. Этот эффект объясняется наличием слоев ОК, которые препятствуют диффузии растворимых продуктов окисления в раствор. Некоторые образцы КТ PbS демонстрировали особую стабильность к окислению, характерному для PbS и начинающемуся при -0,2 В по Ag/AgCl (нас.), и стабильный сигнал окисления и восстановления при более высоких (0,55 В) и более низких (-0,8 В) потенциалах, соответственно.

---

**ДЕТАЛИЗАЦИЯ И ОБЩАЯ МОДЕЛЬ ЭЛЕКТРОННОЙ ОБРАБОТКИ  
ПОВЕРХНОСТЕЙ ЗАРЯЖЕННЫХ ПЛАЗМОИДОВ (ОТ АТОМНЫХ  
ЯДЕР ДО БЕЛЫХ КАРЛИКОВ, НЕЙТРОННЫХ  
ЗВЕЗД И ЯДЕР ГАЛАКТИК).  
САМОКОНДЕНСАЦИЯ (САМОСЖАТИЕ) И КЛАССИФИКАЦИЯ  
ЗАРЯЖЕННЫХ ПЛАЗМЕННЫХ СТРУКТУР – ПЛАЗМОИДОВ.  
Часть II. Анализ, классификация и аналитическое описание плазменных  
структур, наблюдаемых в экспериментах и природе.  
Ударные волны электрического поля в звёздах**

**Ф.И. Высикайло**

*ФГБНУ Технологический институт сверхтвёрдых и новых углеродных материалов,  
ул. Центральная, дом 7а, г. Троицк, 142190, Московская обл., Россия, [filvys@yandex.ru](mailto:filvys@yandex.ru)*

В новом качестве подтверждается идея Эйнштейна об эквивалентности массы и энергии. Эквивалентность проявляется в аналогичной функциональности в процессах пульсаций (фокусировке и отскоке) «излишней» энергии в обобщенной 2D-задаче Кеплера и «излишней» массы в 3D-задаче Высикайло – Чандрасекара о кумуляции и диссипации волн де Бройля в квантовых звездах (пульсирующая аккреция квантовых звезд) с массой больше Chandrasekhar (≈ 1,46 массы Солнца). Предложен новый механизм (тип) термоядерного реактора у поверхности заряженных квантовых звезд и плотных ядер обычных звезд и планет. Ускорение электронов до МэВ энергий в синергетических электрических полях нескомпенсированных заряженных частиц в ядрах гигантских плазмоидов – квантовых звездах – и их трансмутация в приповерхностном слое с огромными электрическими полями в нейтроны в реакциях с протонами являются основой такого механизма. Решены проблемы стабилизации нейтронов по отношению к β-распаду нейтронов на поверхности нейтронных звезд и удержанию высокоэнергетичных электронов в любых КД-структурах с конденсированными средами с ферми-газом или ферми-жидкостью.

УДК 537.5

**ВВЕДЕНИЕ**

В первой части работы [1] были рассмотрены общие вопросы возникновения, развития и продолжительного существования метастабильных конвективных *заряженных* плазменных структур – плазмоидов, обжатых динамическим давлением свободных обобществлённых высокоэнергетичных электронов, квантово-механически выдвинутых из плазмоида, аналогично, как это происходит в атомах с большим зарядом или рождающихся на поверхности заряженного плазмоида из-за периферийной ионизации [1]. Так как малая часть свободных электронов покинула заряженную 3D-структуру, то тем самым создала протяжённую кулоновскую потенциальную 3D-яму для оставшихся в заряженной структуре свободных от конкретного атомного ядра электронов. Эти свободные электроны, оставшиеся в заряженной структуре, локализованы в этой структуре кулоновским потенциалом всей заряженной структуры. Локальная свобода электронов и несвобода в более глобальных масштабах приводят к *диффузионным и конвективным* процессам самоорганизации структур. Как указывалось в [1], размеры этих заряженных плазмоидов, *обладающих общими свойствами*, обусловленными слабым (или даже сильным, как в атомном ядре) нарушением нейтральности (НН), могут иметь размеры от атомного ядра до размеров ядер галактик и размеров скоплений галактик. Корректный учёт НН, как это делается в атомной физике, позволяет решить огромное число накопившихся парадоксов (несовпадению экспериментальных наблюдений с теориями, пренебрегающими существенными процессами).

Так, в астрофизике вначале исследователи предположили абсолютную нейтральность всех объектов и затем на лженаучных рельсах перешли, как считает автор, к исследованию явлений, явно указывающих на парадоксы, обусловленные именно нарушением нейтральности. Для объяснения парадоксов следовало бы отказаться от условия абсолютной нейтральности, исследовать *асимптотические парадоксы*, обусловленные нарушением нейтральности, а не выдумывать антигравитацию, Λ-члены или другое. В рамках абсолютной нейтральности не решается проблема стабилизации по-

верхности нейтронной звезды по отношению к распаду нейтрона ( $\beta$ -распад) и проникновению родившегося протона вовнутрь нейтронной звезды. Абсолютно не заряженный белый карлик не способен удержать электроны с энергией порядка 1 МэВ, которыми он напичкан, так как средняя длина волны де Бройля для белого карлика порядка  $10^{-13}$  м, а потенциальная гравитационная энергия электрона на бесконечности по отношению к поверхности белого карлика всего лишь  $\sim 200$  кэВ. Следовательно, вырожденные электроны с кинетической энергией  $\sim 1$  МэВ может удержать в белом карлике только огромное синергетическое (общее) электрическое поле нескомпенсированных электронами ионов. Это синергетическое электрическое поле, как и в атомном ядре, при равномерной плотности заряда (капельная модель) кумулирует к поверхности квантовой звезды согласно теореме Гаусса. Астрофизики, стоящие на рельсах абсолютной нейтральности структур Космоса, считают, что всемирное **антитяготение** – новый физический феномен, открытый в астрономических наблюдениях на расстояниях в 5–8 млрд световых лет. Им не понятно, как могут отскакивать заряженные галактики или коллапсирующее вещество от самоформирующихся при сжатии ионных решеток (электронных оболочек ионов или внутренних электронных оболочек атомов). Они полагают, что только антитяготение проявляет себя как космическое отталкивание, испытываемое далекими галактиками, причем отталкивание сильнее гравитационного притяжения галактик друг к другу. По этой причине, как они полагают, общее космологическое расширение происходит с ускорением. Они считают, что антитяготение создается незаряженными галактиками или какими-либо другими телами природы, а неизвестной ранее формой энергии/массы, получившей название темной энергии/массы. На долю темной энергии/массы приходится 70–80% всей энергии/массы Вселенной. На макроскопическом уровне, как считают астрофизики, темная энергия описывается как особого рода непрерывная среда, которая заполняет все пространство мира; эта среда обладает положительной плотностью и отрицательным давлением. Физическая природа темной энергии и ее микроскопическая структура неизвестны – это одна из самых острых проблем науки наших дней. Можно было бы на этом поставить точку и ждать новостей с астрофизических небес.

Тем не менее до сих пор продолжают попытки объединить исследования сил гравитации и электромагнитных сил. История науки – это и история исправления ошибок в науке. Прежде чем приступить к конкретному обсуждению и решению парадоксов, связанных с жизнедеятельностью заряженных структур, проведем классификацию известных диссипативных структур.

### ДИФфуЗИОННЫЕ ДИССИПАТИВНЫЕ СТРУКТУРЫ ТЬЮРИНГА

Двумерные самоорганизующиеся диссипативные диффузионные структуры, как считается, открыты математиком Тьюрингом в 1952 г. [2]. В этих диссипативных структурах 2D-структуризация среды в плоскостном 2D-пространстве и во времени обусловлена характерными частотами реакций и несколькими диффузионными процессами, совместно задающими геометрические размеры самоформирующихся диссипативных структур. Численное моделирование таких неоднородных двумерных нелинейных процессов рождения, гибели и **диффузионного** переноса компонент во времени проводилось под руководством И. Пригожина в Брюсселе. Поэтому исследованная им численная модель Тьюринга, включающая реакции между несколькими компонентами с различными коэффициентами диффузий, названа «Брюсселятор» (Брюссель). В это же время для структур в сплошных средах И. Пригожиным введен термин «диссипативные» (разбрасывающие энергию) структуры [3].

Однако первыми исследователями одномерных диссипативных диффузионных (распределённых в 1D-пространстве) структур следует считать Колмогорова и его соавторов, изучавших одномерную модель реакция – диффузия в [4] для описания продвижения фронта размножения микроорганизмов. Эта модель Колмогорова с соавторами применялась для моделирования нелокальных процессов при горении взрывчатки, в биологии при самоорганизации структур из планктона и многих других науках. Позднее, в 1965 г., были выполнены работы по экспериментальному (Ю.В. Волковым) и теоретическому (Е.П. Велиховым и А.М. Дыхне [5]) исследованиям диффузионных ионизационных волн в плазме. Они свелись к использованию для оценок выражения (1) без строгого обоснования, как это было сделано, например, в [4]. Соотношение (1) можно применять для оценок соответствующих скоростей *нелинейных диффузионно-ионизационных волн*. Так, в [5] в соответствии с [4] получено значение скорости распространения установившегося (ионизационно-диффузионного) фронта плазмы при наличии ионизации:

$$V_D = 2(D\nu)^{0.5}, \quad (1)$$

где  $D$  – коэффициент эффективной диффузии,  $\nu$  – характерная частота возрастания концентрации плазмы [5] (или диффундирующего и размножающегося вещества [4]). Обычно в качестве эффектив-

ного коэффициента диффузии  $D$  для оценок процессов переноса в плазме используют коэффициент классической амбиполярной диффузии Шоттки [6]. Однако, как доказано в [7], даже в простой плазме (состоящей из электронов и одного сорта положительно заряженных ионов) при повышенных давлениях  $P \geq 5$  Торр, в зависимости от параметров плазмы, амбиполярная диффузия может определяться нарушением нейтральности (диффузия Пуассона, обусловленная  $\nabla E$ ) или инерционностью ионов и электронов (диффузия Эйлера, обусловленная  $(V \cdot \nabla)$ ,  $V$  – динамический напор электронов и ионов).

Наличие в плазме нескольких компонент заряженных частиц (например, электронов и положительно заряженных ионов) приводит к следующей (рис. 1) классификации ионизационных амбиполярных диффузионных нелинейных волн [7]:

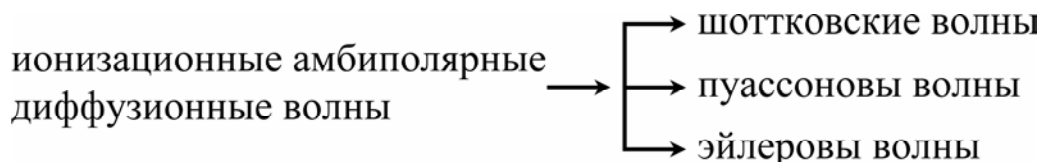


Рис. 1. Схема фрактализации (классификация по Высикайло) амбиполярных диффузионных ионизационных волн в газоразрядной плазме [7]

### КОНВЕКТИВНЫЕ КУМУЛЯТИВНО-ДИССИПАТИВНЫЕ СТРУКТУРЫ ВЫСИКАЙЛО

Возникновение в плазме внутренних электрических полей и их 3D-структуризация в 4D-пространстве-времени оказывают определяющее влияние на конвективную самоорганизацию заряженных плазмидов – плазменных структур, то есть не только на их амбиполярное диффузионное размывание и структуризацию, но и на их конвективное амбиполярное движение, направленное на кумуляцию (самофокусировку) энергомассовоимпульсных потоков (ЭМИП). Следовательно, в плазме существуют и развиваются не только диффузионные диссипативные структуры Тьюринга-Пригожина-Колмогорова, но могут существовать и развиваться и конвективные кумулятивно-диссипативные структуры Высикайло [1, 8] с 4D-пульсированием (страты стоячие и бегущие), повышенной ионизацией на периферии заряженной 3D-структуры и иными свойствами в 4D-пространстве-времени [1, 8]. Эта самоорганизация, как сообщалось в [1], в основном обусловлена различием инерционных свойств электронов (с массой  $m_e$ ) и ионов (с массой  $M_i \gg m_e$ ). Конвективные потоки обусловлены и нелинейными эффектами. Например, при различной зависимости подвижностей электронов и ионов от электрического поля (параметра  $E/N$ ) в плазме появляется амбиполярный дрейф. Из-за различной зависимости подвижностей от  $E/N$  неоднородная плазма поляризуется и сносится к одному из электродов (в зависимости от параметров разряда). Скорость амбиполярного дрейфа плазмы в азоте направлена от катода к аноду и достигает, согласно экспериментальным наблюдениям и аналитическим расчётам, до 70 м/с [9] (см. рис. 2 [1]). Асимметрия профилей до и после области возмущения положительного столба плазмы пучком быстрых электронов, зафиксированная в [10] (см. рис. 2 [1]), убедительно доказала наличие в плазме азота амбиполярного дрейфа, обусловленного различной зависимостью подвижностей электронов и ионов от параметра  $E/N$ . Это в свою очередь обуславливает возможность формирования конвективных кумулятивно-диссипативных (КД) структур с ограниченной кумуляцией ЭМИП (см. рис. 2 [1]). Любое из взаимодействий сложных КД-систем в любых сплошных средах приводит к их согласованию через фокусировку (кумуляцию) ЭМИП, способных объединяться, и к рассеиванию (диссипации) после взаимодействия потоков, не способных к объединению, в общую сложную (сложенную из частей) динамическую структуру или их систему. Процессы объединения, фокусировки (или кумуляции) всюду сопровождаются процессами рассеивания – диссипации. Отсюда дуализм процессов кумуляции и диссипации в самоорганизующихся в сплошной среде КД-структурах Высикайло. Эта двойственность и ее фрактальность (ветвистость, матрешечность, дендритность и даже андрогинность, см. часть 3 данной работы) пронизывают самоорганизацию заряженных частиц вещества (электронов и протонов) и энергии всюду – как в пространстве, в виде пространственно разнесенных страт, в которых части выполняют противоположные функции, так и во времени, в качестве пульсаций плазменных КД-структур. При пульсациях расширение КД-структуры несет диссипативную функциональную нагрузку, а схождение к центру при коллапсе – кумулятивную. Описание дуальных КД-структур (определяемых противоположными процессами кумуляции и диссипации) представляет собой сложную 4D-задачу, граничащую с эклектикой (механическим совмещением несовместимого – противоположностей: кумуляции и диссипации). Ограничение неограниченной кумуляции в КД-структурах происходит из-за генерации или усиления по мере кумуляции новых степеней свободы. Например, разрушает неограниченную куму-



ляцию–вращение [11]. Мы все живём благодаря вращению Земли вокруг Солнца или из-за наличия момента количества движения Земли относительно Солнца. Наиболее наглядно это явление исследовано и представлено в задаче Кеплера [12] и решается тривиально с помощью введения во вращающуюся с Землёй системой координат центробежного потенциала или центробежных зеркал, отражающих сходящиеся ЭМИП с моментом количества движения. Задача Кеплера решена в [12] в общем случае как для гравитационных, так и для электрических полей. Все явления, наблюдаемые в гравитационных электрических полях, имеют свои аналоги в гравитационных явлениях [1]. Если полная энергия тела, вращающегося на определённой орбите вокруг притягивающего центра, равна минимально возможной при данном моменте количества движения, то тело вращается по круговой орбите. Если полная энергия больше минимально возможной при данном моменте количества движения, то тело вращается по эллиптической орбите, то есть пульсирует по радиусу между двух зеркал: центробежным и гравитационным или кулоновским. Это пульсары Кеплера. Пульсируют они из-за избытка полной энергии частицы (планеты) на эллиптической орбите. Аналогично, с учётом центробежного потенциала заряженной частицы, решается задача о магнитных зеркалах – пробкотронах. И в этом случае при увеличении полной энергии вращающейся частицы её круговые движения изменятся на радиальную пульсацию. Этот пульсар можно назвать пульсаром Арцимовича или О. Лаврентьева (написавшего письмо Л.П. Берии о возможности применения магнитных ловушек для решения проблемы термоядерного синтеза). Во вращение в таком пульсаре переходит кинетическая энергия поступательного движения, ортогонального плоскости вращения. Далее мы *исследуем разрушение неограниченной кумуляции из-за нарушения нейтральности* или *генерации кулоновских зеркал*, отражающих сходящиеся (кумулярующие) конвективные потоки в КД-структурах Космоса. Покажем, что возможны радиальные кулоновские пульсары Высикайло с избыточной массой. В новом качестве будет подтверждена идея А. Эйнштейна об эквивалентности массы и энергии. Эквивалентность проявляется в аналогичной функциональности в процессах пульсаций (фокусировке и отскоке) «излишней» энергии в обобщенной 2D-задаче Кеплера и «излишней» массы в 3D-задаче Высикайло – Чандрасекара о кумуляции и диссипации волн де Бройля в квантовых звездах (пульсирующая аккреция квантовых звезд с генерацией кулоновских зеркал, отражающих от центра звезды кумулирующую массу) с массой больше Чандрасекаровой (~ 1,46 массы Солнца), но меньше массы нейтронной звезды (~ 2,5 массы Солнца).

#### ЧИСЛА ЭДДИНГТОНА, ДИРАКА И ПАРАМЕТРЫ ВЫСИКАЙЛО, ОПРЕДЕЛЯЮЩИЕ КРИТИЧЕСКИЕ СТЕПЕНИ НАРУШЕНИЯ НЕЙТРАЛЬНОСТИ КУМУЛЯТИВНО-ДИССИПАТИВНЫХ СТРУКТУР КОСМОСА

В 1928 г. Эйнштейн высказал гипотезу, что сила сцепления, не позволяющая электрону распадаться, имеет гравитационную природу; конечной целью его подхода было создание единой теории электромагнитного и гравитационного полей. При выполнении этой программы были проявлены огромная изобретательность и математическое искусство многих физиков, таких как Эйнштейн, Шредингер, Эддингтон, Дирак и др., однако без каких-либо удовлетворительных результатов. Макс Борн считал [12], что причина их неудач крылась в различии масштабов сил, соответствующих двум видам полей. Например, для двух одинаковых частиц с массами  $m$  и зарядами  $e$  отношение электрического потенциала  $Ke^2/r$  к гравитационному  $Gm^2/r$  равно  $Ke^2/Gm^2$ , что для электрона дает гигантскую величину  $4 \cdot 10^{42}$ . Так как силы гравитации и силы кулоновские в пространстве изменяются аналогично, то это число –  $4 \cdot 10^{42}$  – точно всюду соответствует и отношению сил кулоновских к силам гравитационным. Эддингтон начиная с 1928 г. предпринимал отважные, но неубедительные для научной общественности попытки истолковать это огромное безразмерное число как свойство всей Вселенной. Далее будем называть его числом Эддингтона. (Отрицательный результат – тоже полезный результат.) Главное возражение против теорий такого рода состоит в том, что нам известно много различных элементарных частиц, каждой из которых соответствует специальный тип поля. Поэтому, как казалось Борну [12], бесполезно ограничиваться только электромагнитным и гравитационным полями, несмотря на их важность с точки зрения практики – основы знания. Если говорить обо всей Вселенной с ее многоплановостью и многоликостью, то классик, несомненно, в этом прав. В тридцатые годы П. Дирак пошел несколько дальше и заметил, что большим числом измеряется отношение электрической силы, действующей между электроном и протоном, к гравитационной силе между ними:  $Ke^2/Gm_p m_e \approx 2 \cdot 10^{39}$ . Здесь  $m_p, m_e$  – массы протона и электрона соответственно.

Однако силы гравитации к 1928 г. реально были изучены только для взаимодействия массивных тел, содержащих огромное число элементарных частиц. Для элементарных частиц силы гравита-

ции не исследовались, и практическая бесполезность таких сравнений в то время была очевидна. Поэтому в [1] и данной работе задача резко сужена от всей Вселенной до размеров видимых галактик, обычных звезд, плазменных сгустков, пылинок, планет и их атмосфер. В новой задаче сравниваются уже не потенциалы взаимодействия, а **силы гравитации и кулоновские силы** в объектах с реальными размерами – от  $10^{26}$  до  $10^{-15}$  м. В задаче, решаемой в данной работе, конечной целью было все то же – **создание единой теории взаимодействия электромагнитного (в известных условиях можно даже сказать электрического без магнитного) и гравитационного полей**, но уже не для элементарных частиц, а для реальных массивных объектов Космоса и их частей (скажем, центров галактик, скоплений галактик, пульсаров, квазаров, планет, их атмосфер, переходных слоев, скачков объемного заряда и иных параметров статического и динамического порядков и т.д.), выступающих как сложные кумулятивно-диссипативные структуры или их регулярные кулоновские системы – плазменные КД-кристаллы (без всякой пыли). В гравитирующих телах масса определяется массой не электронов, а нуклонов, являющихся фундаментом обычного ядерного вещества, из которого строится любая планета, звезда, галактика, скопление галактик и т.д. Может быть, Борн и не знал, что все видимое вещество во всем Космосе и во всех видимых галактиках в основном состоит из водорода. В ядре водорода находится всего один нуклон, и это – протон. Считается, что вся видимая Вселенная на 90% состоит из протонов и электронов. Массы нуклонов больше массы электронов в 1836 раз во всех видимых галактиках. Все это уже знают достоверно из наблюдательной астрономии. В этой задаче автор [1] уже не входит в противоречие с утверждением о несостоятельности таких теорий, высказанным Борном. Проследим далее в деталях, что из этого получается. Согласно законам Кулона и Ньютона в гравитирующих объектах Космоса, например с произвольно распределенным зарядом по радиусу, при сравнении сил гравитации и электрических сил отталкивания следует сравнивать величины электрических сил –  $K \cdot (\alpha_{i1} Ne) \cdot (n \alpha_{i2} e) / R^2$  и гравитационных –  $G \cdot (Nm_p) \cdot (m_p n) / R^2$  (рис. 2). Здесь  $\alpha_{i1}$  – степень нескомпенсированности объемного заряда протонов в КД-структуре, например звезде;  $N$  – полное число нуклонов в сфере структуры радиуса  $R$ ,  $\alpha_{i2}$  – степень нескомпенсированности объемного заряда протонов в исследуемом объеме, например на поверхности звезды на расстоянии  $R$  от ее центра;  $n$  – плотность числа частиц в этом объеме. В таком подходе числа Эддингтона и Дирака модифицируются в число

$$Ke^2/Gm_e^2 = 4 \cdot 10^{42} \rightarrow Ke^2/Gm_e m_p = 2 \cdot 10^{39} \rightarrow K\alpha_{i1}\alpha_{i2}e^2/Gm_p^2 = 1. \quad (1)$$

Параметры  $\alpha_{i1}$  и  $\alpha_{i2}$  будем называть параметрами Высикайло.

### ПРЕДПОСЫЛКИ НЕУСТОЙЧИВОСТИ ВЫСИКАЙЛО

В отличие от Эддингтона и Дирака (с числами  $4 \cdot 10^{42}$ ,  $2 \cdot 10^{39}$ ) автор в (1), приравняв последнее отношение к 1, получил **условие равенства сил гравитации и кулоновских сил** отталкивания при соответствующей степени нарушения нейтральности (НН), сходящегося к аттрактору вещества, например для заряженной космической структуры (звезды и др.) (рис. 2). Условие равенства сил гравитации и кулоновских сил приводит к **неустойчивости** звезды, галактики, их системы или видимой Вселенной, аналогичной ротационной неустойчивости. Неустойчивость, возникающую для КД-структур Космоса из-за нарушения их нейтральности в общем случае, для удобства классификации будем называть **неустойчивостью Высикайло – Эддингтона**. Условие (1) позволяет определить

$$((\alpha_{i1} \cdot \alpha_{i2})^{0.5})^* = \alpha_i^* = 0,9 \cdot 10^{-18}, \quad (2)$$

$\alpha_i^*$  – критическая степень НН вещества гравитирующего, заряженного тела, когда тело перестает сжиматься под действием сил гравитации и с его поверхности при  $(\alpha_{i1} \cdot \alpha_{i2})^{0.5} > \alpha_i^*$ , как и в случае ротационной неустойчивости, начинают выбрасываться куски заряженной плазмы в виде плазменного или звездного, солнечного и т.д. ветра или даже ветров. Отличие от ротационной неустойчивости в отражении заряженных кусков всей поверхностью заряженной звезды (рис. 2). Ветры отличаются по содержанию в них различных веществ. Содержание плазменного ветра определяется рядом параметров динамического порядка (ПДП), в том числе и напряженностью электрического поля на поверхности заряженной КД-структуры (рис. 2). (В будущем синоптики по параметру  $\alpha_{i1}$  смогут нам предсказывать водородный или гелиевый ветер с ближайшей нейтронной звезды.)  $\alpha_i^*$  – безразмерное число, назовем его **пределом Высикайло** и равно оно с большой точностью  $0,9 \cdot 10^{-18}$  для любых КД-структур Космоса, состоящих из любых химических элементов или веществ. По аналогии с числами Эддингтона и Дирака можно ввести **число Высикайло**  $\Psi_V = 1/(\alpha_i^*)^2 = 1,2 \cdot 10^{36}$ , соответствующее отношению сил кулоновских к силам гравитации, если положить, что гравитирующее вещество состоит только из одного сорта нуклонов – протонов или протона (рис. 2).

Параметр динамического порядка Высикайло – Эддингтона  $\alpha_i = (\alpha_{i1} \cdot \alpha_{i2})^{0.5}$  – определяет в Космосе переход в КД-структурах от гравитационного сжатия к кулоновскому взрывлению или даже распылу и разбеганию заряженного вещества. В этом плане данный параметр является свойством не всей Вселенной, но всех реальных заряженных гравитирующих или из-за гравитации кумулирующих объектов. Параметр  $\alpha_i$  определяется двумя параметрами:  $\alpha_{i1}$  – параметром НН структуры как целого и  $\alpha_{i2}$  – параметром НН исследуемого на кулоновскую неустойчивость элемента, выбранного в заряженной КД-структуре. Элемент может иметь значение  $\alpha_{i2} = 1, 1/2, 1/3$  или меньше. В случае  $\alpha_{i2} = 1$  неустойчивость Высикайло – Эддингтона начнется для такой массы при параметре НН для всей звезды при  $\alpha_{i1} \geq 0,81 \cdot 10^{-36}$ . При этих значениях  $\alpha_{i1}$  и  $\alpha_{i2}$  величина  $\alpha_i$  достигнет предела Высикайло.

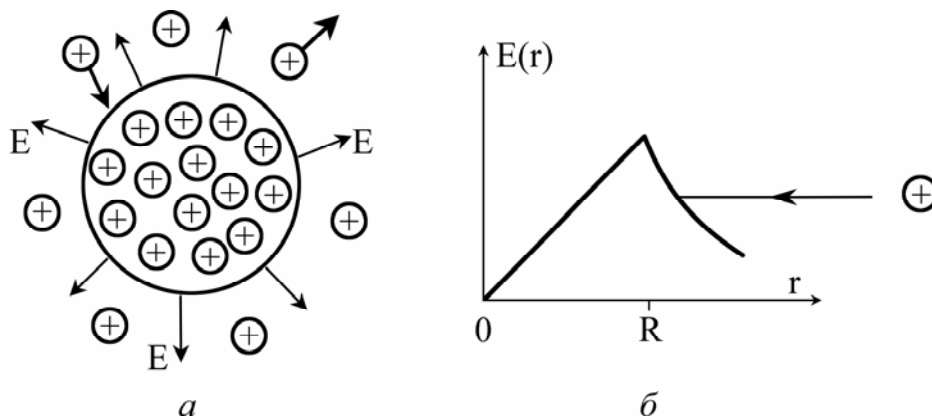


Рис. 2. Модель а) заряженного гравитирующего плазмоида с радиусом  $R$  как супраатомного ядра (использованная в [1]). Профиль б) со скачком (ударной волны) электрического поля  $E(r)$  в заряженной сферической структуре, представленной на рис. 2,а. Гравитация притягивает, а кулоновский потенциал отталкивает заряженную частицу или малую заряженную часть плазмоида

#### НЕУСТОЙЧИВОСТЬ ВЫСИКАЙЛО – ЭДДИНГТОНА ДЛЯ ПОЛОЖИТЕЛЬНЫХ ИОНОВ. ЗАРЯЖЕННЫЙ ЗВЕЗДНЫЙ ВЕТЕР И ЕГО КЛАССИФИКАЦИЯ

Кулоновская неустойчивость (Высикайло – Эддингтона) в первую очередь начинается для протонов, так как ПДП  $\alpha_{i2}$  для них самый максимальный и равен 1. Значения  $\alpha_{i2} = 2$  или 10 невыполнимы по причине невозможности кумуляции в атомные ядра только протонов. А для атомного ядра с 10 протонами и 10 нейтронами ПДП  $\alpha_{i2} = 1/2$ . Так как взаимодействие заряженных структур происходит в результате взаимодействия их зарядов, то, учитывая тот факт, что для ядра атома водорода параметр  $\alpha_{i2} = 1$ , получаем из условия отражения для протонов  $(\alpha_{i1} \cdot \alpha_{i2})^{0.5} \approx \alpha_i^*$  значение  $\alpha_{i1} \approx 10^{-36}$ . При достижении ПДП Высикайло для звезды  $\alpha_{i1} \approx 0,8 \cdot 10^{-36}$  для протонов само собой возникает отражающее кулоновское «зеркало», и свободный путь на поверхность заряженной звезды или в ее недра для протона будет временно закрыт из-за заряженности звезды и доминирования сил кулоновского отталкивания над гравитационным притяжением протонов. Протоны начнут тормозиться электрическим полем заряженной звезды. (Для звезды с массой Солнца для этого необходим заряд  $Q = 0,8 \cdot 10^{-36} \cdot 1,2 \cdot 10^{57} \cdot 1,6 \cdot 10^{-19}$  Кл, то есть порядка всего 150 Кулон. Здесь  $N = 1,2 \cdot 10^{57}$  – число нуклонов в звезде с массой Солнца.) В меньшей степени это «зеркало» скажется на ядрах гелия и других, более тяжелых элементах. Положительный заряд звезд и кулоновская неустойчивость для протонов, как полагает автор, обуславливают подавляющее количество протонов до 90%, экспериментально зафиксированное во всех ЭМИП Космоса. Возможный диапазон значений ПДП  $\alpha_{i2}$  для кумулирующих на аттрактор элементов становится нам понятным и заключается от  $1 \geq \alpha_{i2} \geq 0$ . Изменение ПДП обычных космических гравитирующих стационарных объектов простирается от  $\alpha_{i1} \approx 10^{-18}$  до 0. Если предположить, что существуют в Космосе *уникальные* квазистационарные КД-структуры с поверхностными натяжениями, обусловленными обжатием высокоэнергетичными электронами [1] или мезонными, или мюонными полями на их поверхности и с заполнением зарядом, как в ядрах атомов до  $Z = (1/2$  или  $1/3) A$  (где  $A$  – число нуклонов), то можно решить все проблемы с разбеганием галактик (антигравитацией), для которых  $\alpha_{i2} < 10^{-18}$ . Возможно, столь быстрое и ускоряющееся разбегание галактик, установленное астрофизиками, действительно является очередным косвенным признаком локальной кумуляции ньютоновских частиц в галактиках с формированием там же заряженных объектов видимой Вселенной, а не определяется загадочной антигравитацией, скрытой энергией или тёмной массой. Если заранее электрические поля, обусловленные разделением заряда (в том числе и квантово-

механическим разделением [1]), считать в Космосе невидимыми, а их мощное действие приписывать скрытой массе, то это наблюдаемое явление действительно будет очень загадочно. Рассмотрим процессы кумуляции классических (ньютоновских) частиц в однородной Вселенной.

### МНОГОЛИКИЕ ТЕОРИИ ВИДИМОЙ ВСЕЛЕННОЙ.

#### БЛЕСК И НИЩЕТА ТЕОРИИ БОЛЬШОГО ВЗРЫВА БЕЗ УЧЁТА НОВЫХ СТЕПЕНЕЙ СВОБОДЫ

Известно, что средняя плотность вещества в видимой Вселенной невелика –  $\sim 10^{-26}$  кг/м<sup>3</sup> [13–15], что соответствует плотности числа атомов водорода в количестве 5–6 шт. на 1 м<sup>3</sup>. Если бы Вселенная являлась абсолютно однородной, то что-то обнаружить в ней человеку визуально было бы невозможно. Да и где найти самого человека с плотностью  $\sim 10^{-26}$  кг/м<sup>3</sup>?

Почему мы видим Солнце, звезды, планеты, свои руки, ноги и др. как части и целостности? Это обусловлено фокусировкой («самоконденсацией») вещества в эти *видимые* КД-структуры Космоса! Только кумуляция вещества (атомов и молекул) во Вселенной позволяет *увидеть* мир, в котором мы живем. При кумуляции ньютоновских частиц в аттрактор (притягатель) уменьшается потенциальная энергия отдельных частиц. Значит, для того чтобы классические частицы сформировали кумулятивную структуру, часть энергии у одних частиц следует отнять, посадив их в общую потенциальную (гравитационную или кулоновскую) яму, или намазать их «клеем», или посадить в оболочку с поверхностным натяжением типа воздушного (резинового) шарика (рис. 5 в [1]). Другим частицам, покинувшим кумулятивную структуру, следует отдать эти излишки кинетической и потенциальной энергии, сделав их свободными, *невидимыми, скрытыми*, рассеянными или «*темными*», отталкивающими и гравитационные аттракторы друг от друга. Происходит перекачка энергии сама собой при взаимодействии классических частиц друг с другом. Таким образом, гравитирующие частицы, совместно действуя, то есть *синергетически*, с одной стороны, формируют аттрактор – потенциальную яму, а с другой – из них формируется диссипативный поток высокоэнергетичных частиц от аттрактора. Фокусируются частицы в Космосе из-за гравитации. Рассеивается часть из них в окружающее пространство из-за взаимодействий друг с другом, получая при этом кинетическую энергию от других частиц, достаточную для преодоления сил общего гравитационного поля.

Если усиливаются процессы кумулятивного формообразования, приводящие к визуализации ранее невидимого, то по закону сохранения энергии соответственно обязаны усиливаться и процессы диссипации (рассеивания) энергии и частиц, отделившихся от аттрактора. При этом системы визуализировавшихся аттракторов могут разбежаться друг от друга. По мере кумуляции ЭМИП в КД-структуру и достижения параметров динамического порядка критических значений происходит визуализация КД-структур – аттракторов. При этом диссипирующие из структуры частицы рассеиваются и, как правило, не визуализируются или визуализируются вдали от аттрактора в виде нового аттрактора, убегающего от старого. Наблюдаемая в Космосе кумуляция массы в звездах и галактиках, таким образом, подразумевает накачку энергией невидимой (рассеянной, темной, скрытой, периферийной) массы, уносящей с собой часть потенциальной энергии из КД-структуры. В этом случае внешняя среда – Космос – выступает как холодильник для конденсирующихся *классических (ньютоновских) частиц* вещества. При этом сложные системы могут то притягиваться, то вдруг разбежаться по «загадочным» причинам.

Исходя из законов сохранения энергии и момента импульса мы приходим к выводу, что наличие диссипирующих в Космос высокоэнергетичных потоков частиц, по энергии и массе близких к потокам массы фокусирующейся, может приводить к возбуждению существенных сил, расталкивающих любые аттракторы. Оценим скрытую энергию, которую отдали гравитирующие частицы, формирующие визуализированные аттракторы (видимую материю во Вселенной).

Для гравитационно-связанной вращающейся системы с полной видимой массой  $M$  и характерным размером  $R$  (в качестве  $R$  можно взять среднее расстояние элементов от центра масс системы) полная энергия  $E = E_k + U_g < 0$ . Здесь  $E_k$  – кинетическая энергия;  $U_g$  – гравитационная энергия. Динамический баланс вращающейся видимой КД-структуры определяется силами фокусировки и силами центробежными  $v^2 \approx GM/R$ . Здесь  $v$  – скорость вращения. Откуда следует  $E_k = -1/2 U_g$ . Это соотношение следует и из *теоремы вириала* для механических систем [16]. Соотношение, связывающее энергию потенциальную с энергией кинетической, действительно справедливо для локализованной гравитационно-связанной системы *классических частиц*, формирующих КД-структуру. Но это соотношение не учитывает рассеянное (и тем скрытое) вещество, его массу и энергию. Массу вещества рассеянного, но еще входящего в периферийную область аттрактора, можно оценить по поведению всего аттрактора, а вот оценить всю энергию с учетом скрытой высокоэнергетичной рассеянной массы практически невозможно, так как мала ее плотность. Но согласно закону сохранения энергии и на-

шим оценкам только величина энергии, переданной скрытой массе массой уже видимой,  $\sim -1/2 U_g$ . Значит, энергия массы скрытой более чем в два раза больше энергии массы видимой (визуализированной в виде кумулятивно-диссипативных структур Космоса). Таким образом, если исходить из первоначальной однородности неограниченной Вселенной, то скрытая энергия от полной энергии всей видимой Вселенной составляет  $\geq 75\%$ , энергия видимого вещества -  $\leq 25\%$ . Взаимодействие КД-систем определяется не только гравитацией, но и другими силами, например взаимным давлением (скрытой энергией) рассеянного (темного), окружающего каждую кумулятивную структуру из реального, способного визуализироваться вещества.

Мы логически пришли к понятиям скрытой или темной массы и скрытой энергии в однородной бесконечной Вселенной при анализе кумулятивных ньютоновских процессов. Из-за дуальности процессов кумуляции и диссипации даже ньютоновских частиц мы пришли к возможности генерации сил, приводящих к разбеганию гравитационных аттракторов. И не надо взрывать единственную точку, чтобы понять суть разбегаания ньютоновских галактик. Степень кумуляции частиц в звездах по плотности  $\alpha = \rho_s/\rho_v \sim 10^{29} \div 10^{43}$ . Здесь  $\rho_s \sim 10^3 \div 10^{17}$  кг/м<sup>3</sup> – плотность звезд,  $\rho_v \approx 10^{-26}$  кг/м<sup>3</sup> – средняя плотность массы в видимой Вселенной (с характерным размером  $L \sim 10^{26}$  м). Наблюдаемое нами вещество плотно сфокусировано в звезды, галактики и планеты по отношению к плотности открытого Космоса. Становится очевидным, что скрытая масса и энергия, рассеянные в открытом Космосе, могут во много раз превышать массу и энергию *видимую*.

*Однако при кумуляции энергии и массы происходит возбуждение новых степеней свободы (НСС). Новые степени свободы препятствуют дальнейшей кумуляции, но в результате возбуждения НСС происходит и генерация новых сил кумуляции. Так как для возбуждения НСС требуется энергия, то при возбуждении новых сил кумуляции одновременно происходит кумуляция энергии. В астрофизике практически полностью отсутствуют исследования влияния кулоновских сил на кумуляцию массы в структуры в Космосе. Силы давления скрытой массы и кулоновские силы могут быть ответственны за разбегание кулоново-ньютоновских галактик и установление столь огромных расстояний между звездами. Так что было в начале пути Вселенной? Большой Взрыв точки с бесконечной массой или кумуляция ранее однородной массы вещества в Космосе, продолжающаяся и сейчас под контролем гравитации, инерции и электромагнитных сил?*

Разбегание галактик в видимой Вселенной с определенной скоростью было установлено Хабблом. В последние десять лет мировым сообществом астрофизиков было установлено, что галактики разбегаются с ускорением! Задавшись краткой биографией видимой Вселенной (возраст 13,7 миллиарда лет, размер наблюдаемой части Вселенной 13,7 миллиарда световых лет, то есть  $\sim 10^{26}$  м, средняя плотность  $\sim 10^{-26}$  кг/м<sup>3</sup>, откуда масса видимой Вселенной в настоящее время  $\sim 10^{50}$  т), отбросив проблему с МКД, можно получить бесконечную плотность и соответственно бесконечную массу Вселенной в момент ее рождения. Действительно, во что иное может превратиться огромная потенциальная энергия сжатой в точку видимой Вселенной, кроме как в ее же массу? (Вращение и инерция в этой модели не учитываются.) Это в полном согласии с принципом эквивалентности Эйнштейна энергии и массы вещества. И тогда возникает вопрос – кто нам дал это бесконечное количество вещества и обязательно с нулевым МКД в данной точке, если до возникновения Вселенной ничего не было? Сначала ничего не было, и даже Бога, а потом вдруг стало, и так много, что даже как-то всем странно, например более  $10^{90}$  тонн, и это не в самом начале разлёта. А если отсчитывать прямо от сингулярности, то бесконечно много (все расходится и сходится в бесконечностях, и этим всерьез занимаются астрофизики). И вдруг после Большого Взрыва все завращалось, например в спиральных галактиках, а раньше до взрыва совсем все и не могло вращаться, иначе в точку (структуру с радиусом  $10^{-33}$  см) не загнать без квазикуперовского циклона [17] даже вращающуюся Галактику, а о Вселенной и речи быть не может! Функционирование квазикуперовского циклона, модель которого сформулирована Ф.И. Высикайло, подразумевает вынос вещества с вращательным моментом из кумулирующей структуры в Космос [17]. Если обратить время и учесть вращение, то при кумуляции вещества вся энергия была бы во вращении и согласно [11, 17] минимальный радиус вращения вещества  $r_{\min} \approx (N^2/2E)^{0.5}$ . Здесь  $N$  – приведенный к массе момент количества движения,  $E$  – приведенная к массе вещества его кинетическая энергия. Если Бога нет, то кто бы это мог навалить в одну точку такую бесконечную по массе кучу, а после взрыва этого тротила еще и так ее раскрутить в виде спиральных галактик и размазать по видимой Вселенной, и весьма однородно? Астрофизики так вопрос формулировать никогда не хотели, ну и сейчас не хотят, поэтому занимаются всерьез теорией Большого Взрыва и игнорируют новые степени свободы – вращение, нарушение нейтральности и соответствующую им генерацию магнитного поля. Обнаружили, предсказанное Гаммовым, реликтовое излучение. С серьезными лицами стоят у Вселенной с радиусом  $10^{-33}$  см. А теперь для объяснения уско-

ренного разбегания галактик раздувают их с ускорением скрытым веществом и скрытой энергией. Скрытая энергия и по их подсчетам составляет более 73%, а скрытая масса от 23 до 90% и более.

До взрыва их точки нет прошлого. Такое «диалектическое» понимание нам дает современная теория Большого Взрыва. Этот тупик становится очевиден из анализа периодического и аperiodического движения в области аттрактора простого и бесценного вращающегося жидкого колечка Е.И. Забабахина [11]. Автор считает, что схождение *всей* Вселенной в точку является процессом совершенно невероятным, полностью противоречащим теории вероятностей и всем законам физики, математики и обычной логики, признающей причинно-следственную связь.

Автор на основе гипотезы о кумуляции ранее однородно распределенного вещества во Вселенной обосновал наличие в Космосе скрытой массы вещества и энергии и получил оценку энергии в скрытом веществе  $\geq 75\%$  и массы более 50%. Признание реальности Большого Взрыва равносильно признанию Бога, который был бы обязан около точки постоянно подправлять кумулирующие ранее потоки и постоянно убирать излишний МКД в точке, где будет расположен будущий центр – аттрактор всей видимой Вселенной. Но куда, как далеко и что он складывал, убирая МКД? И как убрать МКД, не убирая массу и энергию из этой точки? Следовательно, точек было много. Тогда зачем так держаться за эту единственную точку, если она не единственная? Схождение и последующее расхождение энергомассовоимпульсных потоков согласно КД-теории могло происходить любым способом. Теория Большого Взрыва единственной точки написана идеалистами, которые пренебрегают *законом сохранения момента количества движения*. Простая КД-теория, опирающаяся на идеи Е.И. Забабахина и Кеплера, проясняет суть дела и в этом случае. Да, схождение возможно, но до определенного предела. Да, видимая Вселенная расширяется по не исследованным пока наукой законам. По этой причине появилась уже теория *многоликой* Вселенной. В ней бушует темная материя (23%), и особенно зверствует темная энергия, ее очень много – 73%. И эта теория пока напоминает больше Вселенную Кандинского (абстракция на холсте).

Не будем оценивать взаимное давление на галактики высокоэнергетичного темного (скрытого) вещества, покидающего галактики, при кумуляции остающихся в галактиках частиц. Хотя из общих соображений оно должно быть немалым, и под действием давления этого скрытого вещества по массе и энергии, превосходящим в несколько раз энергию и массу галактик, галактики могут разбегаться, демонстрируя дуализм процессов кумуляции и диссипации и на данном уровне. При этом  $\Lambda$ -член Эйнштейна наполняется реальным физическим смыслом, он не введен формально, как в [14], без уточнения физического процесса, раздувающего Вселенную (заставляющего с ускорением разбегаться галактики друг от друга). Прежде чем исследовать заряженную Вселенную по аналогии с заряженным атомным ядром и электронной оболочкой, следует определить и исследовать механизм квантово-механического выдавливания электронов из массивных звёзд. Эта задача подразумевает анализ исходного коллапсирующего в белый карлик или нейтронную звезду ньютоновского вещества, частично или полностью трансмутированного в тот или иной газ или даже металл (железо). Здесь следует различать огромное количество возможных процессов генерации новых степеней свободы при коллапсе ньютоновских (или эддингтоновских) звёзд в квантовые карлики. При коллапсе может происходить отражение коллапсирующей массы от протонов в случае, если масса звезды всё ещё состоит из водородной ионизованной давлением плазмы. Если в звезде произошли термоядерные реакции и звезда в основе имеет гелиевую или более тяжёлую, например углеродную, плазму, то необходимо учитывать уже отражение коллапсирующих потоков от внутренних оболочек ионов. Поэтому спектр пульсирующих белых карликов и нейтронных звёзд может быть самым разнообразным. Формирование кристаллических решёток в квантовых звёздах происходит аналогично формированию обычных кристаллов и требует знания основ квантовой механики, применяющейся для квантово-механического описания конденсированных кристаллических сред. Более полный анализ этих аналогов (рис. 5,а [1]), обусловленных кулоновским обжатием ионных решёток в кристаллах и квантовых звёздах, по-видимому, автор выполнит в 4-й части данной работы. В этой части будут проведены только оценки динамических (пульсирующих) кумулятивных явлений в плотных квантовых звёздах макромира, аналогичных кумулятивным струям из катодных пятен [8] в мезомире.

#### ТЕОРИЯ ВОЗМУЩЕНИЙ ДЛЯ ОПИСАНИЯ ЗАРЯЖЕННЫХ ЯДЕР КВАНТОВЫХ ЗВЁЗД И КУЛОНОВСКИХ ПУЛЬСАРОВ

Особый интерес представляют детали кумуляции энергии и массы в сверхплотные кумулятивно-диссипативные структуры – квантовые звезды (белые, коричневые и иные карлики, нейтронные звезды и черные дыры) и ядра атомов. Сверхкумуляция в эти структуры частиц происходит иначе, чем

кумуляция обычных ньютоновских частиц. В стационарных кумулятивно-диссипативных структурах наблюдаются постоянная кумуляция и диссипация, то есть фокусировка и отражение от различных «зеркал». В роли отражающих зеркал могут выступать инерционные (или центробежные) потенциалы, которые ответственны за движение по эллиптической орбите в 2D-задаче Кеплера, Эйлера, Лагранжа или пульсирование в магнитной ловушке (в пробкотроне) в 3D-задаче (изложенной О. Лаврентьевым, а также в статьях и монографиях Арцимовича, Кадомцева и др.) о термоядерном синтезе в пробкотронах. Роль инерционных зеркал не отражена в должной мере в задачах о турбулентности в работах Колмогорова, Обухова и др. Например, инерционные (или центробежные) зеркала важны при формировании глаза (ока) циклона и всей его кумулятивно-диссипативной турбулентной архитектуры [17], а их и нет в классических моделях турбулентности. В итоге нет дуального взаимодействия между кумулирующими и диссипирующими вихрями. Квантовые зеркала не позволяют упасть слабоэнергетичному электрону на протон или ядро атома. В результате кулоновской кумуляции и квантовой диссипации формируется атом. Строго рассмотреть эти дуальные явления кумуляции и диссипации с точки зрения динамического формирования кумулятивно-диссипативных структур и подробно описать архитектуру кумуляции волн де Бройля во всех этих структурах, с учетом их поляризации, пока не представляется возможным, но стремиться к этому следует. Кулоновские зеркала, обусловленные самофокусировкой объемного заряда, можно количественно описать, используя факт малости степени нарушения нейтральности, останавливающей гравитационный коллапс звезд.

### РАСЧЕТ ПАРАМЕТРОВ ДИНАМИЧЕСКОГО СКАЧКА С НАРУШЕНИЕМ НЕЙТРАЛЬНОСТИ (УДАРНОЙ ВОЛНЫ ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ПОЛЯ) ДЛЯ ПЛОТНЫХ (КВАНТОВЫХ) ЗВЕЗД

Доказательство формирования, существования и устойчивости стационарного или динамического скачка обычного давления или разряжения представляет собой достаточно сложную задачу. Характерный размер стационарного скачка с НН определяется характерным размером НН. Размер НН самоопределяется необходимостью согласования через скачок параметров среды до скачка с параметрами плазмы звезды после скачка [1]. Для плотных звезд условие существования стационарного скачка с объемным зарядом на границе вырожденного электронного и идеального газа звезды совпадает с условием гидростатического равновесия звезды как целого. При описании динамических скачков воспользуемся законами сохранения энергии. При коллапсе звезды и формировании *динамического скачка электрического поля* будем полагать, что вся потенциальная энергия гравитации  $\sim GM^2/R$  (считается, что звезда сжимается к радиусу  $R$  от значительно большего радиуса  $R_0 \gg R$ ) переходит в энергию конденсатора этого скачка с би-слоем объемного заряда. Существенное НН происходит при малом изменении радиуса уже сжатой звезды, то есть при изменении радиуса от  $R + h$  до  $R$ , где  $h$  – характерный размер (слоя электронов, не способных из-за их больших длин волн находиться внутри коллапсирующей звезды) динамического скачка с НН и  $R \gg h$ . Энергия конденсатора

$$E_c = K(\alpha_{i1}Ne)^2(1/R - 1/(R + h)). \quad (3)$$

Здесь  $N$  – число нуклонов в области, ограниченной скачком. Эффективную величину  $h$ , где энергия нуклонов переходит в энергию электронов, оценим по теории возмущения из условия малости  $\alpha_{i1}$ , а значит, и числа электронов, не проникших в область 1 (рис. 3), то есть из условия  $\Delta V/V = \alpha_{i1}$ . Откуда

$$h \approx \alpha_{i1}R/3. \quad (4)$$

Из равенства энергии гравитации  $\Delta rGM^2/R^2$  и энергии конденсатора (полагая  $\Delta r \approx R$ ) получаем для водородной плазмы

$$\alpha_{i1} \approx 1,35 \cdot 10^{-12}. \quad (5)$$

При достижении параметром НН  $\alpha_{i1} \approx 1,35 \cdot 10^{-12}$  вся кинетическая энергия радиального схождения нуклонов переходит в кулоновскую энергию би-слоя, и коллапс звезды полностью прекращается из-за противодействия силам инерции сил кулоновского расталкивания уже положительно заряженного ядра. Далее под действием кулоновских сил начинаются распыл нуклонов звезды, отраженных от квантово-кулоновского зеркала (рис. 3, область 1), и нагрев синергетическим электрическим полем заряженной части звезды электронов, устремляющихся в её центр по мере их нагрева в этом поле. Но нуклоны уже отразились от кулоновского «зеркала», диссипируют обратно в космос. Значение  $\alpha_{i1}$  для динамического скачка (5) более чем в  $10^6$  раз больше, чем значение  $\alpha_{i1}^* = 0,9 \cdot 10^{-18}$  для гидростатического скачка (значение  $\alpha_{i1}^*$  для гидростатического скачка следует из (2)). Далее, задавшись характер-

ным радиусом плотной звезды ( $R$ ) и ее массой (полным числом нуклонов  $N$ ), определяются все остальные параметры динамического би-слоя: напряженность электрического поля –  $E(R) = K\alpha_{i1}Ne/R^2$  и характерная толщина би-слоя  $h \approx \alpha_{i1}R/3$  (область 2, рис. 3).

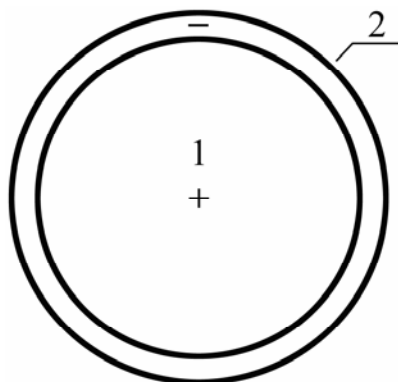


Рис. 3. Схема сферического конденсатора, обусловленного квантово-механическим разделением зарядов электронов и протонов при коллапсе звезды в квантовую звезду [1]. В областях наблюдается: 1 – вырожденное, положительно заряженное вещество; 2 – слой отрицательного заряда, электронов, не вошедших в область коллапса нуклонов

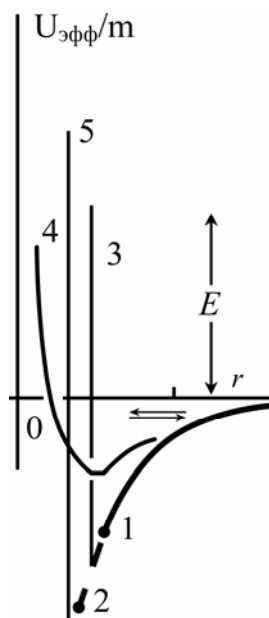


Рис. 4. Эффективный приведенный потенциал с учетом кулоновского барьера. Точки соответствуют плотности сжатия в квантовых карликовых звездах: 1 – белому карлику; 2 – нейтронной звезде. Далее вниз – ядерной звезде и черной дыре. Между точками 1 и 2 наблюдаются гидростатически неустойчивые квантовые звезды – карликовые пульсары с массой, большей предела Чандрасекара. Стрелками указаны направления радиального пульсирования массы квантовых звезд в собственной потенциальной яме между кулоновским (3) и гравитационным барьерами. Роль центробежного потенциала (4) для квантовых звёзд считается несущественной

#### УДАРНЫЕ ВОЛНЫ ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ПОЛЯ (ГИДРОДИНАМИЧЕСКИЕ СКАЧКИ С НАРУШЕНИЕМ НЕЙТРАЛЬНОСТИ) В БЕЛЫХ КАРЛИКАХ – НОВЫЙ ТИП ТЕРМОЯДЕРНОГО РЕАКТОРА ПЕРВОГО РОДА

Задаваясь параметрами белого карлика и размахом колебаний в радиус звезды, можно рассчитать параметры динамического скачка объемного заряда в таком пульсирующем карлике с плотностью, близкой к плотности белого карлика. Для белого карлика  $R_w \approx 10^7$  м и  $N_w = 1,2 \cdot 10^{57}$  шт., получаем из (4)  $h \approx 5 \cdot 10^{-6}$  м и  $E(R) = K\alpha_{i1}Ne/R^2 \approx 2,3 \cdot 10^{22}$  В/м. Эквивалентная массовая плотность энергии электрического поля  $\epsilon\epsilon_0 E^2/c^2$  на поверхности заряженной звезды близка к массовой плотности в атомном ядре. Здесь  $c$  – скорость света. Энергия, полученная электроном или протоном, прошедшим такой слой объемного заряда, будет огромна –  $\sim 10^{17}$  эВ. В таком поле в КД-структурах могут проте-



кать любые реакции, в том числе и нейтронизация вещества, и рождение вещества из электрического поля. В таком слое и его периферии, которая на короткий миг может охватывать значительные размеры пульсирующего карлика, могут проходить термоядерные реакции. В этой **новой авторской модели** и заключается суть термоядерного реактора Высикайло, заявленного в [1]. Существенной проблемой является описание распыла энергии электронов на размерах динамического скачка  $\sim 10^5$  м. Однако можно предположить, что перенос электронов и их ускорение к ядру квантовой звезды происходят аналогично, как и в молниях и электрических шнурах [1, 8]. Эти электрические КД-процессы в зачаточном виде мы наблюдаем и на Земле. Энергия электронов в молниях достигает 3 МэВ, а длины молний – КД-структур на Земле достигают до двух километров (а синие струи – от 40 до 90 км), в этих струях энергия электронов может существенно превышать десятки МэВ. И это не электроны, рождённые Космическими лучами. Это электроны, накачанные энергией электрического поля всей положительно заряженной многокилометровой КД-структуры (см. часть 3).

При схождении ЭМИП звезды к центру аттрактора торможение кулоновскими силами (из-за квантово-механического выдавливания электронов из сжимающегося вещества) будет во много раз круче, чем при возбуждении сил центробежных. Это приведет к более резкому скачку скорости схождения в области предельного минимального радиуса звезды, чем в задачах Забабахина и Кеплера (см. рис. 4, кривая 4 или рис. 10 в [16]). После динамического скачка на размерах порядка  $10^5$  м, после кулоновского торможения скорость схождения меняет знак, и начинается резкое кулоновское ускорение разлетающейся массы звезды в обратном (коллапсу) направлении. После прохождения при разлете  $10^5$  м реализуется *инерционный разлет* всей уже нейтральной массы звезды. Огромная кулоновская инфляция в начале разлета ещё положительно заряженной массы, более медленный инерционный разлет уже абсолютно нейтральной массы, потом её остановка из-за сил гравитации и уже вальжанный гравитационный коллапс, то есть возврат к новому *кулоновскому «зеркалу»*, с яркой кратковременной вспышкой в диапазоне гамма-излучения. После расширения вернется не вся масса пульсирующего карлика, часть её будет унесена звездным ветром. Так как часть массы при пульсациях будет сброшена, то энергия схождения-расхождения уменьшится. Длительность вспышки и соответствующий каскад реакций, обусловленных нагревом электронов, во вдруг возникшем электрическом поле имеет иерархию характерных времен на уровне от  $t = h/V_R \sim 2 \cdot 10^{-12}$  с, где  $V_R$  – максимальная скорость схождения поверхности звезды с плотностью белого карлика ( $V_R = (2GM/R)^{1/2} \sim 5 \cdot 10^6$  м/с), до  $t = T = 10^4 / (\rho/\rho_{\odot})^{0.5}$  [с<sup>-1</sup>]  $\sim 2$  мин – период собственных пульсаций массы (белого карлика) [18, 19]. Здесь  $\rho_{\odot}$  – средняя плотность Солнца,  $\rho$  – средняя плотность белого карлика. Постоянные кратковременные вспышки с неба, согласно этой модели, сигнализируют о смене инфляционных событий в КД-структурах, имеющих плотность выше или близкую к плотности белых карликов.

Что же за открытия нас ждут в скачках с НН (**в ударных волнах электрического поля**) на звезде с плотностью, близкой к нейтронным звездам? Зная характерные величины радиусов белых карликов с массой Солнца  $R_W \approx 10^7$  м, в которых гравитационное давление уравнивается (формируемой кристаллической ионной решёткой) давлением вырожденного электронного газа, задаваясь их химическим составом в виде гелия, можно оценить параметры нейтронной звезды из известного отношения  $\lambda_n/\lambda_e = m_n/m_e = 1838$ . Так как число электронов, приходящихся на нуклон в гелии, равно 0,5, то отношение радиусов белого карлика и нейтронной звезды в соответствии со сказанным выше  $R_W/R_N = 0,5 \cdot 1838 \approx 919$ . Откуда радиус нейтронной звезды:  $R_N \approx 10^7$  м / 919  $\approx 10^4$  м. Задавшись плотностью белого карлика  $\rho_W \sim 5 \cdot 10^8$  кг/м<sup>3</sup>, вычислим характерную плотность нейтронной звезды  $\rho_N \approx \rho_W \cdot (R_W/R_N)^3 \sim 3,9 \cdot 10^{17}$  кг/м<sup>3</sup>. Откуда  $\rho_N/\rho_W = (4 \cdot 10^{17} \text{ кг/м}^3) / (5 \cdot 10^8 \text{ кг/м}^3) \approx 10^9$ .

### УДАРНЫЕ ВОЛНЫ ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ПОЛЯ (ДИНАМИЧЕСКИЕ СКАЧКИ С НАРУШЕНИЕМ НЕЙТРАЛЬНОСТИ) В НЕЙТРОННЫХ ЗВЕЗДАХ – НОВЫЙ ТИП ТЕРМОЯДЕРНОГО РЕАКТОРА ВТОРОГО РОДА

Нейтронные звёзды из-за  $\beta$ -распада нейтронов на протоны, электроны и нейтрино на их поверхности не могут существовать без огромных электрических полей, возвращающих электроны в глубины таких звёзд для нейтронизации протонов. Реакции  $\beta$ -распада нейтронов стабилизировать могут, как и в обычных атомных ядрах, только огромные электрические поля на поверхности квантовых звёзд. В астрофизике проблема стабилизации нейтронов на поверхности нейтронных звёзд полностью игнорируется, как и проблема возврата высокоэнергетичных электронов, способных из-за своей кинетической энергии покинуть карлик любого цвета.

Рассчитаем параметры динамического скачка (ударной волны электрического поля) для нейтронной звезды массой  $M \approx 1,5 \cdot M_{\odot}$  – масса Солнца. Согласно (5) параметр НН в динамическом скач-

ке  $\alpha_{i1} = 1,35 \cdot 10^{-12}$ , что соответствует пульсациям звезды с характерным размахом пульсаций в радиус звезды ( $R = 1,5 \cdot 10^4$  м). Для такой степени НН согласно (4) получаем характерный размер слоя с НН:

$$h \sim R \cdot \alpha_{i1} / 3 \approx 7 \cdot 10^{-9} \text{ м.} \quad (6)$$

Максимальное значение параметра  $\alpha_{i1}$  в нейтронной звезде, так же как и в любом другом пульсаре, достигается при минимальном значении радиуса звезды и на очень малое время. Так как  $h_w/h_N = R_w/R_N \approx 919$ , следовательно, торможение коллапса звезды кулоновскими силами в нейтронной звезде будет во много раз (919) резче, чем в белых карликах, и в огромное число раз быстрее, чем при возбуждении сил центробежных. Это приведет к резкому скачку скорости в области предельного минимального радиуса и формированию вертикально резко восходящего кулоновского барьера (рис. 4, прямая 5). Напряженность электрического поля в динамическом скачке нейтронной звезды

$$E(R) = K\alpha_{i1}Ne/R^2 \approx 1,6 \cdot 10^{28} \text{ В/м,} \quad (7)$$

что более чем в  $(919)^2$  раз больше напряженности электрического поля в ударной волне электрического поля (динамическом скачке) пульсара с плотностью, близкой к белому карлику. Электрические поля в короне пульсирующей квантовой звезды со средней плотностью, превышающей плотность белого карлика, могут творить любые «чудеса» у ее поверхности с веществом и сами с собой или вакуумом. Массовая плотность электрической энергии, возникающей на миг на поверхности уплотняющегося ядра,  $\epsilon_0 E^2(R)/c^2 = (K\alpha_{i1}Ne/cR^2)^2$  более чем в  $10^{10}$  раз превосходит массовую плотность в атомном ядре. Это результат синергетического поля зарядов нескомпенсированных протонов. Энергии электронов и протонов в динамическом скачке такой нейтронной звезды могут достигать величины  $1,1 \cdot 10^{20}$  эВ, что в 919 раз больше, чем энергия в динамическом скачке в белом карлике. Такие электроны пронизывают звезду насквозь. В этом случае возможна регистрация трех импульсов излучения, соответствующих генерации динамического скачка (импульса и соответствующего ему после импульса) и радиальному выходу электронов из звезды в кумулятивной струе ещё в процессе коллапса нейтральной звезды, когда всё менее плотное выдавливается в результате квантово-механического выдавливания частиц с большими длинами волн де Бройля.

После кулоновского торможения всей сходящейся массы нейтронной звезды из-за формирования динамического скачка с объемным зарядом электронов с размером порядка  $10^{-8}$  м скорость схождения меняет знак, и начинается резкое кулоновское ускорение уже разлетающейся заряженной массы звезды от ее центра (рис. 4, прямая 5). Далее, после исчезновения скачка с НН с характерным размером  $h \sim 10^{-8}$  м реализуется дальнейший уже инерционный разлет всей массы звезды, тормозящейся силами гравитации. Огромная инфляция вначале, вальжанный возврат к новому гравитационному коллапсу и далее – с ускорением к кулоновскому «зеркалу», с яркой кратковременной вспышкой (с длительностью всех элементов каскада на уровне от  $10^{-16}$  с:  $t = h/V_R$ , где  $V_R$  – максимальная скорость схождения поверхности звезды, до  $t = T = 10^4/(\rho/\rho_\odot)^{0,5}$  [с<sup>-1</sup>]  $\approx 10^{-3}$  с), с огромной температурой электронов, нагретых в огромном синергетическом электрическом поле нескомпенсированных всего на уровне  $\alpha_{i1} \approx 10^{-12}$  протонов. Постоянные, очень кратковременные вспышки (с послеимпульсом, обусловленным проходом ускоренных электронов сквозь звезду), идущие к нам с неба, сигнализируют о смене инфляционных событий в поляризованных КД-структурах Космоса (рис. 4, прямая 5), имеющих плотность, близкую к плотности в ядрах атомов. От нейтронных заряженных звезд (при поступлении на них обычного вещества) следует ожидать не только плазменный, но и заряженный ветер из протонов, как и в случае ветра с заряженных белых карликов. Пульсации нейтронных звезд и формирование динамических скачков объёмного заряда (ударных волн электрического поля, модифицирующих ньютоновское вещество в квантовый или Ферми-Дираковский плазмод [1]) могут объяснить наличие в нашей Галактике Космических лучей с энергией  $\sim 10^{20}$  эВ.

Удивляют очень малая толщина квантово-кулоновского «зеркала» для гидродинамических нейтронных звезд – всего  $10^{-8}$  м в динамическом скачке, сгребавшем электроны к поверхности квантовой звезды, и характерные времена существования такого скачка –  $10^{-16}$  с. Хотя удивляться нечему. Это размеры и времена в атомах и атомных ядрах, то есть нано- и фемтометровые размеры. Еще Резерфорд в своих работах вышел на фемтоструктуры и занимался фундаментом для развития фемто-технологий. Только на базе его работ нам удалось описать гидродинамические скачки с НН в белых карликах и нейтронных звездах и выявить принцип работы пульсирующих термоядерных реакторов Высикайло в квантовых звездах – пульсарах. При этом модель плотных звезд, как супраатома, оказалась близкой к модели атома, доказанной в экспериментах Резерфорда (рис. 5 и 6 в [1]). Таким образом, нами доказано, что **пульсирующая поверхность нейтронной звезды** формирует скачок с НН

(ударную волну электрического поля), отделяющий обычное вещество, в котором число нейтронов и протонов в ядрах атомов практически одинаково, от нейтронного вещества звезды, где нейтронов подавляющее количество (рис. 3, 4 и в [1] рис. 6).

#### ПРЕДЕЛЬНЫЕ ЭНЕРГИИ КОСМИЧЕСКИХ ЛУЧЕЙ ИЗ КВАНТОВЫХ ЗВЕЗД С УДАРНЫМИ ВОЛНАМИ ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ПОЛЯ. ЗАРЯЖЕННЫЕ СТРУИ ИЗ КВАНТОВЫХ ЗВЁЗД

Считается, что при формировании черных дыр (ЧД) вещество из них не может проникать в Космос. Горизонт событий невращающейся (шварцшильдовской) ЧД находится на так называемом гравитационном радиусе [18]:  $R_g = 2GM/c^2 \approx 3 \text{ (км)} (M/M_\odot)$ . Соотношения (6) и (7) были получены для нейтронной звезды с массой  $1,5 \cdot M_\odot$  – Солнечных масс. А масса квантовых звезд, способных испускать заряженные частицы в Космос, ограничивается 3-4 массами Солнца. И если уже для этих масс провести корректировку соотношений (6) и (7), то получим максимально возможные энергии космических лучей из квантовых звезд в области  $(2 \div 3) \cdot 10^{20}$  эВ. (Учет кулоновского разрыхления приводит к изменению и этих значений во много раз.)



Рис. 5. Центральная область галактики М 87 с активным ядром. Размер джета ~ 1,5 кпк. Телескоп «Хаббл» (NASA). Визуализирована стратификация джета

Электроны – наиболее легкий газ, и при увеличении температуры они первыми диссипируют в пространство из ньютоновских звезд и туманностей. В случае плотных квантовых звезд холодные электроны (с малой кинетической энергией), как квантовые сущности, выдавливаются из квантовых структур в открытый Космос (они являются объёмными и на них приходится огромный относительный объём) [1]. Поэтому эффективные размеры молекул, атомов и ионов характеризуются длиной волны де Бройля внешнего электрона и существенно уменьшаются по мере ионизации этих объектов. Высокоэнергетичные электроны из квантовых звёзд не отпускают: 1) электрическое поле, формируемое положительным объёмным зарядом структур, и 2) электронная оболочка, обжимающая нуклоны в квантовых структурах с вырожденным электронным газом или с вырожденной электронной жидкостью. Это происходит совершенно аналогично, как происходит обжатие двух протонов в положительно заряженном ионе молекулы водорода (рис. 5,а [1]). Для прекращения выжимания электронов из ньютоновских структур хватает ничтожно малого заряда. Но *ошибка считать, что НН в плазменных структурах Космоса ни на что не влияет.* Асимптотические парадоксы, связанные с НН, мы обсудили в [1] и обсуждаем в этой работе. Для заряженных структур в газоразрядной плазме объёмный заряд формирует профиль электрического поля, еще больше разогревающий электроны оболочки заряженной структуры по сравнению с ионами или нуклонами [1]. В итоге формируются самофокусирующиеся радиальными электрическими полями дуги, молнии и другие неравновесные кумулятивно-диссипативные структуры [1] с поперечными размерами, существенно меньшими, чем размеры продольные. Так, в молнии – положительно заряженной КД-структуре параметр кинжалности

$\zeta = D/L \sim 10^{-4}$  или  $10^{-4}$  (здесь  $D$  – диаметр молнии  $\sim 0,1$  м,  $L$  – длина молнии  $\sim 1$  км). Отмечу, что параметр кинжалности в нейтральных потоках не превышает обычно 0,1 и только в *заряженных* самофокусирующихся структурах  $\zeta$  во много раз меньше. В структуре, приведенной на рис. 5, величина  $\zeta \sim 10^{-2}$  (для видимых областей). Этот факт указывает на то, что по параметру кинжалности, возможно, мы имеем дело в галактике М 87 с огромной (1,5 кпк) кулоновской положительно заряженной КД-структурой – струёй, аналогичной молнии или КД-структурам на рис. 1–4 [1] ( $\zeta \sim 10^{-3}$  у молнии). Самокумуляция положительно заряженной КД-структуры фокусирующимися электронами описана в [1] (рис. 5,а [1]). Отличие заряженных КД-структур от гравитационных структур – в существенно более мощной самофокусировке цилиндрических заряженных потоков [1]. Визуально на рис. 5 наблюдается стратификация струи из области галактики М 87, как в случае чёточной молнии (рис. 1 в [1]). По-видимому, в заряженных структурах Космоса, как и в мезомире (рис. 1 в [1]), могут формироваться точки кумуляции-либрации Высикайло-Эйлера [1], если струя положительно заряжена (или точки либрации Лагранжа, если струя все же нейтральна).

Астрономы вычислили массу черной дыры в центре галактики М 87. Масса монстра оказалась равной 6,6 миллиарда масс Солнца. Чем массивнее черная дыра, тем большее поле тяготения она создает и с тем большей скоростью заставляет обращаться вокруг себя звезды. Используя 8-метровый телескоп обсерватории Gemini на Гавайях, группа американских астрономов измерила скорости звезд в центральной части галактики М 87, где находится один из наиболее вероятных кандидатов в черные дыры. В среднем скорости оказались равными 500 км/с, что более чем в два раза превышает скорости звезд в центре Млечного Пути. Вычисленная масса черной дыры поразительна. В сравнении с ней черная дыра в центре нашей Галактики выглядит совершенно невинно – она всего лишь в 4 миллиона раз превышает массу Солнца. Горизонт событий черной дыры составляет 20 миллиардов километров, что в 4 раза больше орбиты Нептуна и в 3 раза превышает орбиту Плутона. Вывод: подобная дыра способна поглотить нашу Солнечную систему целиком. Подобные события, вероятно, не раз происходили в истории этого монстра. Галактика М 87 находится относительно недалеко от нас – на расстоянии 50 миллионов световых лет, в созвездии Девы. Это одна из крупнейших галактик во Вселенной. Ее масса оценивается в 2–3 триллиона масс Солнца. М 87 имеет и другое название – Дева А. Она давно известна как мощный источник гамма- и радиоизлучения. Еще в 1918 г. астрономы открыли светящиеся струи газа, бьющие с околосветовой скоростью из центра галактики на тысячи световых лет. Ответственность за столь бурные процессы ложится на чрезвычайно компактный объект в центре М 87, который скорее всего является черной дырой. На сегодняшний день черная дыра в галактике М 87 – самая большая из тех, масса которых измерена достаточно точно. Но является ли она наиболее массивной? Конечно, нет. Астрофизики собираются продолжить измерения черных дыр, и на очереди – объект, масса которого оценивается сейчас в 18 миллиардов солнечных масс. Находится он несравненно дальше, в центре галактики, отстоящей от нас на 3,5 миллиарда световых лет.

Функциональность положительно заряженной струи – хобота из ЧД М 87 может состоять в том, чтобы разогнать фокусируемые в струю электроны (в этом линейном для электронов ускорителе, см. рис. 5) до энергий, достаточных для проникновения электронов во внутренности ЧД, и последующей компенсации объёмного заряда ЧД, и выброса через этот хобот части протонов ЧД за пределы горизонта событий невращающейся (шварцшильдовской) ЧД. Объяснить в деталях весь этот парадокс в рамках нейтральных моделей ЧД, как считает автор, абсолютно невозможно!

При выбрасывании членов со старшей производной часто возникают очередные парадоксы: это происходит и с процессами с вязкостью, и с процессами с нарушением нейтральности, и с инерционностью. Астрофизики предпочитают заниматься темными силами, материей и энергией, а не асимптотическими парадоксами, обусловленными нарушением нейтральности космической среды.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Итак, в природе существуют не только диффузионные диссипативные структуры Тьюринга-Колмогорова-Пригожина [2–4], но и конвективные кумулятивно-диссипативные структуры Высикайло (КДС) с ограниченной кумуляцией энергомассовоимпульсных потоков [1, 8–10, 17, 19–21, 24]. Дуализм процессов кумуляции и диссипации исследователи часто игнорируют. Одни видят только диссипацию (разбегание, Большой Взрыв, диффузионная синергетика Тьюринга-Пригожина-Колмогорова), другие – только кумуляцию и не замечают диссипацию (Безант, Рэлей, Лаврентьев, Покровский, Нигматулин и др.). Впервые обратил внимание на причины разрушения неограниченной кумуляции, при усилении новых степеней свободы (НСС), или генерацию центробежных «зеркал», по-видимому, Е.И. Забабахин [11]. Понимание, что процесс неограниченной кумуляции *всегда дуален*, то приходит к общественности, то покидает ее. Так, глубокое понимание дуальных процессов в пульсирующих (не-

гидростатических) КДС изложено уже в Библии, в тезисе о времени собирания и времени разбрасывания камней. Однако *общее понимание сути* негидростатических КДС (в частности, пульсаров) пока ускользает даже от ведущих астрофизиков, отлично знающих законы в задаче Кеплера, но не признающих факта формирования *кулоновских «зеркал»* при коллапсе массы в квантовые звёзды.

Анализ движения тел (точечных и вращающегося сходящегося жидкого кольца [11]) в центральном силовом поле позволяет автору сделать вывод, что в природе *существуют: гидростатические и пульсирующие КД-структуры*. В гидростатических структурах силы, действующие на тело, всегда уравновешены друг другом, и их интерференция приводит к покою, равномерному и прямолинейному движению тела или равномерному вращению тела строго по окружности. Второй тип – это структуры с избыточной энергией (или массой, которая выступает как эквивалент энергии). В них баланс существенно определяется не только силами, действующими на тело, но и массой тела и его ускорением. В этих негидростатических структурах внешние силы не могут быть уравновешены друг другом и интерферируют (только втроём) с инерционным членом  $am$ , где  $a$  – ускорение тела,  $m$  – его масса. Казалось бы, это вещи очевидные, но именно по причине непонимания, почему существуют пульсары со средней плотностью, во много раз большей, чем плотность белых карликов, возникли представления о нейтронных звездах только с «фонариками» – узкими лучами [18]. Возможно, что часть пульсаров обусловлена магнитными ловушками или «зеркалами», формирующими эти фонарики – лучи, но и радиальная пульсация массы плотных квантовых звезд (при генерации кулоновских «зеркал») обязательно должна проявляться и в Космосе! Этот процесс при коллапсе обычных ньютоновских звёзд соответствует динамическому формированию кулоновских кристаллических ионных супрарешёток с окружающим их ферми-газом. Гидростатические кулоновские решётки с ферми-газом электронов реализуются в обычных металлах, а значит, и в гидростатических белых карликах и гидростатических нейтронных звёздах. Только предложенная автором модель объясняет стабильность нейтронных звёзд по отношению к  $\beta$ -распаду нейтронов на поверхности нейтронных звёзд и стабильности белых карликов по отношению к выносу высокоэнергетичных электронов с кинетической энергией  $\approx 1$  МэВ с поверхности любых карликов, а не формальные заклинания, что вырожденный электронный газ препятствует дальнейшему сжатию абсолютно нейтральной звезды. Что-то должно удерживать этот газ с огромной кинетической энергией значительно большей, чем потенциальная энергия электрона на бесконечности от квантовой звезды. Во всех этих случаях на поверхности заряженной КД-структуры формируется стоячая ударная волна электрического поля (рис. 2 и 5 [1]), не отпускающая из звезды вырожденный электронный газ со средней кинетической энергией, много большей, чем потенциальная гравитационная энергия электронов. Следует отметить, что именно заряженность чёрной дыры позволяет вырваться из её объятий пучку протонов при разрушении атомных ядер ньютоновских звёзд, нейтроны которых поглощаются чёрной дырой. Вот и объяснение струи протонов – джета, приведенного на рис. 5. С другой стороны, в этот положительно заряженный «хобот» фокусируются электроны, разгоняются в линейном ускорителе до световых скоростей, проникают в глубины ЧД и тем спасают её, положительно заряженную, от кулоновского взрыва с ярким всплеском или катастрофической вспышкой, которая может уничтожить всё живое на Земле. В квантовых звёздах, как и в атомных ядрах, ударными волнами электрического поля сфокусирована огромная кинетическая энергия электронов, а в чёрных дырах эта энергия может быть в миллиарды раз больше.

Классификация возможных КД-процессов и выявление их каскадов являются важнейшей темой в понимании динамики сложных КД-систем и всего мироздания. Исследование аналогов в физике КД-структур позволяет не только обобщать, но и верифицировать модели, знания и даже парадигмы в широкой области естественных наук. Модель атома Резерфорда, как и модель Эйлера о формировании точек либрации-кумуляции между аттракторами, несомненно, являются гениальными открытиями, способствующими мощному продвижению человечества к познанию миров – от фемто-размеров до размеров галактик и их скоплений.

Астрофизики всегда считали, что их наука неотделима от физики, так что резкой границы между ними не существует. Однако в ядерной физике уже давно установлено явление кумуляции объемного заряда в атомном ядре (при этом капельная модель атомного ядра полностью соответствует модели формирования кристаллической решётки, например в металлах). Об этом нам известно из экспериментов Резерфорда. А вот астрофизики о явлениях кумуляции заряда, электрического поля в квантовых звездах и формировании различных (по ядерному составу) супракристаллических решёток под контролем сил гравитации нам не сообщают, как и о формировании ударных волн электрического поля (скачков с объемным зарядом), которые возникают при интерференции сил гравитации, инерции и кулоновских сил. Хотя косвенные признаки кумуляции объемного заряда имеются, и давно – это генерация магнитных полей у вращающихся КД-структур Космоса, различные типы «за-

гадочных» ветров (с Солнца и других звёзд), реальные причины которых до сих пор неизвестны, Космические лучи, состоящие из заряженных положительным зарядом атомных ядер, с огромной энергией до  $\sim 10^{20}$  эВ и ускоренное разбегание галактик (которые, возможно, заряжены положительным зарядом). Отмечена концентрация звёзд в рукавах спиральных галактик.

Вращение, выявляющее кумуляцию и диссипацию и структурно способствующее при кумуляции переливанию энергии из всех степеней свободы во вращение и пульсации, не является единственным верным признаком кумуляции и структурной спиральной турбулентности с иерархичными каскадами структур с энергомассовоимпульсными потоками и селекцией частиц по их энергии и плотности. К такому же признаку кумуляции относится *нарушение нейтральности*. Мы показали, что, так же как и в случае вращения, возможно при определенных условиях формирование скачков объемного заряда (ударных волн электрического поля, открытых Резерфордом в атомных ядрах, Ганном в полупроводниках и Высикайло в газоразрядной плазме, см. подробнее [1]) и перетекание всех типов энергии в энергию электрическую (электрического поля). При этом нарушение нейтральности очень мало, но его роль в организации структуры огромна. Именно слабое нарушение нейтральности на уровне  $10^{-36}$  прекращает гравитационную кумуляцию протонов в звёзды (и даже в чёрные дыры) и приводит к генерации протонного или ионного ветров со звёзд и даже с чёрных дыр (рис. 5). Уже нарушение нейтральности на уровне  $10^{-18}$  приводит к подавлению сил гравитации, формированию в квантовых звёздах огромных ионных решёток, обжимаемых как в металле слоем вырожденных электронов (рис. 3) и возможному разбеганию галактик, а на уровне  $10^{-12}$  – к формированию Космических лучей с энергией до  $10^{20}$  эВ и более и т.д.

Одновременное возбуждение в сложных иерархичных динамических системах вращения, пульсаций, селекции по энергии, плотности и нарушения нейтральности приводит к генерации третьей степени свободы – магнитного поля. Поэтому нет необходимости выдумывать «загадочное» магнитное динамо, следует привлекать интерференцию вращения и нарушения нейтральности. Автор утверждает, что наличие магнитного поля является косвенным, убедительным признаком нарушения нейтральности и вращения, а следовательно, кумуляции. Эти новые степени свободы и общность их архитектуры кумуляции, структурной турбулентности и генерации «зеркал», отражающих энергомассовоимпульсные сходящиеся потоки в сложных динамических системах, возможно, будут рассмотрены в следующих работах, вытекающих из этой статьи.

Опираясь на экспериментальные и теоретические исследования, автор опровергает общее заключение, сделанное Е.И. Забабахиним [11]: *«несмотря на неустойчивость кумуляции в сплошных средах, она остается очень полезной идеализацией, допускающей точные решения и указывающей, как к ней приближаться практически, не рассчитывая, однако, на самофокусировку»*. Именно на самофокусировке вещества, энергии и внешней силы и отражении сходящихся потоков от тех или иных «зеркал», возникающих при генерации новых степеней свободы, как доказывается в этой статье, и основывается формирование открытых и исследованных автором кумулятивно-диссипативных **конвективных** структур с ограниченной [1, 8, 17, 19, 20] и даже неограниченной [21] кумуляцией  $\psi$ -функции электронов, захваченных различными резонаторами для волн де Бройля электронов. При этом кумуляция в наном мире, мезом мире и макром мире Космоса происходит совершенно аналогично и осуществляется самыми мощными кулоновскими силами. В [1, 8, 17, 19–21] исследованы три различных типа кумуляции кулоновскими силами. Первый тип – это обычное прямое притяжение разноимённых зарядов, открытое ещё Кулоном. При этом из-за квантовой сущности частиц в плотных звёздах этот тип приводит к квантово-механическому вытеснению электронов на периферию квантовой структуры и генерации второго типа кумуляции – генерации поверхностного натяжения или кулоновскому обжатию положительно заряженных квантовых КД-структур высокоэнергетичными обобществлёнными или вырожденными электронами (рис. 3 и рис. 1–5 в [1]). При этом вырожденный электронный Ферми-газ или Ферми-жидкость не останавливают коллапс вещества, как ошибочно считается астрофизиками [18], а, наоборот, сжимают своим поверхностным натяжением внутренности любого поляризованного плазмоида (рис. 3). При поляризационном обжатии внутренности плазмоида структурируются, формируется в них ионный кристалл и уже внешние электронные оболочки ионов или ионная решётка сдерживают дальнейшее сжатие поляризованного вещества. При этом внешнее давление вырожденного Ферми-газа устанавливается равным давлением, которое сдерживает ионная решётка или внешние электронные оболочки, а длины волн де Бройля вырожденных электронов в среднем совпадают со средними длинами волн де Бройля ионов или нуклонов, формирующих ионную решётку (подробнее это будет рассмотрено в 4 части данной работы). Третий тип кумуляции электронов происходит из-за формирования точек кумуляции-либрации Высикайло-Эйлера [1, 20] между двумя положительно заряженными структурами, что обусловлено дальнедействием кулонов-

ских потенциалов, выступающих мягкими стенками, которые фокусируют потоки электронов между заряженными плазмоидами именно в этой точке (рис. 1–3 [1]). Система точек либрации Высикайло-Эйлера между заряженными плазмоидами может формировать плазменное КД-русло (рис. 1 и 4 [1] или рис. 5). Как следует из экспериментов, архитектура кумуляции практически аналогична для любых характерных размеров (рис. 1–4 [1] и рис. 5).

Из-за кумуляции происходит возбуждение в КД-структурах новых степеней свободы (НСС-вращение, ионизация, возбуждение электронных степеней свободы, нарушение нейтральности и др.). Способностью кумулировать энергию и возбуждать НСС кумулятивно-диссипативные структуры Высикайло существенно отличаются от *диффузионных* структур, открытых Тьюрингом [2]. Это особенно проявляется в плотных звездах (рис. 5) и катодных пятнах [8], в которых формируются кумулятивные струи положительных ионов. Эти струи в катодных пятнах пробивают и разрушают металлические катоды [8]. Здесь модели Тьюринга, опирающиеся только на диффузионные процессы, неуместны. Структуры Тьюринга в принципе не способны на такие явления, так как диссипируют энергию. Процессы кумуляции внешней силы не рассматривались в работах Рэля, Гудерлея, Ландау, Покровского, М.А. Лаврентьева и Станюковича, ими рассматривалась кумуляция энергии, импульса или массы как динамический (инерционный) процесс без внешней силы. Статическая кумуляция внешней силы впервые нарисована японцем Каваи Наото в 1971 г. Этот рисунок концентрического пресса, а следовательно, и статическая кумуляция внешней силы были описаны Забабахиным в 1974 г. (подробнее см. [11]). О разрушении неограниченной кумуляции из-за усиления НСС (при кумуляции происходит усиление отражающих сходящиеся энергомассовоимпульсные потоки «зеркал») указывалось в [11] на примере инерционных или центробежных «зеркал». (Центробежные зеркала работают в 2D-пространстве, а кулоновские зеркала – как показано нами в 3D-геометрии [1, 8, 17, 19–21].) Открытие кумулятивно-диссипативных структур Высикайло с ограниченной кумуляцией энергомассовоимпульсных потоков в работах перечисленных авторов не прослеживалось, как и в фундаментальной работе Зельдовича и Райзера [22] (см. гл. 12, посвященную некоторым автомодельным процессам в газовой динамике). В монографии [23] Г.И. Баренблатт рассматривает задачи о сильном взрыве (задача Дж. И. Тейлора и Дж. фон Неймана) и о сильном схлопывании (задача К.Г. Гудерлея) как зеркальные проблемы, но и в этой монографии кумуляция рассматривается как самостоятельная задача, отдельная от диссипации. В [23] не исследовался синтез (интерференция) кумулятивных и диссипативных процессов в единой КД-структуре. Синтез кумулятивных и диссипативных процессов с формированием обобщенных точек, линий и поверхностей либрации (кумуляции) Высикайло-Эйлера рассмотрен только в работах [1, 8, 17, 19–21, 24], посвященных архитектуре кумуляции в диссипативных структурах. В монографии [24] проведено обобщение задачи Кеплера о движении тел в центральном attractive силовом поле [16], задачи Забабахина о вращающейся сходящейся оболочке [11] и задачи О. Лаврентьева-Арцимовича, в частности задачи о магнитных зеркалах – пробкотронах [25]. Первоисточником для таких обобщений, несомненно, является работа Лагранжа (1772 г.). В ней он показал, что в области треугольных точек либрации может происходить фокусировка (кумуляция) массы, ранее распределенной в виде сплошной среды в области двух аттракторов, вращающихся вокруг общего центра масс. Кумуляция небесной среды осуществляется силовыми потенциалами. Так, в области Юпитера теоретически было предсказано в 1772 г. семейство астероидов – Троянцы. Открытие Троянцев в окрестностях треугольных точек либрации системы Солнце-Юпитер состоялось только в 1906 г. Это явление, открытое Лагранжем, можно считать первым примером открытия «само»кумуляции энергомассовоимпульсных потоков в КД-структуры в сплошной небесной среде, определяемой нелинейной самоорганизацией внешних силовых и инерционных полей от нескольких гравитационных аттракторов во вращающейся системе. Автор утверждает, что аналогичная кумуляция массы, импульса и энергии, но уже электрическими полями осуществляется всюду заряженными структурами. Автор считает, что аналогичная кумуляция электрическими потенциалами массы, импульса и энергии осуществляется всюду в заряженные или поляризованные структуры. В этом состоит и разгадка обычного поверхностного натяжения, наблюдаемого в обычных жидкостях (эта тема выходит за рамки данной работы).

*Кумуляция, как и диссипация (энергии, массы, импульса, заряда, напряженности электрического поля и т.д.), является общим свойством любых сплошных сред, обуславливающим формирование в диссипативных средах неоднородных кумулятивно-диссипативных структур.* Абсолютная нейтральность плазмы – это миф, ограничивающий описание огромного количества «загадочных» явлений микро-, мезо- и макромиров. Автор доказывает в своих работах, что именно *самоорганизующиеся* синергетические электрические поля нескомпенсированного заряда огромного числа более инерционных, чем электроны, ионов и определяют кумулятивные явления в плазме в лабораториях (в катодных

пятнах, фарадеевых темных пространствах, стратах, дугах, электрических шнурах [1, 8]), в атмосфере (в молниях, синих струях, гигантских струях), в ионосфере (в спрайтах, эльфах) и в Космосе (в квантовых звездах и, по-видимому, в галактиках)).

Так как длина волны де Бройля электрона во много раз больше длины волны де Бройля нуклона или атомного ядра при их равных температурах, то при конденсации вещества в квантовые структуры (в которых происходит вырождение обобществленного электронного газа) обязательно должны происходить нарушение нейтральности, формирование ионной решётки с практически нулевой кинетической энергией нуклонов и генерация огромных периферийных электрических полей, греющих электроны до огромных кинетических энергий, соответствующих кинетической энергии Ферми-газа. Часть внешних для ионной решётки высокоэнергетичных электронов фокусируют плазмой кулоновским обжатием и тем самым выступают динамическим поверхностным натяжением. Электрические поля являются эффективными катализаторами термоядерных реакций, приводящих к нейтронизации сжимаемого гравитацией вещества на их поверхности, обжатой ударной волной электрического поля.

Изучать и моделировать кумулятивные явления и самоорганизацию электрических синергетических полей в плазме (в плазмоидах) и других сплошных средах следует на базе фундаментальных работ Эйлера, Лагранжа, Ломоносова, Тейлора, Покровского, Лаврентьева, Забабахина, Зельдовича, теоремы Гаусса, а не только Тьюринга или Пригожина. Не следует заниматься «лженаукой» и на явно конвективные кумулятивные явления с обратными связями искусственно натягивать диффузионные модели Тьюринга-Пригожина. Еще раз подчеркну, что кумулятивные явления обусловлены свойствами самой среды и свойством синергетических (совместных для огромного числа ионов) полей модифицировать нейтральную среду в среду с распределённым объёмным зарядом. Смена важности процессов кумуляции и диссипации происходит не в самом центре аттрактора, а в области короны того или иного параметра, определяющего скачок или потенциальный барьер – «зеркало». Необходимо скрупулезно и осторожно продвигаться в понимании каскадных процессов кумуляции (фокусировки, схлопывания, коллапса, аккреции и т.д.) и всегда сопровождающих их процессов диссипации энергомассовоимпульсных потоков в сложных иерархичных порождаемых КД-структурами силовых полях, в том числе и *силовых полях инерции массы*. Автором [24] впервые доказано, что вращение при кумуляции энергомассовоимпульсных потоков постепенно забирает в себя не только энергию радиального схождения потоков, что установлено в [11], но и любую энергию фокусирующей системы, в том числе: энергию конденсации водяного пара, выделяющуюся в тепло химическую энергию, потенциальные энергии полей, кумулирующих вращающиеся потоки (перепады давления, температур, термоядерную энергию, выделившуюся в тепло и др.), и даже потенциальную энергию падающих потоков во внешнем для аттрактора силовом поле, ортогональном плоскости вращения [24]. Самосогласование энергомассовоимпульсных потоков, постоянно поступающих в зону аттрактора, и потоков, уже покидающих эту зону из-за отражения от инерционных «зеркал», однозначно подразумевает формирование стратифицированных (при наличии вращения – *спиральных*) вращающихся структур. В этих структурах циклонические – фокусирующиеся – потоки согласуют свое движение с антициклоническими конвективными потоками – уже выбрасываемыми инерционными силами из зоны аттрактора [24]. Так формируются и развиваются обобщенные «квазикуперовские» КД-структуры мезо- и макромира. Согласование сходящихся и покидающих зону аттрактора потоков, в области глаза аттрактора приводит к формированию пульсирующих спиральных структур – скачков параметров динамического порядка. Такие структуры можно наблюдать всюду: от фемто- до макромира. Автор эти структуры относит к 3-D-структурной кумулятивно-диссипативной турбулентности. Это обычные циклоны, спиральные галактики, водовороты со спиральными рукавами и другие конвективно-волновые структуры [24].

В данной работе на базе интерференции кумулятивных процессов, обусловленных гравитацией, и диссипативных процессов, определяемых квантовыми свойствами частиц с полужелым спином и кулоновскими силами, в новом качестве подтверждена идея Эйнштейна об эквивалентности массы и энергии, проявляющейся в аналогичной функциональности в процессах пульсаций «излишней» энергии в обобщенной задаче Кеплера и «излишней» массы в задаче Высикайло-Чандрасекара о квантовых (то заряжающихся при коллапсе, то нейтрализующихся при расширении) звездах (гидродинамических заряженных карликах – пульсарах). В итоге предложена схема нового термоядерного реактора Высикайло, функционирующего на синергетических (совместных) электрических полях, возникающих на короткий миг в пульсарах – негидростатических квантовых звездах. В статье отмечены три косвенных признака кумуляции: 1) вращение; 2) нарушение нейтральности; 3) генерация магнитного поля, возникающего при вращении и нарушении нейтральности. Подробно в [24] и данной работе исследованы два из них: вращение и нарушение нейтральности.



Следует сделать вывод, что окружающий нас мир во многом един, самосогласован и правят в нем не только локальные процессы рождения и гибели (с 0D-геометрией), а также дальнедействующие синергетические электромагнитные и гравитационные поля и сложноинтерферирующие в пространстве и времени нелокальные дуальные 2D- или 3D-процессы кумуляции и диссипации, приводящие к радиальным пульсациям энергий и массы в гидродинамических кумулятивно-диссипативных, то нейтральных, то поляризующихся структурах или заряженных КД-структурах.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Vysikaylo Ph.I. Detailed Elaboration and General Model of the Electron Treatment of Surfaces of Charged Plasmoids (from Atomic Nuclei to White Dwarves, Neutron Stars, and Galactic Cores): Self\_Condensation (Self\_Constriction) and Classification of Charged Plasma Structures–Plasmoids. Part I. General Analysis of the Convective Cumulative–Dissipative Processes Caused by the Violation of Neutrality: Metastable Charged Plasmoids and Plasma Lenses. *Surface Engineering and Applied Electrochemistry*. 2012, **48**(1), 11–21.
2. Turing A.M. The Chemical Basis of the Morphogenesis. *Proc. Roy. Soc. B*. 1952, **273**, 37–71.
3. Пригожин И., Стенгерс И. *Время, хаос, квант. К решению парадокса времени*. М.: Едиториал УРСС, 2003. 240 с.
4. Колмогоров А.Н., Петровский И.Г., Пискунов Н.С. Исследование уравнения диффузии, соединенной с возрастанием количества вещества, и его применение к одной биологической проблеме. *Бюл. МГУ. Математика и механика*, 1937, **1**(6), 1–26.
5. Велихов Е.П., Дыхне А.М. Волна неравновесной ионизации в газе. *Труды VII Междунар. симпозиума по ионизационным явлениям в газах*. Белград, 1965. С. 11.
6. Schottky W. Diffusions Theorie der positiv Säule. *Phys. Zeit.* 1924, **25**, 635–640.
7. Высикайло Ф.И., Кузьмин М.И., Чекалин Б.В. Решение уравнений Громека–Ламба по теории возмущений. *Математическое моделирование*. 2006, **18**(12), 52–66.
8. Vysikaylo Ph. I. Electric Field Cumulation in Dissipative Structures of Gas-discharge Plasmas. *J. of Experimental and Theoretical Physics*. 2004, **98**(5), 936–944.
9. Высикайло Ф.И. Скачки параметров неоднородной столкновительной плазмы с током, обусловленные нарушением нейтральности. *Физика плазмы*. 1985, **11**(10), 1256–1261.
10. Бабичев В.Н., Высикайло Ф.И., Письменный В.Д. и др. Экспериментальное исследование амбиполярного дрейфа плазмы, возмущенной пучком быстрых электронов. *Докл. АН СССР. Физика*. 1987, **297**(4), 833–836.
11. Забабахин Е.И., Забабахин И.Е. *Явления неограниченной кумуляции*. М.: Наука, 1988. 171 с.
12. Борн М. *Атомная физика*. М.: Мир, 1965. 483 с.
13. Чернин А.Д. *Звезды и физика*. М.: Наука. Главная редакция физико-математической литературы, 1984. 160 с.
14. Чернин А.Д. Темная энергия и всемирное антитяготение. *УФН*. 2008, **178**, 267–300.
15. Лукаш В.Н., Рубаков В.А. Темная энергия: мифы и реальность. *УФН*. 2008, **178**, 301–308.
16. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. *Теоретическая физика: Учеб. пособие в 10-ти т. Т.1. Механика*. 5-е изд. М.: ФИЗМАТЛИТ, 2007. 224 с.
17. Высикайло Ф.И. Неустойчивость фокусирующейся массы. *Сборник трудов Международной конференции МСС-09 «Трансформация волн, когерентные структуры и турбулентность»*, 23–25 ноября 2009 г. М.: ЛЕНАРД, 2009. 512 (с. 387, 288, 432).
18. Засов А.В., Постнов К.А. *Общая астрофизика*. Фрязино, 2006. 496 с.
19. Высикайло Ф.И. Самоорганизующиеся скачки с объемным зарядом в фемто-, нано-, мезо- и макроструктурах. *Физическая электроника. Материалы V Всероссийской конференции ФЭ-2008 (26–30 октября 2008 г.)*. Махачкала: ИПЦ ДГУ, 2008. 414 с. (с. 14–18).
20. Vysikaylo Ph.I. The Analytic Calculation of Ionization-drift Waves (3D-Strata) of Nanosecond Discharges: The Determination of the Cathode Drop in Nanosecond Discharges According to the Number of Visualized Plasma Structures. *Surface Engineering and Applied Electrochemistry*. 2011, **47**(2), 139–144.
21. Vysikaylo Ph.I. Cumulation of de Broglie Waves of Electrons, Endoions and Endoelectrons of Fullerenes, and Resonances in the Properties of Nanocomposite Materials with Spatial Charge Layers. *Surface Engineering and Applied Electrochemistry*. 2010, **46**(6), 547–557.
22. Зельдович Я.Б., Райзер Ю.П. *Физика ударных волн и высокотемпературных гидродинамических явлений*. М.: Наука, 1966. 688 с.
23. Баренблатт Г.И. *Автомодельные явления – анализ размерностей и скейлинг*. Пер. с англ.: Учебное

пособие. Долгопрудный, *Издательский дом «Интеллект»*, 2009. 216 с.

24. Высикайло Ф.И. *Архитектура кумуляции в диссипативных структурах*. М.: МФТИ–ФГУ ТИСНУМ, НОЦ «Физ. и хим. наноструктур», 2009. 192 с.

25. Арцимович Л.А. *Элементарная физика плазмы*. М.: Атомиздат. 1966. 200 с.

*Поступила 16.01.12*

### **Summary**

The Einstein's idea about mass-energy equivalence is confirmed in his new capacity. The equivalence is a similar functionality, in the process of pulsations (focus and rebound), the "excess" energy in the generalized 2D-Kepler's problem and the "excess" mass in the Vysikaylo – Chandrasekhar's 3D-problem about the accumulation and the dissipation of de Broglie waves in quantum stars (the pulsating accretion of the quantum stars) with a mass greater than the Chandrasekhar mass (~ 1.46 Solar mass). The author proposed a new mechanism (type) fusion reactor at the surface of charged quantum stars and dense cores of normal stars and planets. Acceleration of electrons to MeV energies (in the synergetic electric fields of uncompensated charged particles in the nuclei of giant plasmoids – quantum stars) and their transmutation with protons into neutrons is the basis of the such mechanism. Problems: dynamic stabilization of neutrons with respect to the  $\beta$ -decay of neutrons on the surface of neutron stars and retention (capture) high-energy electrons in any cumulative dissipative structures with condensed a Fermi gas or a Fermi liquid are solved.

---

# ОЦЕНКА ТОЧНОСТИ ФОРМООБРАЗОВАНИЯ ПРИ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКЕ МЕТАЛЛОВ

Н.Г. Демьянцева\*, С.М. Кузьмин\*\*, А.В. Балмасов\*\*\*

*\*Ивановский государственный энергетический университет,  
ул. Рабфаковская, 34, г. Иваново, 153003, Россия, [demyantseva@bk.ru](mailto:demyantseva@bk.ru)*

*\*\*Учреждение Российской академии наук, Институт химии растворов РАН,  
ул. Академическая, 1, г. Иваново, 153045, Россия, [smk@isc-ras.ru](mailto:smk@isc-ras.ru)*

*\*\*\*Ивановский государственный химико-технологический университет,  
пр. Ф. Энгельса, 7, г. Иваново, 153000, Россия, [balmasov@isuct.ru](mailto:balmasov@isuct.ru)*

Изучено влияние частоты следования импульсов на профиль, образующийся в результате импульсной электрохимической размерной обработки никелевой фольги неизолированным цилиндрическим электродом-инструментом. Введены геометрические критерии для характеристики точности формообразования. Показано, что независимо от метода расчета критерия наблюдается существенное влияние частоты следования импульсов на формообразование. При этом варьирование частоты позволяет найти экстремум критерия, соответствующий наилучшему копированию электрода-инструмента. Установлено, что изменение частоты следования импульсов в первую очередь влияет на область формирования наружного угла обрабатываемого профиля.

УДК 544.653.22

Метод электрохимической размерной обработки (ЭХРО) основан на локальном высокоскоростном анодном растворении металлов [1–5]. При проведении процесса ЭХРО металлов и сплавов решаются следующие задачи: обеспечение высоких скоростей анодного растворения, качества обработанной поверхности и точности формообразования как по форме, так и по размеру. Высокие скорости анодного растворения большинства металлов и сплавов, а также качество образующейся при этом поверхности реализуются путем подбора соответствующих растворов электролитов и режимов электрохимической обработки [6]. В то же время достижение удовлетворительной точности электрохимического формообразования является более трудной задачей. Сложность ее решения связана с тем, что для одновременного обеспечения, например, производительности и точности необходимо соблюдение взаимоисключающих условий. В частности, если для обеспечения высокой скорости ЭХРО применяют электролиты с достаточной электропроводностью и активирующей способностью, то для достижения хорошей точности, наоборот, необходимо использование пассивирующих электролитов со сравнительно невысокой электропроводностью.

Известно несколько методик оценки точности электрохимического формообразования (локализирующей способности ЭХРО). Наиболее широкое применение для оценки локализирующей способности электролитов для ЭХРО нашел логарифмический индекс рассеяния (ЛИР), предложенный Д.Т. Чинном [7–9].

Однако величина ЛИР дает характеристику локализации процессов анодного растворения в целом, интегрально. В реальных ячейках величины, которыми определяется ЛИР, зависят как от времени, так и от координат. К тому же величина ЛИР не позволяет рассчитать точность копирования в отдельных сечениях межэлектродного зазора, на углах и выступах обрабатываемой детали.

Данная работа посвящена разработке и анализу геометрических критериев, позволяющих характеризовать точность копирования электрода-инструмента (ЭИ) в условиях проводимого эксперимента. При этом особый интерес представляет анализ влияния частоты импульсного напряжения на формообразование кромочной области обрабатываемой детали.

Установка для проведения процесса ЭХРО описана ранее в [10–12]. Рабочим электродом (РЭ) служили образцы из никелевой фольги толщиной 0,1 мм, размером 1,7 × 1 см. Электрод-инструмент (ЭИ) представлял собой полую иглу из нержавеющей стали с внешним диаметром 2 мм и внутренним диаметром 1 мм, направленную в торец РЭ. Боковая поверхность ЭИ не изолировалась. Процесс ЭХРО проводили в 1 М водном растворе NaNO<sub>3</sub>. Выбор его в качестве электролита обусловлен тем, что локализация процесса при анодной обработке металлов в пассивирующих электролитах значительно эффективней, чем в активирующих [2]. Поляризация рабочего электрода проводилась однополярными импульсами напряжения различной частоты в виде полусинусоиды амплитудой 26 В и скважно-

стью, равной двум, при перемещении ЭИ с регулируемой скоростью. В процессе формообразования осуществлялся проток электролита через ЭИ с линейной скоростью 1,1 м/с.

В результате электрохимического растворения на РЭ образовывалась полость, форму которой анализировали при помощи компьютерной обработки фотографий. Данные использовались для расчета критериев точности. Нами введены следующие безразмерные критерии. Первый ( $k_s$ ) вычисляется как отношение площади съема (фигура  $ABCD$ , рис. 1) к площади продольного сечения ЭИ (фигура  $EFCD$ , рис. 1). Второй критерий ( $k_l$ ) – как отношение ширины съема на полувысоте (отрезок  $MN$ , рис. 1) к диаметру РЭ (отрезок  $EF$ , рис. 1). При идеальном формообразовании оба критерия должны стремиться к единице.

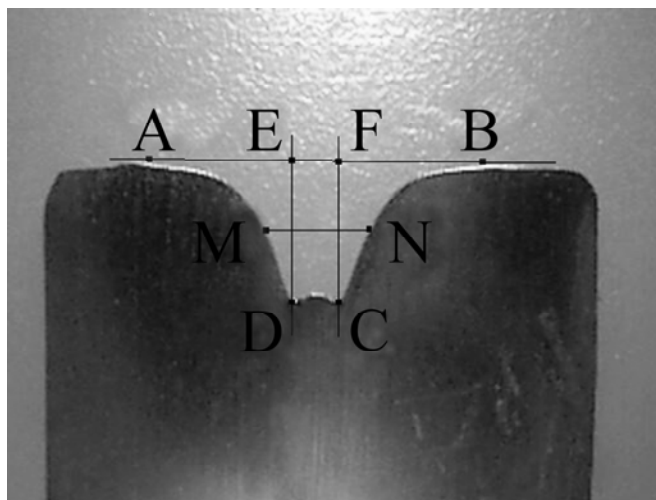


Рис. 1. К расчету критериев формообразования  $k_s$  и  $k_l$ . Площадь съема ограничена фигурой  $ABCD$ , прямоугольник  $EDCF$  совпадает с положением электрода-инструмента, отрезок  $MN$  – ширина съема на полувысоте

Проведенная серия экспериментов показала существенное влияние частоты следования импульсов напряжения на точность формообразования. В диапазоне частот 0,5–10 кГц максимальные и минимальные значения критериев точности отличаются приблизительно в 1,7 раза (рис. 2). При этом критерии точности имеют четко выраженный минимум при частотах, близких к 4 кГц, что соответствует наилучшему формообразованию в условиях эксперимента. Отметим, что экстремальная зависимость точности воспроизведения формы ЭИ от частоты наблюдалась и ранее [10–12] при других параметрах импульсов и другом подходе к описанию точности. Возможно, это явление имеет общий характер.

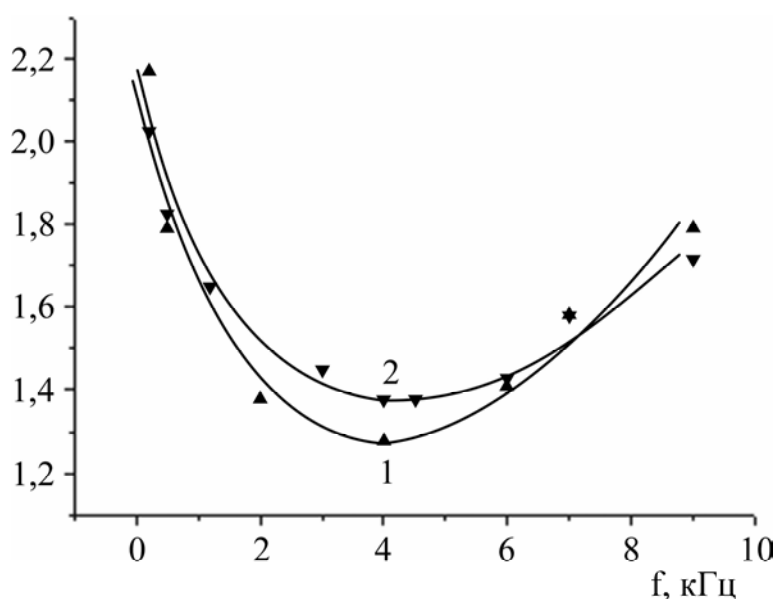


Рис. 2. Зависимости критериев  $k_s$  (1) и  $k_l$  (2) от частоты следования однополярных полусинусоидальных импульсов напряжения с амплитудой 26 В скважностью 2 (скорость перемещения ЭИ 4,7 мм/мин)

Следует обратить внимание, что при схожести полученных зависимостей величины критериев  $k_s$  и  $k_l$  от частоты (рис. 2) данные критерии несут разную информацию. Если критерий  $k_l$  несет информацию только о «конусности» центральной части профиля, то критерий  $k_s$  характеризует профиль в целом, включая область периферии (область съема между точками А и С, рис. 3), где в условиях идеального формообразования должен формироваться угол (кромка). Состояние кромки является существенным показателем качества ЭХРО. Кроме того, при переходе к микро- и нанообработке вклад «кромочного» съема многократно возрастает. Поэтому мы посчитали необходимым более подробное исследование данной области, для чего был введен критерий  $k_p$ , характеризующий краевой съем. Вычисляли его как отношение площади краевого съема (сектора  $ABC$ , рис. 3) к площади продольного сечения ЭИ (фигура  $EFCD$ , рис. 1). Зависимость критерия  $k_p$  от частоты следования импульсов напряжения также имеет экстремум (рис. 4). Причем для данного критерия положение минимума приходится на область частот 1–2 кГц, а отношение максимального и минимального значений достигает 3,3. Таким образом, частота следования импульсов напряжения оказывает более выраженное влияние на область формирования наружного угла образуемого профиля. Вероятно, именно этим объясняются различия в поведении зависимостей критериев  $k_s$  (характеризующего профиль в целом) и  $k_l$  (характеризующего только центральную часть профиля) от частоты следования импульсов: минимум для критерия  $k_s$  более глубокий и смещен в область более низких частот (рис. 2).

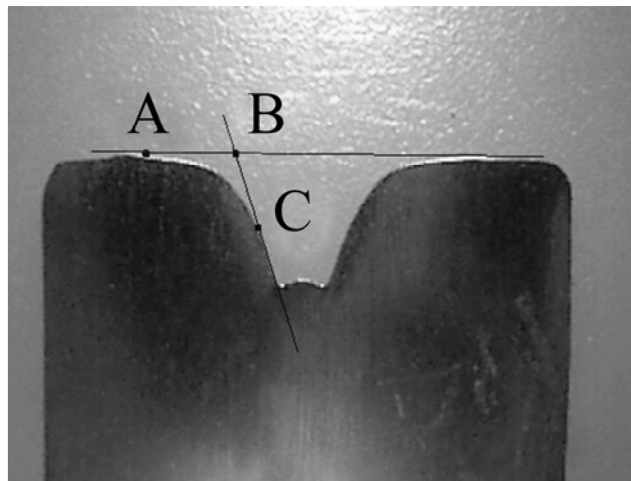


Рис. 3. К расчету критерия  $k_p$ . Площадь краевого съема ограничена фигурой  $ABC$

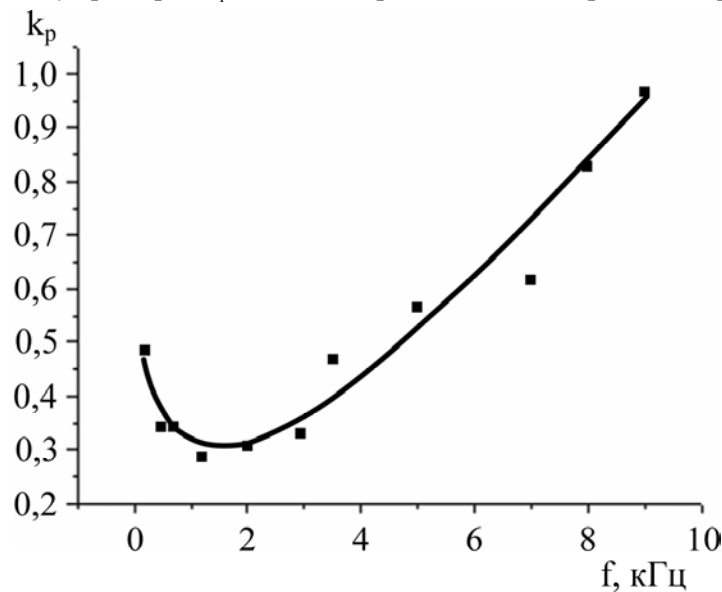


Рис. 4. Зависимость критерия  $k_p$  от частоты однополярных полусинусоидальных импульсов напряжения с амплитудой 26 В скважностью 2 (скорость перемещения ЭИ- 0,47 мм/мин)

#### ВЫВОДЫ

Рассмотрены геометрические критерии, характеризующие точность формообразования в процессе электрохимической размерной обработки никеля. Показано, что независимо от способа вычис-

ления критерия точности формы наблюдается заметное влияние частоты следования импульсов поляризации на формообразование, причем зависимости имеют экстремум, соответствующий наилучшему формообразованию в условиях проводимого эксперимента. Обнаружено, что более существенное влияние частота следования импульсов напряжения оказывает на область формирования наружного угла образуемого профиля.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Седыкин Ф.В. *Размерная электрохимическая обработка деталей машин*. М.: Машиностроение, 1976. 305 с.
2. Петров Ю.Н., Корчагин Г.Н., Зайдман Г.Н., Саушкин Б.П. *Основы повышения точности электрохимического формообразования*. Кишинев: Штиинца, 1977. 152 с.
3. Дикусар А.И., Энгельгардт Г.Р., Петренко В.И., Петров Ю.Н. *Электродные процессы и процессы переноса при электрохимической размерной обработке металлов*. Кишинев: Штиинца, 1983. 206 с.
4. Давыдов А.Д., Козак Е. *Высокоскоростное электрохимическое формообразование*. М.: Наука, 1990. 272 с.
5. Зайдман Г.Н., Петров Ю.Н. *Формообразование при электрохимической размерной обработке металлов*. Кишинев: Штиинца, 1990. 203 с.
6. Королева Е.В., Балмасов А.В., Румянцев Е.М. Поведение вольфрамкобальтового сплава ВК8 при нестационарном режиме анодной обработки. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2006, **49**(4), 52–56.
7. Chin D.-T., Wallace A.J., Jr. Anodic Current Efficiency and Dimensional Control in Electrochemical Machining. *J. Electrochem. Soc.* 1973, **120**(11), 1487–1493.
8. Chin D.-T. Logarithmic Throwing Power Index for Measurements of Throwing Powers. *J. Electrochem. Soc.* 1971, **118**(5), 818–821.
9. Chin D.-T., Wallace A.J., Jr. Electrochemical Machining: A Note on the Throwing Power of Electrolytes. *J. Electrochem. Soc.* 1971, **118**(5), 831–833.
10. Кузьмин С.М., Солунин М.А., Демьянцева Н.Г., Солунин А.М., Шипко М.Н., Лилин С.А. Влияние импульсного тока высокой частоты на анодное растворение никеля. *Электронная обработка материалов*. 2006, **42**(4), 53–59.
11. Демьянцева Н.Г., Солунин М.А., Кузьмин С.М., Солунин А.М., Шипко М.Н., Лилин С.А. Электрохимическое формообразование никеля при импульсной поляризации. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2009, **52**(2), 78–84.
12. Демьянцева Н.Г., Кузьмин С.М., Солунин М.А., Солунин А.М., Лилин С.А. Влияние параметров импульсной поляризации на формообразование никеля. *ЖТХ*. 2010, **83**(2), 249–254.

Поступила 24.08.11

#### Summary

The pulsed electrochemical machining of nickel foil is studied. The geometrical criteria for characterizing the form accuracy are introduced. It is shown that effect of pulse-repetition frequency on the nickel forming observed regardless of the method of criteria calculation. Moreover, the frequency variation allows finding extremum of criteria, corresponding to the best working conditions for the tool electrode copying. It is established that the pulse repetition rate primarily affects on the angles formation.

---

# COMPARATIVE STUDY OF LINEARIZED AND NON-LINEARIZED MODIFIED LANGMUIR ISOTHERM MODELS ON ADSORPTION OF ASPHALTENE ONTO MINERAL SURFACES

M. Mohammadi\*, M.J. Ameri Shahrabi\*, M. Sedighi\*\*

\*Department of Petroleum Engineering, Amirkabir University (Tehran polytechnic), Tehran, Iran

\*\*Department of Chemical Engineering, Tarbiat Modares University, Tehran, Iran

[majidmohammadi88@yahoo.com](mailto:majidmohammadi88@yahoo.com)

In this paper, the Langmuir isotherm, originally derived for the adsorption of asphaltene extracted from shale oil and dissolved in toluene on Kaolin, Smectite, Fluorite and Hematite, was modified to fit the adsorption isotherm. The modified Langmuir isotherm parameters obtained from the four linear equations using the linear method differed. The aim of the proposed modification is based on the fact that direct application of the Langmuir isotherm often leads to poor data fitting. In the present communication, it is shown that the level of data fitting to the Langmuir isotherm can be improved by a simple modification through introducing a concentration dependent factor,  $X$ . The present paper discusses four modified Langmuir linearized isotherm models and one non-linear isotherm model: their coefficients are estimated and, for the study of non-linear isotherm model, genetic algorithm is used. A genetic algorithm procedure was utilized to optimize the modified Langmuir constants for a more accurate estimation of the set of model parameters. The obtained results demonstrated that the best fit was obtained using genetic algorithm. Furthermore, it was found out that from the surface minerals mentioned, Hematite mineral follows a multilayer adsorption isotherm.

УДК 541.183

## INTRODUCTION

Asphaltenes are commonly described as a class of petroleum molecules that are insoluble in normal alkanes (n-pentane or n-heptane) but soluble in aromatics such as benzene or toluene [1, 2]. They are considered to be the most polar fraction of crude oil [3, 4]. Asphaltenes are a complex mixture of macromolecules with molecular weights (MW) that range from 500 up to 100,000 Da according to different authors and methods [5, 6]. Asphaltenes can undergo phase separation and deposition due to changes in temperature, pressure, and/or solution composition [2, 7] during production, transportation, and during the refining processes. Studies on asphaltene/mineral interactions yield new results in the field of environmental chemistry. During the enhanced oil recovery (EOR) procedures insoluble asphaltene particles may appear in the environment. They may also originate from uncontrolled split of oil products [8]. Therefore, understanding the mechanism of asphaltene deposition is a critical step in combating asphaltene deposition problem.

One of the most important changes is wettability alteration, where particles in contact with crude oil surface-active components (e.g. asphaltenes) will change from hydrophilic to hydrophobic (or less hydrophilic) [9–11]. The adsorption of asphaltenes onto minerals has been extensively studied [8, 12–16] because, as already mentioned, asphaltene adsorption on the formation rock alters the wettability of rocks [17] and reduces oil production from the reservoir. Also, in paper [18] asphaltenes (and a number of model compounds) were used for adsorption experiments (thermodynamic and kinetic) using Kaolin as an adsorbent. The results have indicated that the adsorption was governed by the presence of an aromatic framework, heteroatoms (nitrogen and oxygen), and to a lesser extent sulfur and a minor dependence on molecular weight [18].

Recently, Alboudwarej et al [19] have studied the adsorption of Athabasca and Cold Lake asphaltenes on stainless steel (304 L), iron, and aluminum powders using UV-vis spectrophotometry. The effects of resins, temperature, and n-heptane-to-toluene ratio were also investigated. In all cases, Langmuir isotherms were observed, indicating that asphaltenes saturated the surface area available for adsorption. The saturation adsorption of the asphaltenes on metals ( $0.25\text{--}2.7\text{ mg m}^{-2}$ ) was of the same order of magnitude as that on minerals [14, 20].

Linear regression is frequently used to determine the best-fitting isotherm. The linear least-squares method with linearly transformed isotherm equations has also been widely applied to confirm experimental data and isotherms using a combination of relative error measure (e.g.,  $R^2$ ) and absolute error measure (e.g., RMSE).

Genetic algorithms (GAs) is a search technique used in computing to find exact or approximate solutions to optimization and search problems. Genetic algorithms are categorized as global search heuristics. In recent years, the concept of GAs has gained wide popularity in many areas of chemical and petroleum engi-

neering such as reservoir studies [21–23], optimization [24–26], polymerization process [27, 28], estimation of kinetic parameters [29–31] and biology [32, 33].

The goal of the present paper is to propose a modified Langmuir isotherm by which the level of data fitting in solution systems can be significantly improved. During modification we assumed that asphaltene concentration affects not only the adsorption stage but also the desorption step. To simplify the model we adopted a single-term polynomial in the description of the solute concentration dependence in both adsorption and desorption stages. The modified Langmuir isotherm has advantages compared with other isotherms. Better fit of the asphaltene adsorption was derived using a modified Langmuir isotherm. Furthermore, as will be detailed later, the magnitude of this single-term may be related to the level of surface heterogeneity and multilayer adsorption.

To our knowledge, there is no single article [2–4, 8, 10, 12–16, 19, 20, 34–36] on modification of Langmuir Isotherm for the adsorption of asphaltene onto mineral surfaces and most of the articles do not satisfy the multilayer adsorption of asphaltene and those articles use the original Langmuir adsorption. However, in the present paper we propose a new modified model for the Langmuir adsorption and indicate that some minerals follow Langmuir and others deviate a little from Langmuir and follow the modification of Langmuir. Based on this concept, we justify multilayer adsorption that the papers cited do not.

The present paper discusses four modified Langmuir linearized isotherm models and one non-linear isotherm model; their coefficients are estimated and, for the study of non-linear isotherm model, genetic algorithm is used.

## 1. MATERIALS AND METHODS

The sample of oil was extracted from bituminous shale oil from the Irati formation oil shale of the São Mateus do Sul deposit, in Paraná, Southern Brazil. The recovered oil was the fraction retained by the particles in the filter cake after the purification process. To separate this oil, the sludge was Soxhlet extracted with toluene, and the solvent then evaporated.

The asphaltenes were isolated from a sample of recovered shale oil using the ASTM 2007 standard procedure. Before use, the asphaltenes fraction was dissolved in toluene and filtered through a Millipore filter to eliminate the insoluble material. The preparation of four minerals (Kaolin, Smectite, Fluorite and Hematite) was shown in Gonzalez and Moreira [35].

The amount of asphaltenes adsorbed by  $f$  mineral was determined by measuring the reduction in concentration of the toluene solution of these fractions after four hours contact with the solid powder. The concentration was measured at the wavelength of 400 nm, using 10 mm optical path cells, with the double beam Varian 634 Spectrophotometer [35, 36].

## 2. MODIFICATION OF LANGMUIR ISOTHERM

### 2.1. LANGMUIR ISOTHERM

The chemical reaction for monolayer adsorption can be represented as follows:



where  $AS$  represents a solute molecule bound to a surface site on  $S$ . The equilibrium constant  $K$  for this reaction is given by:

$$K = \frac{[AS]}{[A][S]} \quad (2)$$

where  $[A]$  denotes the concentration of  $A$ , while the other two terms  $[S]$  and  $[AS]$  are two dimensional analogs of concentration. The principle of chemical equilibrium holds with these terms. The complete form of the Langmuir isotherm considers (Eq. 2) in terms of the surface coverage  $\theta$  which is defined as the fraction of the adsorption sites to which a solute molecule has become attached. An expression for the fraction of the surface with unattached sites is therefore  $(1-\theta)$ . Given these definitions, we can rewrite the term  $[AS]/[S]$  as

$$\frac{[AS]}{[S]} = \frac{\theta}{1-\theta} \quad (3)$$



Now we express  $[A]$  as  $C$  and finally:

$$\theta = \frac{KC}{1 + KC}. \quad (4)$$

If we define  $q$  as the amount of adsorption in units of moles adsorbate per mass adsorbant, and  $q_{max}$  and the maximal adsorption, then:

$$\theta = \frac{q}{q_{max}}. \quad (5)$$

Therefore,

$$q = \frac{q_{max}KC}{1 + KC}. \quad (6)$$

As mentioned before, the Langmuir isotherm is based on the three key assumptions: monolayer coverage, sites equivalence and sites independence. These premises may be oversimplified but in the case of gas adsorption on a well-defined solid surface, they are reasonable assumptions [37].

## 2.2. MODIFICATION OF LANGMUIR ISOTHERM

Sometimes, the adsorption of solutes on solid surface may not hold the above three premises. Two reasons underlie why with Langmuir's original isotherm for systems it is potentially problematic to describe the adsorption in solution systems. First, when a species is adsorbed from solution, there should be accompanying desorption of another species for charge-balance considerations [38]. Second, the existence of surface heterogeneity may cause an island-type adsorption, which clearly deviates from the important Langmuir pre-supposition of adsorption site equivalence [39].

In order to determine the modification of the Langmuir isotherm, the exact dependency of surface coverage on solute concentration of adsorption and desorption process, for example  $C^m$  and  $C^n$ , respectively, should be determined. This leads us to a modified Langmuir isotherm as follows:

$$\theta = \frac{KC^X}{1 + KC^X} \quad (7)$$

where  $C$  is the solute concentration, and  $X(=m-n)$  is an exponent indicating the level of concentration dependence. Therefore, by equation 5, the above equation can be rearranged to:

$$q = \frac{q_{max}KC^X}{1 + KC^X}. \quad (8)$$

## 3. MODELING

### 3.1. REGRESSION

The Regression analysis tool performs linear regression analysis by using the least-squares method to fit a line through a set of observations. Regression can analyze how a single dependent variable is affected by the values of one or more independent variables. Linear regression is frequently used to determine the best-fitting isotherm, and the method of least squares has been used to find the parameters of the isotherms. In order to choose the best model for fitting experimental data, two kinds of isotherm have been utilized: the Langmuir and the modified Langmuir isotherms. However, the modified Langmuir isotherm can be linearized as four different types (see table 1), and simple linear regression will result in different parameter estimates [40, 41].

It is worth noting here that the exponent  $X$  is a fitting parameter by which we can determine the best linear regression for a given system.

Table 1. Linear and non-linear isotherm equations for modified Langmuir isotherms

Isotherm	Non-linear equation	Linear equation	Plot
Langmuir-1		$\frac{C^X}{q} = \frac{C^X}{q_{max}} + \frac{1}{Kq_{max}}$	$\frac{C^X}{q}$ vs. $C^X$
Langmuir-2		$\frac{1}{q} = \left(\frac{1}{Kq_{max}}\right) \frac{1}{C^X} + \left(\frac{1}{q_{max}}\right)$	$\frac{1}{q}$ vs. $\frac{1}{C^X}$
	$q = \frac{q_{max} KC^X}{1 + KC^X}$		
Langmuir-3		$q = q_{max} - \left(\frac{1}{K}\right) \left(\frac{q}{C^X}\right)$	$q$ vs. $\frac{q}{C^X}$
Langmuir-4		$\frac{q}{C^X} = Kq_{max} - Kq$	$\frac{q}{C^X}$ vs. $q$

\*This table is the same as Langmuir isotherm equations when  $X = 1$ .

### 3.2. GENETIC ALGORITHMS

The GAs could optimize linear and nonlinear objective functions by exploring the space of problem and exponentially exploiting promising areas through selection, crossover, and mutation operations applied to individuals the population [42].

Taking into account advantages and limitations of GAs, it could be specified when a GA should be applied for optimization problems. Moreover it handles noisy functions well and is resistant to becoming trapped in local optima. But it should be remembered that a GA has some limitations like identifying fitness function, defining representation, premature convergency, problem of choosing various parameters like the size of the population, mutation rate, crossover rate, the selection method and number of elites and sometimes it needs to be coupled with a local search technique [43, 44]. What is nice when comparing GAs to other optimization methods is that the fitness function can be nearly anything that can be evaluated by a computer or even something that cannot.

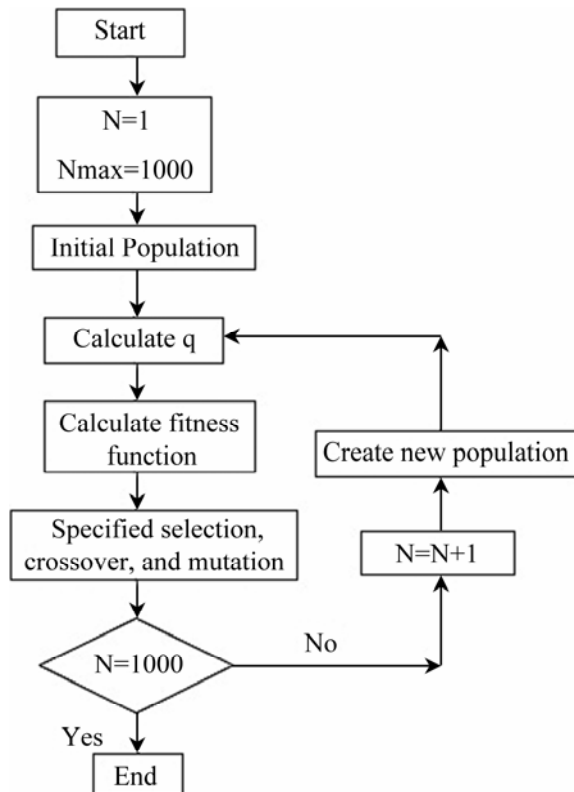


Fig. 1. Flowchart of used GA program

GAs operate with coded versions of the problem parameters rather than parameters themselves, i.e., a GA works with the coding of the solution set and not with the solution itself. Almost all conventional optimization techniques search from a single point but GAs always operate on a whole population of points (strings), i.e., a GA uses population of solutions rather than a single solution from those searched. This plays a major role to the robustness of GAs. It improves the chance of reaching the global optimum and also helps in avoiding local stationary point. GAs use fitness function for evaluation rather than derivatives. As a result, they can be applied to any kind of continuous or discrete optimization problems. The key point to be performed here is to identify and specify a meaningful decoding function. The general flowchart steps of the used computer program are presented in fig. 1.

Table 2 indicates the numerical parameter values used in GAs for all optimization runs. In this optimization, the rank method is used for fitness scaling, while stochastic uniform is used for the selection method to specify how the genetic algorithm chooses parents for the next generation.

Table 2. Computational Parameters of GA

<b>Computational parameters</b>	<b>Values</b>
Population size	100
Elite count	2
Crossover fraction	0.80
Number of generation	1000
Fitness scaling function	@fitscalingrank
Selection function	@selectionstochunif
Crossover function	@crossoverscattered
Mutation function	@mutationuniform
Mutation probability	0.05

#### 4. RESULTS AND DISCUSSIONS

All calculation and GAs programming were carried out using MATLAB 7.7 mathematical software and Microsoft excel. As was proposed by Legates and McCabe [45], a perfect way of evaluating a model should contain a combination of relative error measures (e.g.,  $R^2$ ) and absolute error measure s(e.g.,  $RMSE$ ). In the present paper,  $R^2$  and  $RMSE$  were used to evaluate the performance of the model.  $R^2$  and  $RMSE$  are defined as below:

$$RMSE = \sqrt{MSE} \quad (9)$$

$$MSE = \frac{SSE}{n} \quad (10)$$

$$SSE = \sum_{i=1}^n (q_{exp,i} - q_{model,i})^2 \quad (11)$$

$$R^2 = 1 - \frac{SSE}{SST} \quad (12)$$

$$SST = \sum_{i=1}^n (q_{exp,i} - \bar{q}_{exp})^2 \quad (13)$$

where  $MSE$ ,  $SSE$  and  $SST$  are the mean squared error, the sum of squared error and the sum squared total, respectively. And  $n$ ,  $q_{model,i}$  and  $q_{exp,i}$  are the number of experimental points, the predicted amount of asphaltene adsorbed on the mineral surface by the model and results of experiments, respectively.

Modified Langmuir coefficients for four linearized modified Langmuir equations were obtained by plotting graphs between  $C^x/q$  versus  $C^x$  (Type-I linearized equation),  $1/q$  versus  $1/C^x$  (Type-II linearized equation),  $q$  versus  $q/C^x$  (Type-III linearized equation), and  $q/C^x$  versus  $q$  (Type-IV linearized equation) The calculated parameters for three arbitrary  $X$  are shown in table 3. When  $X = 1$ , the modified isotherm returns to the original form of the Langmuir isotherm.

From table 3, it can be inferred that different linear modified Langmuir equations show different Langmuir constants, as indicated by variation in errors. In all cases of Kaolin, Smectite, Fluorite and Hematite, through the comparison of the four linearized modified Langmuir equations, it is observed that the Type-I linearized modified Langmuir equation showed a higher value of the correlation coefficient than that of the other three linearized equations (Type-II to IV), as shown in table 3.

The adsorption capacities of various minerals differ with each other by changing the type of linearization. For example, the adsorption capacity of Kaolin was found to be 1.9139 mg/m<sup>2</sup> for Type-I linearized modified Langmuir ( $X = 1$ ) and that of Type-II, III and IV are 1.943 mg/m<sup>2</sup>, 1.6297 mg/m<sup>2</sup> and 2.045 mg/m<sup>2</sup>, respectively. In other words, the transformation of a non-linear isotherm model to a linear isotherm model seems to implicitly alter the error functions, as well as the error variance and normality assumptions of the least-squares method [40, 46].

Table 3. Linear regression equations of Modified Langmuir Isotherm

<i>X</i>	<i>Modified Langmuir Isotherm</i>	<i>Equation (y = )</i>	<i>R</i> <sup>2</sup>	<i>RMSE</i>	<i>q</i> <sub>max</sub> (mg/m <sup>2</sup> )	<i>K</i> (dm <sup>3</sup> /mg)
<b><i>Kaolin</i></b>						
<b>0.8</b>	Type 1	0.4321x+39.024	0.987	1.18	2.3143	0.0111
	Type 2	28.529x+0.5909	0.975	1.66	1.6921	0.0207
	Type 3	-44.821x+1.687	0.977	1.57	1.6871	0.0223
	Type 4	-0.01x + 0.0265	0.981	1.44	2.650	0.0101
<b>1</b>	Type 1	0.5225x + 77.194	0.990	1.025	1.9139	0.0068
	Type 2	51.864x + 0.51479	0.984	1.34	1.943	0.00992
	Type 3	-95.401x + 1.6297	0.987	1.18	1.6297	0.0105
	Type 4	-0.0067x + 0.0137	0.988	1.15	2.045	0.0067
<b>1.2</b>	Type 1	0.5605x + 188.72	0.986	1.24	1.7841	0.00297
	Type 2	170.713x + 0.5121	0.981	1.45	1.9525	0.00299
	Type 3	-248.663x + 1.5639	0.983	1.36	1.564	0.00402
	Type 4	-0.00485x + 0.0087	0.987	1.19	1.794	0.00485
<b><i>Smectite</i></b>						
<b>0.8</b>	Type 1	2.474x + 84.903	0.942	1.0556	0.4042	0.0291
	Type 2	114.509x + 2.265	0.909	1.0697	0.4415	0.0198
	Type 3	-44.643x + 0.427	0.92	1.0654	0.427	0.0224
	Type 4	-0.0194x +0.08604	0.907	1.0704	0.444	0.0194
<b>1</b>	Type 1	2.6246x + 154.392	0.962	1.0449	0.381	0.017
	Type 2	260.145x + 2.141	0.921	1.0648	0.467	0.00823
	Type 3	-23.362x + 0.4118	0.938	1.0575	0.412	0.043
	Type 4	-0.0404x + 0.01706	0.934	1.0591	0.422	0.0404
<b>1.4</b>	Type 1	2.532x + 192.255	0.948	1.0526	0.395	0.01317
	Type 2	283.364x + 2.153	0.902	1.0723	0.4645	0.0076
	Type 3	-105.263x + 0.4416	0.916	1.0668	0.4416	0.0095
	Type 4	-0.0099x + 0.00437	0.912	1.0684	0.4413	0.0099
<b><i>Fluorite</i></b>						
<b>0.8</b>	Type 1	0.34835x + 26.813	0.951	1.273	2.8706	0.0179
	Type 2	22.4815x + 0.4882	0.919	1.352	2.047	0.0217
	Type 3	-61.1955x + 2.4603	0.939	1.305	2.4603	0.0163
	Type 4	-0.0153x + 0.04016	0.95	1.276	2.625	0.0153
<b>1</b>	Type 1	0.39039x + 66.894	0.946	1.286	2.5614	0.00583
	Type 2	23.922x + 0.72601	0.903	1.385	1.3773	0.03034
	Type 3	-32.215x + 1.5432	0.935	1.315	1.5432	0.03104
	Type 4	-0.0228x + 0.05041	0.939	1.305	2.211	0.0228
<b>1.6</b>	Type 1	0.4596x + 209.357	0.912	1.366	2.176	0.00219
	Type 2	43.9543x + 1.0324	0.816	1.530	0.968	0.0235
	Type 3	-113.26x + 1.049	0.846	1.486	1.049	0.00882
	Type 4	-0.0029x + 0.00453	0.862	1.459	1.5631	0.0029
<b><i>Hematite</i></b>						
<b>0.8</b>	Type 1	0.2077x + 22.625	0.791	4.988	4.817	0.00918
	Type 2	28.689x + 0.2083	0.741	5.062	4.8012	0.00726
	Type 3	-113.507x + 4.2811	0.721	5.0005	4.2811	0.00881
	Type 4	-0.00667x + 0.0319	0.728	5.026	4.7961	0.00667
<b>1</b>	Type 1	0.17819x + 72.79	0.85	4.665	5.6119	0.00245
	Type 2	86.637x + 0.18679	0.802	4.732	5.3536	0.00215
	Type 3	-581.057x + 5.8089	0.787	4.771	5.8089	0.00172
	Type 4	-0.00201x + 0.0109	0.792	4.747	5.445	0.00201
<b>1.6</b>	Type 1	0.1821x + 791.74	0.97	1.656	5.491	0.00023
	Type 2	667.345x + 0.1835	0.967	1.689	5.4489	0.00027
	Type 3	-1886.79x + 5.3198	0.929	2.02	5.3198	0.00053
	Type 4	-0.00036x + 0.0019	0.955	1.8103	5.389	0.00036

Figure 2 indicates the  $R^2$  versus  $X$  for different mineral surfaces for the best fit (Type I). For Kaolin, Smectite, Fluorite and Hematite, it is apparent that the best linear fit, represented by the highest  $R^2$ , is obtained when  $X$  is equal to 1, 1, 0.8 and 1.6, respectively. Above or below the optimized  $X$  for each mineral surface,  $R^2$  decreases from its maximum value.  $X = 1$  shows that the adsorption isotherm follows the Langmuir isotherm. Therefore, Kaolin and Smectite follow the Langmuir isotherm, indicating that there is the monolayer formation of adsorbed asphaltenes onto the surface. In addition, for Fluorite,  $R^2$  is equal to 0.946 when  $X = 1$  but  $R^2 = 0.951$  when  $X = 0.8$ . It indicates that there is a little deviation from the Langmuir isotherm. For Hematite, the maximum value of  $R^2$  occurs at  $X = 1.6$ , which is significantly higher than  $X = 1.0$ , indicating the multilayers formation of asphaltenes onto the surface. The Multilayer formation is closely related to the aggregate formation and precipitation of asphaltenes in the bulk [47]. For this mineral, the adsorption behavior is different, showing a lower adsorption for low concentrations of asphaltenes and a marked increase for intermediate concentrations.

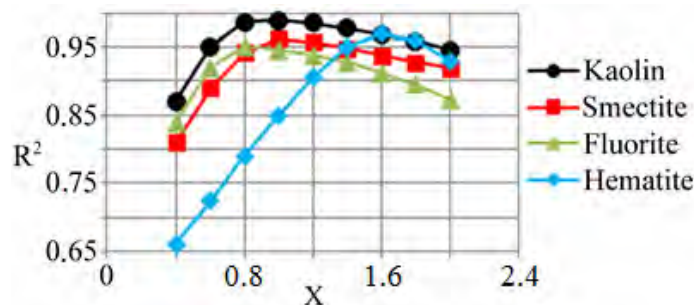


Fig. 2.  $R^2$  versus  $X$  for linear regression for different mineral surfaces

Figures 3 and 4 give the plots of the comparison of the observed data for Fluorite, Smectite, Kaolin and Hematite at their optimum  $X$  with the experimental data. It is shown that there is good agreement between model and experimental values. For Smectite and Kaolin,  $X = 1$  indicates that they follow the Langmuir isotherm. However, a high deviation from the Langmuir model for Hematite shows that it does not follow the monolayer adsorption.

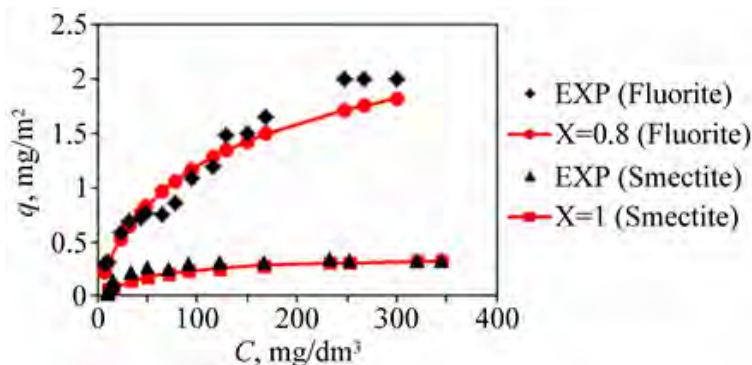


Fig. 3. Modified Langmuir linearized isotherm model for Fluorite and Smectite at their optimum  $X$

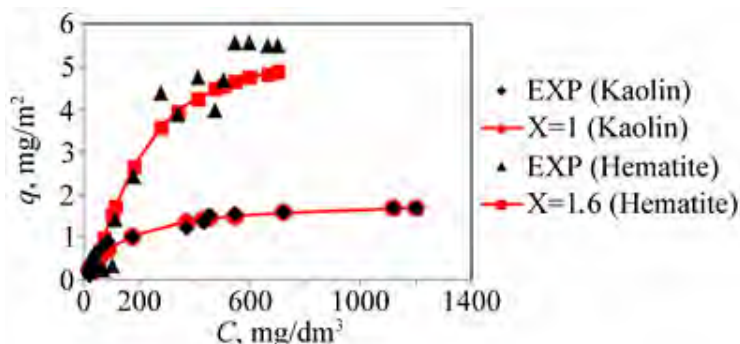


Fig. 4. Modified Langmuir linearized isotherm model for Kaolin and Hematite at their optimum  $X$

For Fluorite, there is a little difference between  $R^2$  and RMSE of the two set of  $X = 0.8$  and  $X = 1$ . It means there is a slight surface heterogeneity and a tendency to ideal surface (0 for extremely heterogeneous, and 1 for an ideal homogeneous surface).

Figures 5 and 6 present the scatter diagrams for mineral surfaces for linear regression. As mentioned above, there is a deviation between the model and the experimental values for Hematite at  $X = 1$ . Figures indicate overall favorable agreement between the predicted and the experimental data at optimum  $X$  for different mineral surfaces.

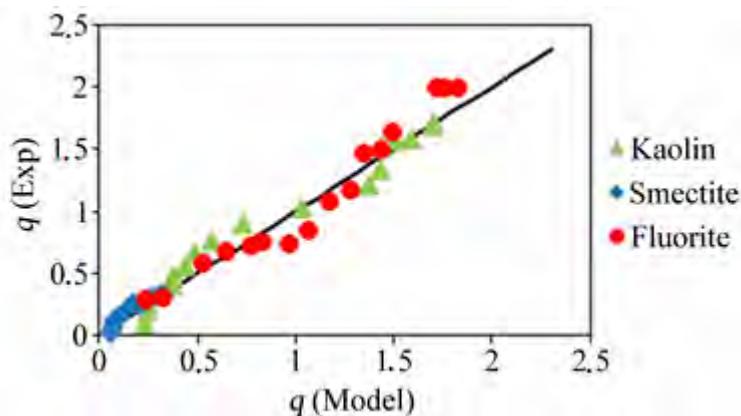


Fig. 5. Scatter diagram for linear regression for Kaolin, Smectite and Fluorite

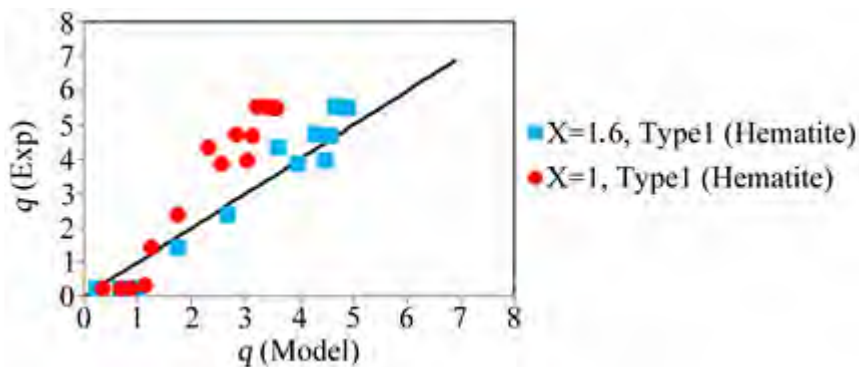


Fig. 6. Scatter diagram for linear regression for Hematite

In the present paper, to study the non-linear isotherm model, a GA was used to determine the non-linear coefficients. The optimized parameters ( $q_{max}$ ,  $b$  and  $X$ ) are shown in table 4. Accordingly, a plot of  $R^2$  versus  $X$  (fig. 7) and plots of the comparison of the observed data by non-linear models for Fluorite, Smectite, Kaolin and Hematite at their optimum  $X$  with the experimental data (figs. 8, 9) were drawn.

Table 4. Non-linearized isotherm parameters

Mineral	$q_{max}(mg/m^2)$	$K(dm^3/mg)$	$X$	RMSE	$R^2$	Runtime Langmuir (sec)
<b>Kaolin</b>	1.8008	0.00925	0.991	0.779	0.993	7.51
<b>Smectite</b>	0.337	0.012005	1.395	0.894	0.99	7.32
<b>Fluorite</b>	2.7398	0.009199	0.982	0.811	0.992	7.33
<b>Hematite</b>	6.5981	0.00015	1.581	1.362	0.985	9.04

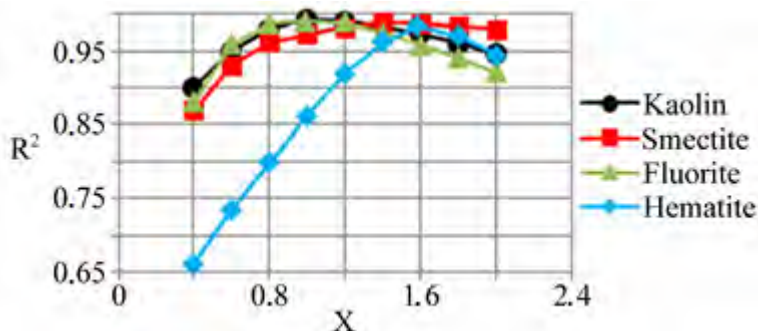


Fig. 7.  $R^2$  versus  $X$  for non-linear for different mineral surfaces

The optimized coefficients for different surface minerals are shown in table 4. Figure 7 demonstrates that for  $X$  for Kaolin, Smectite, Fluorite and Hematite the best values are 0.991, 1.395, 0.982 and 1.581, respectively. In these optimized  $X$ ,  $R^2$  is 0.993, 0.99, 0.992 and 0.985 and  $RMSE$  is 0.779, 0.894, 0.811 and 1.362, respectively.

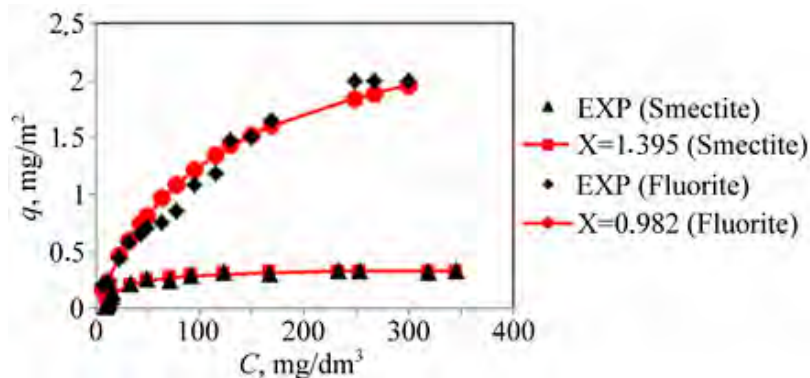


Fig. 8. Modified Langmuir non-linearized isotherm models for Smectite and Fluorite at their optimum  $X$

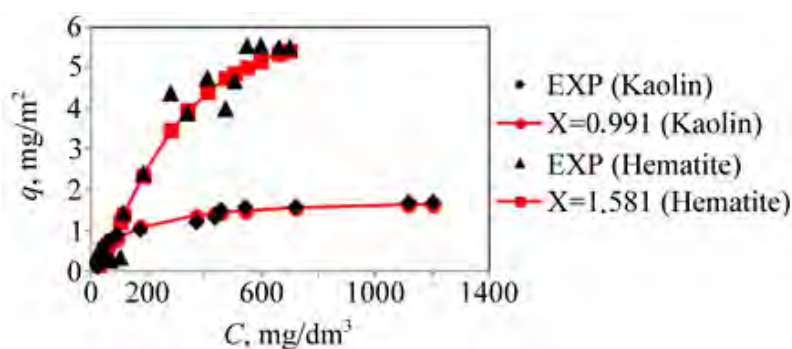


Fig. 9. Modified Langmuir non-linearized isotherm models for Kaolin and Hematite at their optimum  $X$

From figs. 8 and 9, we conclude that the non-linear isotherm models can fit experimental data better than linear regression. Kaolin and Fluorite follow the Langmuir isotherm.

For Smectite, in linear regression, the optimum  $X$  was equal to 1, which means that it followed the monolayer adsorption. However, in the non-linear regression, the amount of  $X$  is optimized to 1.395, which indicates that there is some tendency to the multilayer adsorption. In addition, for  $X = 1$ , the amount of  $R^2$  is equal to 0.973 which is 1.7% lower than the optimized value (for  $X = 1.395$ ,  $R^2 = 0.99$ ).

Figure 9 indicates that Hematite follow the multilayer adsorption, because the best result is attained at  $X = 1.581$ , while at  $X = 1$ , the amounts of  $R^2$  and  $RMSE$  are equal to 0.863 and 4.029, respectively.

Figures 10 and 11 present the scatter diagrams for mineral surfaces for the non-linear regression. They show good agreement between the predicted and experimental data.

The comparison between the four types of linearized isotherm models and a non-linear isotherm for different mineral surfaces at their optimum  $X$  is shown in table 5. It is clear that among all the types of linear isotherms, type 1 is better than the others (highest  $R^2$  and lowest  $RMSE$ ). However, a non-linear isotherm can fit experimental data better than a linear isotherm. The non-linear method is a better way to obtain the isotherm parameters.

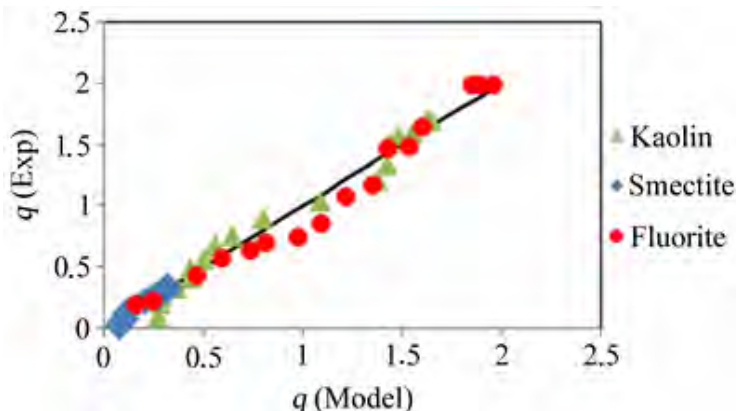


Fig. 10. Scatter diagram for non-linear isotherm for Kaolin, Smectite and Fluorite

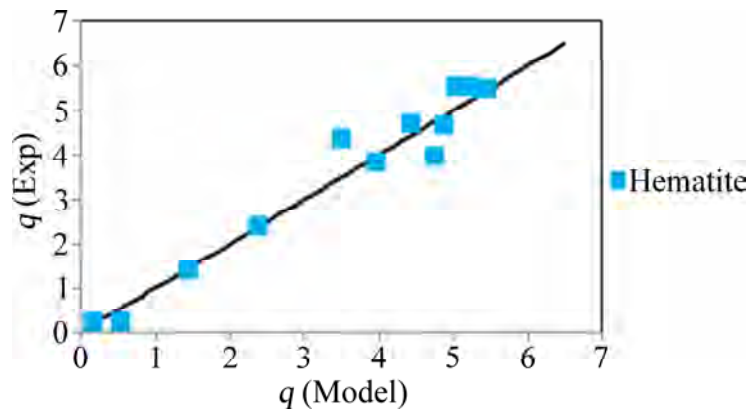


Fig. 11. Scatter diagram for non-linear isotherm for Hematite

Table 5. Comparison of linearized and non-linearized isotherms

$X$	<i>Modified Langmuir Isotherm</i>	$R^2$	<i>RMSE</i>
<i>Kaolin</i>			
<b>1</b>	Linear-Type1	0.9905	1.025
	Linear-Type 2	0.984	1.34
	Linear-Type 3	0.987	1.18
	Linear-Type 4	0.988	1.15
<b>0.991</b>	Non-Linear	0.993	0.779
<i>Smectite</i>			
<b>1</b>	Linear-Type1	0.962	1.0449
	Linear-Type 2	0.921	1.0648
	Linear-Type 3	0.938	1.0575
	Linear-Type 4	0.934	1.0591
<b>1.395</b>	Non-Linear	0.99	0.894
<i>Fluorite</i>			
<b>0.8</b>	Linear-Type1	0.951	1.273
	Linear-Type 2	0.919	1.352
	Linear-Type 3	0.939	1.305
	Linear-Type 4	0.95	1.276
<b>0.982</b>	Non-Linear	0.992	0.811
<i>Hematite</i>			
<b>1.6</b>	Linear-Type1	0.97	1.656
	Linear-Type 2	0.967	1.689
	Linear-Type 3	0.929	2.02
	Linear-Type 4	0.955	1.8103
<b>1.581</b>	Non-Linear	0.985	1.362

When  $X$  is smaller than 1, the particular adsorbate/adsorbent system exhibits less concentration dependence; while, when  $X$  is greater than 1, the system experiences higher concentration dependence. In other words, to obtain the same level of surface coverage (or adsorption amount), the system of  $X < 1$  requires less amount of solute, while the  $X > 1$  system mandates more. Sometimes,  $X$  can be negative for some cases, which means that for  $X < 0$ , the term  $(m-n)$  must be negative (i.e.,  $m < n$ ), which means the solute concentration effect upon desorption stage is stronger than that in adsorption stage [39].

## 5. CONCLUSION

The Langmuir isotherm was modified to fit the adsorption isotherm of asphaltene onto mineral surfaces. Langmuir-type 1 is the most-popular linear form which had the highest coefficient of determination



compared with other Langmuir linear equations. However, it is always better to find the isotherm coefficients by non-linear method, and more practicable. The results of linear and non-linear isotherms indicate that Kaolin, Smectite and Fluorite follow the Langmuir isotherm, while Hematite mineral follows the multilayer adsorption isotherm. However, for Smectite, there is some tendency to the multilayer adsorption.

#### NOMENCLATURE

*GA* – genetic algorithm;  $\theta$  – the amount of adsorption per the maximum adsorption; *MSE* – mean squared error; *SSE* – sum squared error; *SST* – sum squared total; *n* – number of experimental points;  $q_{exp,i}$  [mg/m<sup>2</sup>] – amount of asphaltene adsorbed on the mineral surface by the results of experiments;  $q_{model,i}$  [mg/m<sup>2</sup>] – amount of asphaltene adsorbed on the mineral surface by the model;  $N_{max}$  – Number of generation;  $q_{max}$  [mg/m<sup>2</sup>] – maximum amount of adsorbed asphaltene;  $K$  [dm<sup>3</sup>/mg] – Langmuir constant, ratio of the adsorption rate constant to the desorption rate constant;  $q$  [mg/m<sup>2</sup>] – amount of asphaltene adsorbed on the mineral surface;  $C$  [mg/dm<sup>3</sup>] – the equilibrium concentration of asphaltene solution.

#### REFERENCES

1. Speight J.G. The Chemistry and Technology of Petroleum. CRC Press: Boca Raton, FL, 1999.
2. Rudrake A., Karan K., Horton J.H. A Combined QCM and XPS Investigation of Asphaltene Adsorption on Metal Surfaces. *Journal of Colloid and Interface Science*. 2009, **332**, 22–31.
3. (a) Syunyaev R.Z., Balabin R.M., Akhatov I.S., Safieva J.O. Adsorption of Petroleum Asphaltenes onto Reservoir Rock Sands Studied by Near-Infrared (NIR) Spectroscopy. *Energy Fuels*. 2009, **23**, 1230–1236. (b) Balabin R.M., Safieva R.Z., Lomakina E.I. Comment on Enthalpy Difference between Conformations of Normal Alkanes: Raman Spectroscopy Study of n-Pentane and n-Butane. *Anal. Chim. Acta*. 2010, **671**, 27–35.
4. (a) Mullins O.C., Sheu E.Y., Hammami A., Marshall A.G. *Asphaltenes, Heavy Oils, and Petroleomics*. 1st ed.; Springer: New York, 2006. (b) Labrador H., Fernández Y., Tovar J., Muñoz R., Pereira J.C. Ellipsometry Study of the Adsorption of Asphaltenes Films on Glass Surface. *Energy & Fuels*. 2007, **21**, 1226–1230. (c) Jouault N., Corvis Y., Cousin F., Jestin J., Barr L. Asphaltene Adsorption Mechanisms on the Local Scale Probed by Neutron Reflectivity: Transition from Monolayer to Multilayer Growth above the Flocculation Threshold. *Langmuir*. 2009, **25**, 3991–3998.
5. Groenzin H., Mullins O.C. Asphaltene Molecular Size and Structure. *J. Phys. Chem. A*. 1999, **103**, 11237–11245.
6. Groenzin H., Mullins O.C. Molecular Size and Structure of Asphaltenes from Various Sources. *Energy Fuels*. 2000, **14**, 677–684.
7. Hammami A., Phelps C.H., Monger-McClure T., Little T.M. Asphaltene Precipitation from Live Oils: An Experimental Investigation of Onset Conditions and Reversibility. *Energy Fuels*. 2000, **14**, 14–18.
8. Marczewski A.W., Szymula M. Adsorption of Asphaltenes from Toluene on Mineral Surface. *Colloids Surfaces A–Physicochem. Eng. Aspects*. 2002, **208**, 259–266.
9. Gu G., Zhou Z., Xu Z., Masliyah J.H. Role of fine Kaolin Clay in Toluene-diluted Bitumen/Water Emulsion. *Colloids Surfaces A–Physicochem. Eng. Aspects*. 2003, **215**, 141–153.
10. Hannisdal A., Ese M.H., Hemmingsen P.V., Sjöblom J. Particle-stabilized Emulsions: Effect of Heavy Crude Oil Components Pre-adsorbed onto Stabilizing Solids. *Colloids Surfaces A–Physicochem. Eng. Aspects*. 2006, **276**, 45–58.
11. Yan N.X., Masliyah J.H. Characterization and Demulsification of Solids-stabilized Oil-in-water Emulsions Part 2. Demulsification by the Addition of Fresh Oil. *Colloids Surfaces A–Physicochem. Eng. Aspects*. 1995, **96**, 243–252.
12. Acevedo S., Ranaudo M.A., Escobar G., Gutierrez L., Ortega P. Adsorption of Asphaltenes and Resins on Organic and Inorganic Substrates and their Correlation with Precipitation Problems in Production Well Tubing. *Fuel*. 1995, **74**, 595–598.
13. Acevedo S., Ranaudo M.A., Garcia C., Castillo J., Fernandez A., Caetano M., Goncalvez S. Importance of Asphaltene Aggregation in Solution in Determining the Adsorption of this Sample on Mineral Surfaces. *Colloids Surfaces A–Physicochem. Eng. Aspects*. 2000, **166**, 145–152.
14. Acevedo S., Ranaudo M.A., Garcia C., Castillo J., Fernández A. Adsorption of Asphaltenes at the Toluene-silica Interface: a Kinetic Study. *Energy & Fuels*. 2003, **17**, 257–261.
15. Kokal S., Tang T., Schramm L., Sayegh S. Electrokinetic and Adsorption Properties of Asphaltenes. *Colloids Surfaces A–Physicochem. Eng. Aspects*. 1995, **94**, 253–265.
16. Pernyeszi T., Patzko A., Berkesi O., Dekany I. Asphaltene Adsorption on Clays and Crude Oil Reservoir Rocks. *Colloids Surfaces A–Physicochem. Eng. Aspects*. 1998, **137**, 373–384.

17. Buckley J.S. Wetting Alteration of Solid Surfaces by Crude Oils and their Asphaltenes. *Revue De L Institut Francais Du Petrole*. 1998, **53**, 303–312.
18. López-Linares F., Carboognani L., González M.F., Sosa-Stull C., Figueras M., Pereira-Almao P. Quinolin-65 and Violanthrone-79 as Model Molecules for the Kinetics of the Adsorption of C7 Athabasca Asphaltenes on Macroporous Solid Surfaces. *Energy&Fuel*. 2006, **20**, 2748–2750.
19. Alboudwarej H., Pole D., Svrcek W.Y., Yarranton H.W. Adsorption of Asphaltenes on Metals. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2005**, *44*, 5585–5592.
20. Mendoza dela Cruz J.L., Castellanos-Ramirez I.V., Ortiz-Tapia A., Buenrostro-Gonzalez E., Duran-Valencia C.A., Lopez-Ramirez S. Study of Monolayer to Multilayer Adsorption of Asphaltenes on Reservoir Rock Minerals. *Colloids Surfaces A*. 2009, **340**, 149–154.
21. Romero C.E., Carter J.N. Using Genetic Algorithms for Reservoir Characterization. *Journal of Petroleum Science and Engineering*. 2001, **31**, 113–123.
22. Romero, C.E., Carter, J.N. Using Genetic Algorithms for Reservoir Characterization. *Developments in Petroleum Science*. 2003, **51**, 323–363.
23. Saemi M., Ahmadi M., Yazdian Varjani A. Design of Neural Networks Using Genetic Algorithm for the Permeability Estimation of the Reservoir. *Journal of Petroleum Science and Engineering*. 2007, **59**, 97–105.
24. Nassif N., Kajl S., Sabourin R. Optimization of HVAC, Control System Strategy Using Two-objective Genetic Algorithm. *HVAC&R*. 2005, **11**(3), 459–486.
25. Wen-Sheng C., Fang Y., Xue-Guang S., Zhong-Xiao P. Geometry Optimizations of Benzene Clusters Using a Modified Genetic Algorithm. *Chinese Journal of Chemistry*. 2000, **18**(4), 475–481.
26. Mehrpooya M., Vatani A., Mousavian S.M.A. Optimum Design of Integrated Liquid Recovery Plants by Variable Population Size Genetic Algorithm. *Can. J. Chem. Eng.* 2010, **88**, 1054–1064.
27. Mat Noor R.A., Ahmad Z., Mat Don M., Uzir M.H. Modelling and Control of Different Types of Polymerization Processes Using Neural Networks Technique: A review. *Can. J. Chem. Eng.* 2010, **88**, 1065–1084.
28. Silva C.M., Biscaia Jr E.C. Genetic Algorithm Development for Multi-objective Optimization of Batch Free-radical Polymerization Reactors. *Computers & Chemical Engineering*. 2003, **27**, 1329–1344.
29. Saha B.P., Reddy K., Ghoshal A.K. Hybrid Genetic Algorithm to Find the Best Model and the Globally Optimized Overall Kinetics Parameters for Thermal Decomposition of Plastics. *Chemical Engineering Journal*. 2008, **138**, 20–29.
30. Feng G., Li F., Li H., Qu H., Cui Y. A Hybrid Genetic Algorithm for the Estimation of Polyesterification Kinetic Parameters. *Chemical Engineering & Technology*. 2006, **29**, 740–743.
31. Kadiva A., Taghi Sadeghi M., Sotudeh-Gharebagh R., Mahmudi M. Estimation of Kinetic Parameters for Hydrogenation Reactions Using a Genetic Algorithm. *Chemical Engineering & Technology*. 2009, **32**, 1588–1594.
32. Dhurjati P., Mahadevan R. Systems Biology: The Synergistic Interplay between Biology and Mathematics. *Can. J. Chem. Eng.* 2008, **86**, 127–141.
33. Webe L. Applications of Genetic Algorithms in Molecular Diversity. *Current Opinion in Chemical Biology*. 1998, **2**, 381–385.
34. Dudasova D., Simon S., Hemmingsen P.V., Sjoblom J. Study of Asphaltenes Adsorption onto Different Minerals and Clays: Part 1. Experimental Adsorption with UV Depletion Detection. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*. 2008, **317**, 1–9.
35. Gonzalez G., Moreira M.B.C. The Wettability of Mineral Surfaces Containing Adsorbed Asphaltenes. *Colloids and Surfaces*, 1991, **58**, 293–302.
36. Gonzalez G., Middea A. The Properties of the Calcite-Solution Interface the Presence of Adsorbed Resins or Asphaltenes. *Colloids and Surfaces*. 1988, **33**, 217–229.
37. Bawn C.E.H. The Adsorption of Gases and Vapors on Plane Surfaces. *J. Am. Chem. Soc.* 1932, **54**, 72–86.
38. Harter R.D., Baker D.E. Applications and Misapplications of the Langmuir Equation to Soil Adsorption Phenomena. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 1977, **41**, 1077.
39. Sohn S., Kim D. Modification of Langmuir Isotherm in Solution Systems-definition and Utilization of Concentration Dependent Factor. *Chemosphere*. 2005, **58**, 115–123.
40. Kinniburgh D.G. General Purpose Adsorption Isotherms. *Environ. Sci. Technol.* 1986, **20**, 895–904.
41. Longhinotti E., Pozza F., Furlan L., Sanchez M.D.N.D., Klug M., Laranjeira M.C.M., Favere V.T. Adsorption of Anionic Dyes on the Biopolymer Chitin. *J. Braz. Chem. Soc.* 1998, **9**, 435–440.
42. Michalewicz Z. *Genetic Algorithms + Data Structures = Evolution Programs*. Springer-Verlag, New York, 1996.
43. Koza J.R. *Genetic Programming*. MIT Press, Cambridge, MA, 1992.

44. Sivanandam S.N., Deepa S.N. *Introduction to Genetic Algorithms*. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 2008.
45. Legates D.R., McCabe Jr.G. Evaluating the Use of Goodness of Fit Measures in Hydrologic and Hydroclimatic Model Validation. *J. Water Resour. Res.* 1999, **35**, 233–241.
46. Ho Y.S., Wang C.C. Pseudo-isotherms for the Sorption of Cadmium Ion onto Tree Fern. *Proc. Biochem.* 2004, **39**, 761–765.
47. Castillo J., Fernandez A., Ranaudo M.A., Acevedo S. New Techniques and Methods for the Study of Aggregation, Adsorption, and Solubility of Asphaltenes. Impact of these Properties on Colloidal Structure and Flocculation. *Petrol. Sci. Technol.* 2001, **19**, 75–106.

Received 30.09.11

### Реферат

В статье рассматривается модифицированная изотерма Ленгмюра, первоначально разработанная для адсорбции асфальтенов, извлеченных из сланцевого масла и растворенных в толуоле, на каолине, смектитах, флюорите и гематите. Параметры модифицированной изотермы Ленгмюра, полученные с помощью четырех линейных уравнений с использованием линейного метода оказались различными. Предлагаемая модификация обоснована тем фактом, что прямое использование изотермы Ленгмюра приводит к недостаточному соответствию данных. В данной статье показано, что можно добиться улучшения соответствия данных простой модификацией, с введением коэффициента концентрации  $X$ . Представлены четыре модели модифицированной линейаризованной изотермы Ленгмюра и одна модель нелинейаризованной изотермы Ленгмюра для сравнения коэффициентов концентрации; для исследования нелинейаризованной формы применяется генетический алгоритм. Этот алгоритм применяется для оптимизации модифицированных констант Ленгмюра с целью более точной оценки параметров модели. Полученные результаты демонстрируют, что наилучшее соответствие адсорбционных данных дает именно применение генетического алгоритма. Кроме того, было выявлено, что только поверхность гематита, из всех упомянутых выше минералов, дает на графике изотерму многослойной адсорбции.

---

# MATHEMATICAL MODELING OF THE INFLUENCE OF MAIN CARBURIZING THERMOCHEMICAL TREATMENT PARAMETERS ON THE SURFACE HARDNESS OF PARTS MADE OF MSRR 6009 STEEL

D. Păun\*, M. Cojocaru\*, V. Mihailov\*\*

\* University "POLITEHNICA", Bucharest, Romania,

Splaiul Independentei, nr. 313, sector 6, Bucuresti, CP 060042, [mocojocaru2005@yahoo.co.uk](mailto:mocojocaru2005@yahoo.co.uk)

\*\* Institute of Applied Physics, Academy of Sciences of Moldova,

5 Academiei str., Chisinau, MD-2028, Republic of Moldova, [valentin.mihailov@gmail.com](mailto:valentin.mihailov@gmail.com)

The paper describes application of mathematical modeling to study the influence of the main technological parameters of the thermochemical carburizing of the MSSR 6009 steel, such as: the carburizing temperature,  $T_K$ ; the maintaining time at carburizing temperature –  $t_K$ ; and the carbon potential for carburizing process –  $C_{pot.K}$ , on the surface characteristics and the hardness of parts made of the MSSR 6009 steel, used in aerospace industry.

УДК 621.785.53

## INTRODUCTION

The complexity of the phenomena involved in the processes of thermochemical treatment excludes the study of these processes with the classical experimental research methods, which are characterized by major difficulties in implementation and, in most cases, do not lead to reliable results.

Solution of problems in the experimental research of processes, based on diffusion phenomena using experimental methods, requires the application of the scheduled experimental methods, thus permitting to realize the empirical mathematical models, which can be obtained either by passive or by active experimental methods [1].

The majority of information presented in literature, concerning MSRR 6009 steel, used in aerospace industry, characterizes that steel mostly in terms of indicators of its mechanical characteristics when it is used for fabrication of parts hardened by the thermochemical treatment with carbon cement. The literature available to the authors does not describe concrete ways by which these indicators can be obtained, which is surprising. The majority of the works in the field of the thermochemical treatment research present the information concerning the relatively modest performance of the carbon hardened AISI 8620 steel, with low alloying elements [2]. This is why the present paper aims at filling some of the information gaps concerning specific aspects of the carburizing process of parts from the MSRR 6009 steel, as well as establishing how the main process parameters influence the Rockwell Hardness surface parts. For carburized parts from MSRR 6009 steel, used in aerospace industry, high wear and toughness characteristics are obligatory because those parts are used to fabricate components for gears that must be strong enough to face overloads in case of an accident.

### 1. THE STUDY OF THE INFLUENCE OF THERMAL, TEMPORAL AND CHEMICAL PARAMETERS ON THE SURFACE HARDNESS OF PARTS USING THE ACTIVE EXPERIMENTAL SCHEDULED METHOD AND THE SECOND-ORDER NONCOMPOSITIONAL PROGRAMMING

The existing information about the processes based on diffusion phenomena generally requires to use the second-order noncompositional programming for the explanation of interactions between process parameters (independent parameters) and their effects on the level of variation of structural features and the respective values of physical and mechanical characteristics (dependent parameters) [3].

The reason for using this type of programs consists, on the one part, in the fact that the processes underlying the formation of diffusion layers cannot be mathematically defined using linear models [4, 5] and, on the other part, there is sufficient knowledge concerning the range where the values of interest can be found. In order to solve the problem it is necessary to explain the experimental data using a second-order nonlinear equations of the form:

$$Y = b_0 + \sum_{\substack{i=1 \\ 1 \leq i \leq k}}^k b_i x_i + \sum_{\substack{i=1, j=1, i \neq j \\ 1 \leq i < j \leq k}} b_{ij} x_i x_j + \sum_{i=1}^k b_{ii} x_i^2 + \dots \quad (1)$$

where  $Y$  is the dependent parameter investigated, and  $x_i, x_j$  are independent parameters that influence the dependent parameter under investigation in the present paper.

Independent variables ( $x_i \dots$ ) studied were those related to the carbon enrichment phase: isothermal temperature  $T_K$  ( $x_1$ ), the maintaining time  $t_K$  ( $x_2$ ) at carburizing temperature and the carbon potential  $C_{pot k}$ , ( $x_3$ ). In the context of the second-order, noncompositional programming was imposed to vary the three independent variables at three levels of value, -1, 0, and 1. A second-order noncompositional programming plan is itself a selected segment of the factorial experiment  $3k$  ( $k$  is the number of factors or independent variables). Those features that allow for a more complete characterization of the effects of surface enrichment in carbon due to the maintenance of the MSRR 6009 steel parts in the enriched gaseous hydrocarbon (methane) atmosphere were selected as dependent variables of the process ( $Y_1 \dots Y_n$ ),.

The second-order noncompositional programming matrix, for  $k = 3$ , the basic level, its range of variation and the results of measurements of the parts surface hardness are presented in table 1.

Table 1. Noncompositional programming matrix of the second order ( $k = 3$ )

–	F.V.	Independent parameters			[HRC] <sub>SUP.</sub>
		1*	2*	3*	[HRC]
Code	$X_0$	$X_1$	$X_2$	$X_3$	Y
Basic level ( $Z_{i0}$ )		925	6	0,9	–
Range variation ( $\Delta Z_i$ )		25	3	0,2	–
Higher level ( $Z_{i0} + \Delta Z_i$ )		950	9	1,1	–
Lower level ( $Z_{i0} - \Delta Z_i$ )		900	3	0,7	–
EXP.nr.1	+1	+1	+1	0	61
EXP.nr.2	+1	+1	-1	0	61.5
EXP.nr.3	+1	-1	+1	0	61
EXP.nr.4	+1	-1	-1	0	63
EXP.nr.5	+1	+1	0	+1	60
EXP.nr.6	+1	+1	0	-1	60
EXP.nr.7	+1	-1	0	+1	63
EXP.nr.8	+1	-1	0	-1	60
EXP.nr.9	+1	0	+1	+1	62.5
EXP.nr.10	+1	0	+1	-1	60
EXP.nr.11	+1	0	-1	+1	63
EXP.nr.12	+1	0	-1	-1	62
EXP.nr.13	+1	0	0	0	61
EXP.nr.14	+1	0	0	0	60
EXP.nr.15	+1	0	0	0	61.5

Where: F.V. – fictive variable; \*1 – carburizing temperature,  $T_K$  [ $^{\circ}C$ ]  $Z_1$ ; \*2 – maintaining time at carburizing temperature,  $t_K$ , [hours],  $Z_2$ ; \*3 – carbon potential for carburizing process  $C_{pot.k}$ , [%C]  $Z_3$

This paper has taken into consideration (as dependent variable) one of the most important mechanical characteristic variables of carbon hardened case, the part surface hardness, expressed in Rockwell (HRC) units, which together with other characteristics, such as the effective case depth ( $\delta_{ef}$ ) expressed in [mm], the near surface carbon content ( $C_{0.1mm}$ ), the austenite retained proportion ( $\%RA_{0.1mm}$ ), the microhardness ( $HV_{0.1mm}$ ), all of them measured to the 0.1 mm distance from the workpiece surface and the case depth affected by the internal oxidation, characterize the quality of the carburizing process.

The samples on which measurements were made to assess the surface hardness were taken from the final heat treated parts (subcritical annealing, hardening, subzero cooling and tempering), which were used for metallographic evaluation.

To establish the algorithm for determining particular forms of nonlinear models for the dependent variable under discussion, for the processing of the experimental results obtained, it is necessary to follow

the steps below:

- Calculation of nonlinear model coefficients ( $b_0, b_i, b_{ij} \dots$ );
- Statistical verification of nonlinear model coefficients;
- Calculation of the reproducibility of results dispersion.
- Verification of the concordance of nonlinear models adopted.

## 2. EXPERIMENTAL

### 2.1 THE ACTUAL DEVELOPMENT OF EXPERIMENTAL BATCHES AND MODALITIES FOR DETERMINING AND EVALUATING THE EXPERIMENTAL RESULTS

The experiments were conducted in a batch furnace in endogas atmosphere enriched with methane. The chemical composition of the samples used (MSRR 6009 steel) is presented in table 2.

*Table 2. Chemical composition of MSRR 6009 steel*

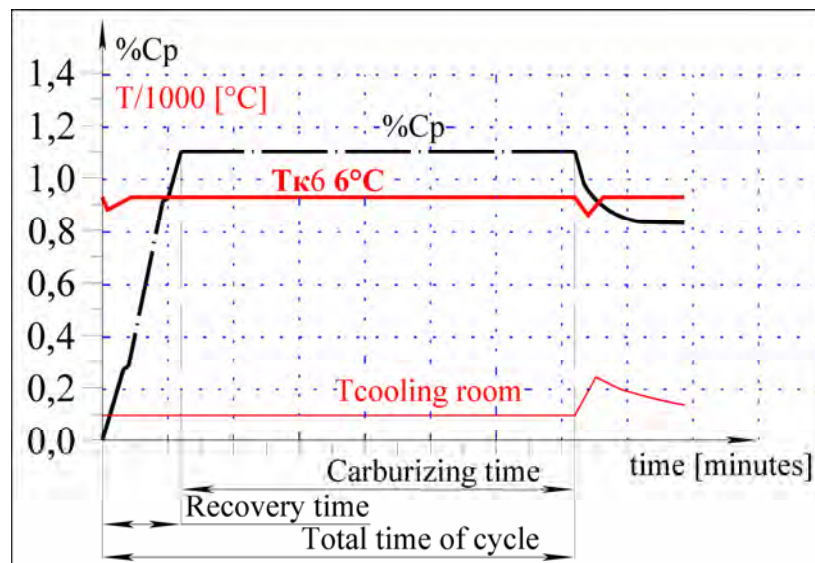
Alloy (steel)	Elements content, %					
MSRR 6009	C	Si	Mn	Cr	Mo	Ni
min.	0.14	0.1	0.2	1.0	0.2	3.8
max.	0.18	0.4	0.5	1.4	0.3	4.3
actual	0.16	0.2	0.5	1.20	0.25	4.10

In order to study the influence of independent parameters (temperature, maintaining time and carbon potential) on the microstructure and on the physical and mechanical characteristics (surface hardness), as dependent parameters, fifteen carburizing batches were carried out, of which the last three were performed under the same conditions of temperature, time and carbon potential.

For each batch of experiments, the temperature, the carbon potential and the actual variation of them were recorded. Table 1 presents the parameters (thermal, temporal and chemical) adopted in running fifteen experiments.

All real cycles show the same general aspects of which the most significant features are the following two (see fig. 1):

1) The batches loading were carried out in the preheated furnace to the carburizing temperature process. During the batches loading, the furnace temperature was set down at 50–60°C, below the initial point setting temperature. After about 12–16 minutes, the batch temperature reached the temperature programmed for carrying out the carburizing cycle, and the recording of the maintaining time for the process was done only after the carbon potential of atmosphere in the furnace has reached the prescribed value, specific to each experimental cycle. For this reason, the effective thermal cycles are easily moved to the right (recovery time), with a period of time which accounts for the time of the batch loading, batch reheating to the process temperature and the time for achieving the atmosphere of the prescribed carbon potential in the furnace.



*Fig. 1. General characteristics of thermal and chemical cycles used in experimental study*

2) Real chemical cycles show a certain delay in the same initial period (recovery time) until achieving the atmosphere of the prescribed carbon potential in the furnace, whose duration varies according to the prescribed value of the carbon potential.

Taking into consideration that chemical and thermal cyclings displacements are systematic, uniform and proportional to the carbon potential and carburizing temperature in all experimental batches, the displacements have not altered the types and degrees of the influence of independent variables (process parameters) on the dependent variables (features) and on the experimental results obtained.

## 2.2 THE HRC SURFACE PARTS EVALUATION

The specimens ( $\varnothing$  18.5 mm x 30 mm) to the measure the HRC surface hardness of parts were taken from the carbon hardened samples finally heat-treated, which were used for metallographic evaluations.

Table 1 presents the values obtained for the surface HRC parts.

## 3. EXPERIMENTAL RESEARCH RESULTS

The mathematical model was accomplished by determining the regression equations, able to allow for the prediction performance that can be obtained by choosing the concrete conditions of the carburizing process on the parts made of MSRR 6009 steel for the aerospace industry.

After the stages of calculating of the coefficients and statistical verifications specific to the programming method chosen, the following particular forms of the regression equations, specific to the steel under investigation, have resulted:

$$Y = 60.833 - 0.625X_2 + 1.125X_3 - 1.375X_1X_3, \quad (2)$$

$$[HRC]_{SUP} = -171.917 + 0.2475T_K - 0.208t_K + 260C_{pot} - 0.275T_K C_{pot}. \quad (3)$$

Equations (2) and (3) represent the encoded and decoded forms of a mathematical model of the hardness surface of parts, expressed in HRC units, respectively.

## 4. ANALYSIS AND INTERPRETATION OF EXPERIMENTAL RESEARCH RESULTS

The comparative analysis of the two equations shows that the terms with the greatest influence are the terms of the first-order degree ( $X_1$ ,  $X_2$ ,  $X_3$ , and  $T_K$ ,  $t_K$ ,  $C_{pot}$ , respectively  $\kappa$ ), and that the second-degree term of the form  $X_1X_3$  ( $T_K \cdot C_{pot} \kappa$ ) has significant influence in both equations.

Based on this finding, it can be concluded that the mathematical model deduced is predominantly linear, the fact also confirmed by the aspects of response surfaces and by the positions of certain isoproperties areas of the HRC surface hardness (see fig. 2. – A, B, C, D, E and F).

The analysis of the encoded equation (2) shows that the coefficient for the independent variable  $X_3$  (first order term) is positive, which leads to the conclusion that the value of  $Y$  (HRC) increases with the increase of the value of this independent variable. The coefficients for  $X_2$ , and  $X_1X_3$  are negative, which leads to the conclusion that the value of  $Y$  (HRC) decreases with the increase of the values of  $X_1$  and  $X_2$  independent parameters.

Regarding the numerical value and the sign of the influence coefficients which determine the degree and the direction of the influence of independent variables, these may be more strongly evident in the case of decoded equation, in which the  $b_i x_i$ ,  $b_{ij} x_{ij}$  products are terms whose algebraic summing permits to obtain the dependent parameter value (see table 3).

Table 3. Detailed calculation of the surface HRC hardness in the concrete case (base level of independent parameters:  $T_K = 925^\circ\text{C}$ ;  $t_K = 6$  hours;  $C_{pot\kappa} = 0.9\%C$ )

Characteristic	$b_0$	$b_1 T_K$	$b_2 t_K$	$b_3 C_{pot\kappa}$	$b_{13} T_K C_{pot\kappa}$	$Y_{\text{calculated}}$
$[HRC]_{SUP}$	-171.917	228.937	-1.24875	234	-228.9380	60.83

In the regression decoded equation we observe that:

– the first-order term in  $C_{pot\kappa}$  ( $260C_{pot}$ ) is positive (234, which leads to the conclusion that the value of the  $Y$  (HRC) increases with the increase of  $C_{pot\kappa}$  value;

– the first-order term in  $t_K$  ( $-0.208t_K$ ) has negative value (-1.24875), which leads to the conclusion that the value of the  $Y$  (HRC) decreases with the increase of  $t_K$ ;

– the increasing tendency of the surface hardness caused by the first-order term  $0.2475T_K$ , whose absolute value is 228.937, is annihilated by the second-order term in  $T_K C_{pot K}$  ( $-0.275T_K C_{pot}$ ) whose the absolute value is ( $|-228.9380|$ ).

The analysis presented above demonstrates that the statistical ensemble of the carburizing process the carbon potential has a positive influence on the value of the surface hardness but the time and temperature have a negative influence on this characteristic.

### 5. GRAPHICAL PROCESSING OF EXPERIMENTAL RESULTS

The graphical processing of the experimental research results (fig. 2) creates a more suggestive picture of the manner in which the three independent variables of the carburizing process: the temperature at which that process is carried out,  $T_K$ ; the maintaining time at this temperature,  $t_K$ ; and the carbon potential,  $C_{potK}$ , of the furnace atmosphere influence the value of the value of the HRC surface hardness.

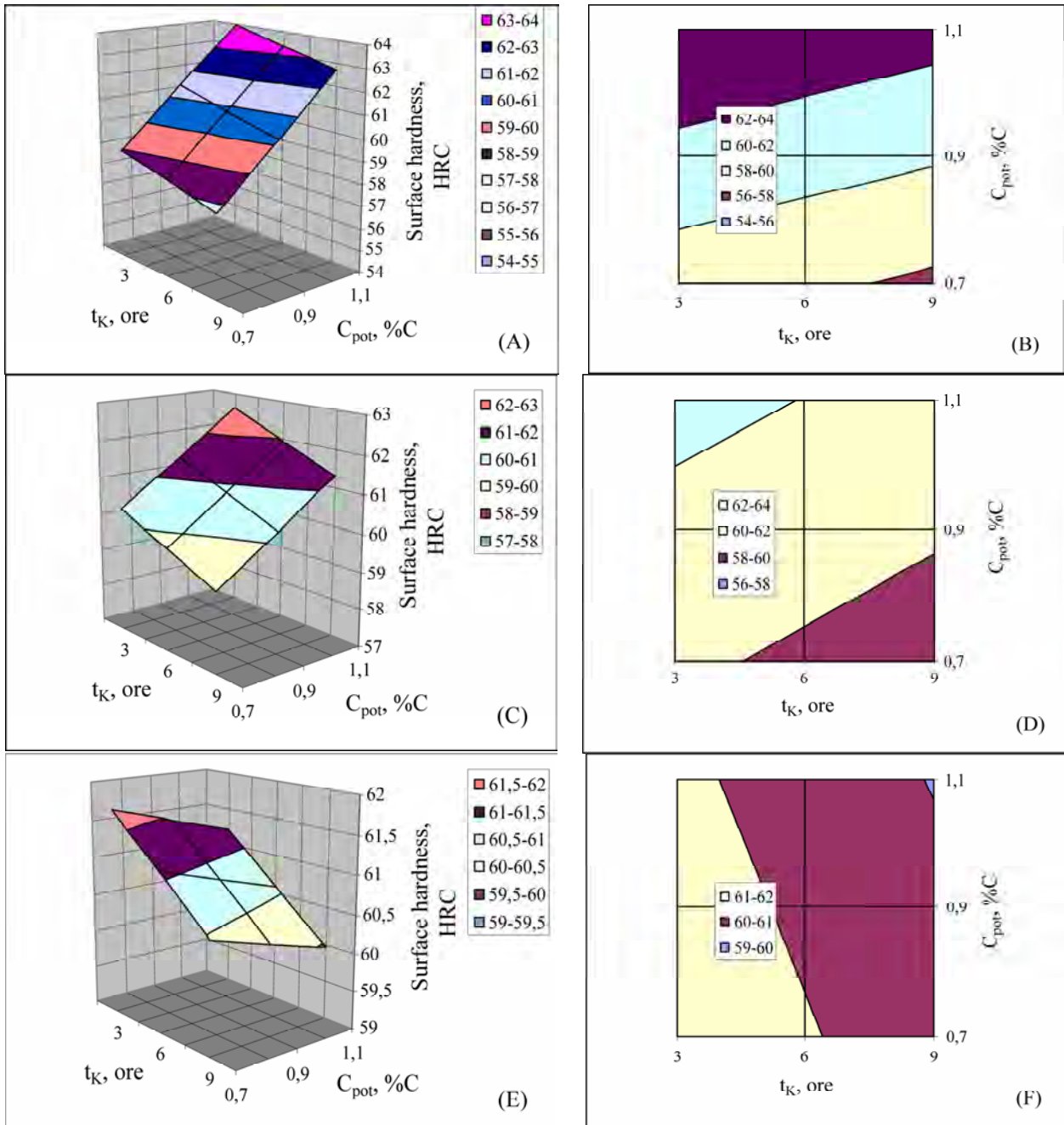


Fig. 2. Surfaces response of the mathematical model that describes the variation of HRC surface hardness at the temperatures: (A)  $T_K = 900^\circ\text{C}$ , (C)  $T_K = 925^\circ\text{C}$  and (E)  $T_K = 950^\circ\text{C}$ ; and the delimitation areas of isoproperties (B) (D) (F), depending on the temporal and chemical parameters of the process in carburizing MSRR 6009 steel parts



The charts presented below were drawn using one proper regression equations (coded or encoded) of the mathematical model established. Also the values (-1, 0, 1) were assigned to one of the process parameters (temperature in this case), corresponding to the three levels of variation specified in the second-order noncompositional (for  $k = 3$ ) programming matrix of the experiment.

## 6. CONCLUSIONS

From the analysis of the experimental study results concerning the influence of the three main technological parameters: thermal, temporal and chemical, of the carburizing process (which is based on the mass transport phenomena by diffusion) on the HRC surface hardness of the MSRR 6009 steel parts the following conclusions can be drawn:

1. The value of the HRC surface hardness is positive as influenced by the carbon potential of the furnace atmosphere and is negative by the time and the temperature values, according to the mathematical model, calculated and expressed by both equations (2 and 3). The negative influence of the increase of temperature and of the maintaining time of the carburizing process can be explained by the fact that the increase of the values of these two technological parameters leads to the increase of the austenitic grain size and the internal oxidation phenomenon. After hardening, a large proportion of the retained austenite is obtained, and at the surface, martensite is replaced by the high-temperature product troostite characterized by the low values of hardness.

2. To increase the surface parts hardness during the carburizing process, it is indicate to operate at low temperature and maintaining time (the minimum possible) and with a high value of the carbon potential (but not above 1.1%  $C_{\text{potK}}$ );

3. The mathematical model calculated in the present paper can be applied to the MSRR 6009 carburizing steel parts in order to estimate the HRC surface hardness in a wide range of temperatures ( $900^{\circ}\text{C} \leq T_{\text{K}} \leq 950^{\circ}\text{C}$ ), maintaining the time (3 hours  $\leq t_{\text{K}} \leq 9$  hours), carbon potentials ( $0.7\% \text{C} \leq T_{\text{K}} \leq 1.1 \% \text{C}$ ), and it can be applied to optimize the carburization process of the MSRR 6009 steel parts.

## REFERENCES

1. Taloi D., Florian E., Berceanu E. *Optimizarea proceselor metalurgice*. Bucuresti, Editura Didactică și Pedagogică, 1983.
2. Parrish G. *Carburizing, Microstructures and Properties*. AMS International, 1999.
3. Popescu N., Cojocaru M. *Cementarea oțelurilor prin instilarea lichidelor organice*. București, Editura Fair Matrix Rom, 2005.
4. Cojocaru M. *Procese de transfer de masă*. București, Editura Matrix Rom, 2004.
5. Cojocaru M., Târcolea M. *Modelarea interacțiunilor fizico-chimice ale produselor metalice cu mediile*. București, Editura Matrix Rom, 1998.

Received 03.11.11

## Реферат

В данной статье, с использованием методов математического моделирования, представлены результаты исследования влияния основных технологических параметров химико-термического науглероживания стали марки MSRR 6009, таких как: температура процесса –  $T_{\text{K}}$ ; длительность изотермической выдержки –  $t_{\text{K}}$ ; а также углеродный потенциал –  $C_{\text{пот. K}}$ , на характеристики структуры и поверхностную твердость деталей из стали MSRR 6009, применяемой в авиационной промышленности.

# ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НА ВРЕМЯ ГОРЕНИЯ РАЗРЯДА НИЗКОГО ДАВЛЕНИЯ В КВАРЦЕВОЙ РАЗРЯДНОЙ ТРУБКЕ С ЗАЩИТНЫМ СЛОЕМ

Л.М. Василяк, В.Я. Печеркин

*Объединенный институт высоких температур РАН,  
ул. Ижорская, 13, строение 2, г. Москва, 125412, Россия, [vpечerkin@yandex.ru](mailto:vpечerkin@yandex.ru)*

Показано, что увеличение температуры кварцевой разрядной трубки с защитным слоем из оксидов редкоземельных металлов на внутренней поверхности приводит к уменьшению времени горения дугового разряда низкого давления в инертных газах. Преобладающим механизмом, приводящим к уменьшению времени горения, в этом случае является потеря электронной эмиссии из-за полного распыления эмитирующего вещества оксидных электродов.

УДК 621.387

Дуговой разряд низкого давления широко используется для генерации ультрафиолетового и видимого излучений. В настоящее время широкое применение получили источники УФ излучения бактерицидного диапазона. Важный параметр таких источников излучения – полезное время работы, которое составляет от нескольких сотен часов для спектральных и до несколько тысяч часов для ксеноновых и ртутных источников излучения [1, 2]. Например, для ртутных стеклянных бактерицидных источников низкого давления величина интенсивности ультрафиолетового излучения может уменьшиться до 50% от начальной величины примерно после 3500 часов работы [2]. Для изготовления более мощных бактерицидных источников излучения используют кварц, так как он имеет более высокую температуру плавления и является более стойким материалом, чем стекло. Интенсивность УФ излучения кварцевых источников излучения уменьшается на 50% примерно через 6500 часов работы [3]. Для ряда применений, таких, например, как обеззараживание воды УФ излучением, требуются мощные высокоэффективные источники излучения с более длительным временем работы и малым спадом интенсивности. Ранее нами было показано, что наличие защитного слоя на внутренней поверхности кварцевых разрядных трубок увеличивает время горения разряда низкого давления в инертных газах почти на три порядка, а полезное время работы источников УФ излучения с защитным слоем увеличивается в несколько раз [4]. Для повышения мощности и сохранения высокой эффективности бактерицидных источников излучения низкого давления применяют амальгаму. Амальгама позволяет получить оптимальное значение паров ртути при более высокой температуре стенки разрядной трубки, что является необходимым условием достижения высокой эффективности источников излучения низкого давления. Кроме того, использование различных компонентов в амальгаме позволяет не только варьировать рабочую температуру, но и расширять температурный диапазон, в котором давление паров ртути близко к оптимальному. Это сделано для того, чтобы при изменении температуры среды, в которой находится разрядная трубка, мощность излучения оставалась на одном уровне. Температура воды или воздуха может изменяться в широком диапазоне. На практике при обеззараживании воды колебания температуры возможны от нуля до семидесяти градусов по Цельсию, следовательно, температура стенки разрядной трубки может изменяться в широких пределах. В зависимости от температуры стенки разрядной трубки полезное время работы источников УФ излучения может изменяться.

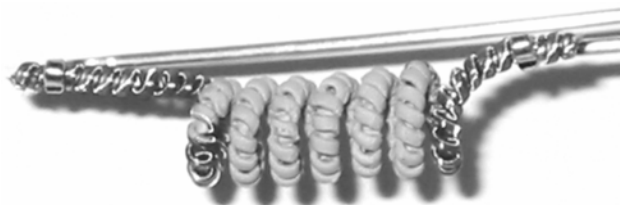
Цель настоящей работы – исследование влияния температуры кварцевой разрядной трубки с защитным слоем на внутренней поверхности на время горения дугового разряда низкого давления в смеси инертных газов.

Для определения влияния температуры на время горения дугового разряда в инертных газах были изготовлены 12 одинаковых экспериментальных образцов кварцевых разрядных трубок с длиной разрядного промежутка 450 мм. На внутреннюю поверхность всех трубок нанесли защитный слой из оксидов редкоземельных металлов. В оба конца разрядных трубок были заштампованы оксидные электроды и обработаны для всех образцов по одинаковой технологии. Все трубки наполнили смесью инертных газов Ne-Ar/30–70% до давления  $P = 0,3$  торр. После изготовления образцы распределили на 4 группы. Трубки первой группы были контрольными. Трубки второй обматывались ас-

бестом в зоне положительного столба так, чтобы электроды и приэлектродные области оставались открытыми. В трубках третьей группы асбестом обматывались электродные области, а зона положительного столба была открытой. И наконец, трубки четвертой группы полностью обматывались асбестом.

Разрядные трубки устанавливались горизонтально на тефлоновых держателях, в них зажигался разряд, измерялись падение напряжения на разряде и температура поверхности разрядной трубки в зонах положительного столба и электрода. Питание разряда осуществлялось от электронного пускорегулирующего аппарата (ЭПРА) переменным стабилизированным током величиной  $1,85 \pm 0,1$  А с частотой  $45 \pm 3$  кГц. Температура поверхности кварцевой трубки в зоне положительного столба определялась термопарным термометром Актаком АТТ-2000 с погрешностью не ниже  $\pm 3^\circ\text{C}$ . Термоконтакт между термопарой и колбой обеспечивался благодаря термопасте КПТ-8. Температура поверхности кварца в приэлектродной зоне измерялась с помощью хромель-алюмелевой термопары и вольтметра В7-40 (схема с холодным концом). Температура холодного конца термопары – с помощью ртутного термометра (цена деления  $1^\circ\text{C}$ ).

Эксперимент заканчивался самопроизвольным погасанием разряда во всех образцах. Визуальный осмотр после погасания показал, что электроды разрядных трубок всех четырех групп были полностью расплыны – либо с одного конца трубки, либо с обоих концов, что позволяет сделать заключение о полной потере эмиссионной способности электродов. Фотографии электродов до зажигания и после погасания разряда приведены на рис. 1 и 2. Следовательно, в данном случае погасание разряда связано с полной потерей эмитирующего вещества оксидными электродами.



*Рис. 1. Внешний вид оксидного электрода до ресурсных испытаний*



*Рис. 2. Внешний вид оксидного электрода после ресурсных испытаний*

Результаты измерений температуры и напряжения на кварцевых трубках в процессе горения разряда приведены на рис. 3 и 4. На рис. 3 показана зависимость температуры поверхности трубок от времени, усредненной по всем трубкам из каждой группы. На рис. 4 приведены зависимости напряжения, усредненные для каждой группы разрядных трубок. На рис. 3 видно, что температура положительного столба минимальна для ламп без асбеста в зоне положительного столба и максимальна для трубок, полностью обмотанных асбестом, так как в этом случае все излучение разряда идет на нагрев стенки. Следует отметить, что в процессе горения температура стенки кварца в зоне положительного столба постоянно возрастает. Скорость повышения температуры минимальна для трубок контрольной группы и максимальна для трубок, полностью обмотанных асбестом. Температура стенки кварца в электродной зоне выше, чем в области положительного столба. Однако она также минимальна для трубок контрольной группы и максимальна для трубок, полностью обмотанных асбестом. На рис. 3 также видно, что для трубок, обмотанных асбестом в электродной зоне, в период зажигания разряда температура сначала возрастает, а затем понижается и определенный период остается практически постоянной, а затем начинает быстро расти вплоть до момента погасания разряда. Для контрольной группы ламп температура в электродной области остается практически постоянной вплоть до времени, когда напряжение начинает резко возрастать, после этого мы также наблюдаем быстрое повышение температуры. Время горения разряда минимально для ламп второй группы и максимально для ламп контрольной группы, хотя по логике первым должен был погаснуть разряд в трубках 4-й группы. Этот эффект можно объяснить следующим образом. На рис. 4 видно, что область быстрого увеличения напряжения разряда 4-й группы начинается по времени раньше других групп, однако затем на определенный промежуток времени наклон кривой напряжения опять становится более пологим, и только после наблюдается резкий рост напряжения, приводящий к погасанию разряда. В то же время температура внешней поверхности кварца в электродной зоне стабилизируется на весь период пологого наклона напряжения. Так как температура внутренней стенки кварца в электродной зоне значительно выше, чем измеряемая нами на внешней поверхности, то она может достигать величины, при которой атомы ЦЗМ, покинувшие электрод и осажденные на стенку разрядной трубки вблизи электродной зоны, сами могут стать вторичными источниками электронов при бомбардировке высо-

коэнергетичными электронами, вылетающими с электрода. И только после того, как оксидный электрод полностью потеряет эмиссию, разряд гаснет.

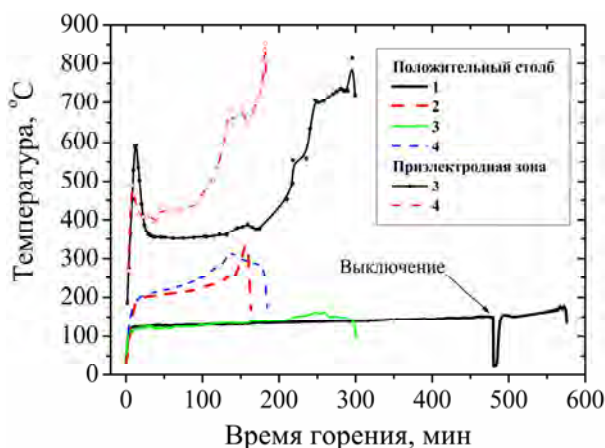


Рис. 3. Зависимости температуры поверхности кварца от времени горения разряда. 1 – контрольная группа ламп; 2 – теплоизоляция положительного столба; 3 – теплоизоляция электродной области; 4 – трубки, полностью обмотанные асбестом

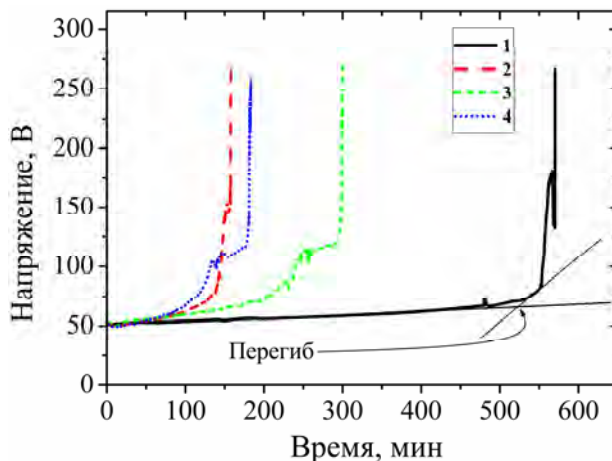


Рис. 4. Зависимости напряжения разряда при различных режимах. 1 – контрольная группа ламп; 2 – теплоизоляция зоны положительного столба; 3 – теплоизоляция электродной области; 4 – лампы, полностью обмотанные асбестом

По результатам проведенных экспериментов и выполненных ранее работ [5] можно сделать вывод, что наличие защитного слоя из оксидов редкоземельных металлов на внутренней поверхности кварца приводит к увеличению времени горения дугового разряда в инертных газах. Однако повышение температуры разрядной трубки с защитным слоем приводит к уменьшению времени горения, что необходимо учитывать при разработке оборудования для обеззараживания воды. Наиболее вероятно, что уменьшение времени горения обусловлено в первую очередь изменением газовой среды за счет взаимодействия разрядной плазмы с поверхностью кварца при повышенных температурах разрядной стенки. Продукты выделения вступают в плазмохимические реакции с эмитирующим веществом электродов, в результате чего отравляется оксидный катод, происходит его ускоренное распыление, и в конечном итоге электрод при длительной работе при высоких температурах теряет свою эмиссионную способность.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Рохлин Г.Н. *Разрядные источники света*. М.: Энергоатомиздат, 1991. 720 с.
2. *Справочная книга по светотехнике*. Под ред. Ю.Б. Айзенберга. М.: Знак, 2006. 972 с.
3. Васильев А.И., Костюченко С.В., Печеркин В.Я. и др. Влияние степени термообработки оксидных электродов на начальный спад бактерицидного излучения мощных амальгамных кварцевых ламп низкого давления. *Известия РАН. Серия физическая*. 2003, **67**(9), 1310–1313.

4. Василяк Л.М., Костюченко С.В., Печеркин В.Я. и др. Влияние защитного слоя на длительность горения и излучение кварцевых газоразрядных ламп низкого давления. *Письма в ЖТФ*. 2006, **32**(1), 83–88.
5. Vasil'ev A.I., Vasilyak L.M., Kostyuchenko S.V., Kudryavtsev N.N., Kuzmenko M.E. and Pecherkin V.Ya. Investigation of the Effect of a Protective Layer on Parameters of Quartz Low-pressure Gas-discharge Lamps with Oxide Electrodes. *Surface Engineering and Applied Electrochemistry*. 2007, **43**(1), 49–52.

*Поступила 05.08.11*

#### **Summary**

We are showed the burning time of low pressure discharge in quartz discharge tube with protective layer on the inner tube surface is decreased when the temperature is increased. The protective layer consists of rare-earth metal oxides. In this case the predominance mechanism of burning temperature decreasing is loss of electron emission by oxide electrodes from scattering of emitting substance.

---

# ВРЕМЕННАЯ ЗАВИСИМОСТЬ МАССОПЕРЕНОСА ПРИ ЭЛЕКТРОСЕПАРАЦИИ

Ф.П. Гросу, М.К. Болога, В.И. Леу, Ал.М. Болога

*Институт прикладной физики АН Молдовы,  
ул. Академией, 5, г. Кишинев, MD-2028, Республика Молдова, [mbologa@phys.asm.md](mailto:mbologa@phys.asm.md)*

Сформулирована одномерная задача массопереноса при электрической сепарации в электрическом фильтре с учетом его конструктивных особенностей. Окончательной целью работы является нахождение концентрации на выходе из электрофильтра как функции времени, то есть характеристики, используемой при практической эксплуатации электрофильтров, а также в экспериментальных исследованиях. Для этого пространство электрофильтра разделено на две зоны: эмиттера (очистки) и коллектора. Задача решается методом усреднения по всему объему электрофильтра и указанным областям. В результате она свелась к аппроксимации концентрации и ее производной по координате в пограничной плоскости, разделяющей зоны эмиттера и коллектора. При этом концентрация аппроксимирована введением усредняющего параметра, а производная – на основе идей пограничного слоя. Благодаря решению полученного дифференциального уравнения приведены частные решения, которые согласуются с опытными данными.

УДК 665:37.014

## ВВЕДЕНИЕ

В работе [1] приведены результаты экспериментальных исследований процесса электрической очистки (ЭО) подсолнечного масла от высокоомных восковых частиц. При этом установлено, что частицы оседают на поверхностях ловушек электрического фильтра (ЭФ) в виде сплошного слоя зарядом противоположного знака коллектора. Аналогичные исследования проводились [2] по ЭО трансформаторного масла от полупроводящих (окись хрома  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) или проводящих частиц (угольные), и очистка оказалась достаточно эффективной. В общих чертах разница между приведенными примерами состоит в том, что частицы во втором случае оседают в фильтрующий элемент (коллектор) не в виде прилипшего слоя, а в форме облака частиц, рассеянного по всему элементу. Это различие свидетельствует о том, что высокоомные частицы воска являются носителями гетерозаряда по отношению к коллектору и захватываются им. Полупроводящие и проводящие частицы также выполняют функцию носителей гетерозарядов, иначе бы не двигались к очистительному элементу (коллектору), однако, дойдя до электродов-ловушек, в силу их проводящей природы, отдают заряд и перезаряжаются, превращаясь в гомозаряды. Следовательно, после перезарядки они создадут противоположный поток массы точно так же, как обычная диффузия. Авторами [3] рассмотрен данный эффект и введена поправка к обычному коэффициенту диффузии в виде добавки, названной «электрическим» коэффициентом диффузии, который согласно числовым оценкам может значительно превысить обычный коэффициент диффузии. Таким образом, в случае высокоомных частиц (восковых) диффузионные процессы практически не проявляются, в то время как для полупроводящих или проводящих они существенны, особенно электродиффузионные.

Кроме электродиффузионных явлений, в [3] рассмотрено стационарное распределение концентрации в межэлектродном пространстве ЭФ. Причем распределение относится к одному циклу ЭО, то есть к одному объему рабочей ячейки в гидростатических условиях, при которых рабочая среда (смесь) не вводится и не выводится из ячейки. Полученное решение, помимо зависимости концентрации от координаты  $z$ , путем интегрирования по ней позволяет найти остаточную (теоретически при  $t \rightarrow \infty$ ) концентрацию дисперсных частиц. Вместе с тем важной характеристикой любого электрофильтра является *время очистки*, его нельзя найти на основе стационарных решений задачи. Кроме того, экспериментальные данные по электрической фильтрации обычно приводятся в виде зависимостей концентрации на *выходе* ЭФ от времени (рис. 1). Для теоретической интерпретации этих зависимостей необходим поиск нестационарных характеристик. В этой связи данная работа, являясь в определенной степени продолжением [3], преследует цель ответить на эти вопросы. С учетом сложности решения нестационарных задач искались приближенные подходы, доступные для инженерных расчетов по оптимизации и созданию электрических фильтров. Поскольку при дальнейшем рассмотрении большое значение имеют конструктивные особенности фильтра и принцип его действия, приведем краткое его описание согласно [1].

## КОНСТРУКТИВНЫЕ ОСОБЕННОСТИ ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ФИЛЬТРА

Схематически экспериментальный электрофильтр представлен на рис. 1. На верхний электрод 1, представляющий медную проволоку с перфорированной изоляцией, подавалось отрицательное напряжение. По аналогии с газами перфорации играли роль коронирующих игл, и при достаточном напряжении на них возникал «коронный» разряд, сопровождаемый «электрическим ветром» (ЭВ).

Этот электрод с насечками (перфорациями) 3 является эмиттером (инжектором зарядов). Противоположным электродом служила заземленная пластина 2, вблизи которой смонтирована система металлических пластинок 4, электрически заизолированных от электродов 1 и 2. Пластины принимали потенциалы окружающей среды («плавающие» потенциалы). Такая система играла роль электрических ловушек примесных частиц. Разделение фаз происходит за счет того, что дисперсная составляющая в поле коронного разряда (эмиттера) заряжается (в нашем случае – отрицательно) и под действием кулоновских сил  $q \cdot E$  отталкивается вниз к противоположному электроду, где частицы и попадают в ловушки. Поэтому противоположный электрод вместе с ловушками играет роль коллектора частиц, о чем уже упоминалось. Заметим, что при указанном на рис. 1 расположении ЭФ частицы оседают в коллектор и за счет сил тяжести  $m_0 \cdot g$ , где  $m_0$  – масса частиц. Более того, электрический ветер также благоприятствует конвективному переносу частиц в коллектор с некоторой эффективной скоростью  $v$ . Роль ЭВ состоит и в выравнивании концентрации по объему электрофильтра.

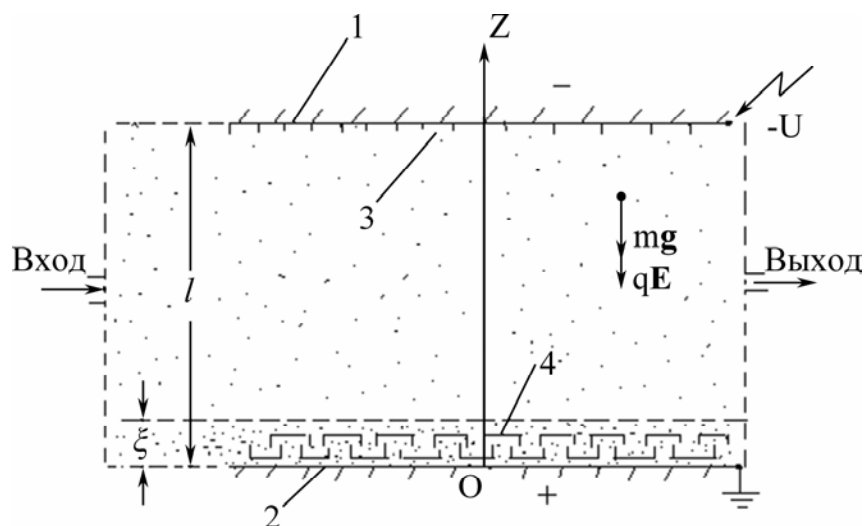


Рис. 1. Принципиальная конструкция электрофильтра

В дальнейшем полагаем, что коллектор занимает пространство шириной  $\xi$ , а остальное пространство шириной  $l - \xi$ , где  $l$  – расстояние между электродами, назовем зоной эмиттера, или очистки (рис. 1).

### МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТОВ И ОСНОВНЫЕ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

Эти вопросы детально рассмотрены в работе [1], здесь же коснемся их для понимания существа постановки задачи и ее решения. Прежде всего, заметим, что ЭО можно провести в двух режимах: статическом и динамическом. В первом – рабочая ячейка заполняется исследуемой смесью, затем в отсутствие подачи и эвакуации жидкости включается электрическое поле и начинается разделение фаз – дисперсные частицы перемещаются вниз (рис. 1), покидая зону очистки и одновременно заполняя коллекторную. Через определенные промежутки времени (5 мин) из зоны очистки через эвакуационный вентиль брались незначительные по объему пробы для определения концентрации в них.

Во втором случае рабочая среда подается и отводится из рабочей ячейки непрерывно. Естественно, чем больше расход, тем менее эффективна очистка, ибо не вся поступающая в ячейку жидкость успевает пройти обработку. При весьма малых расходах жидкости качество очистки приближается к статической. В дальнейшем при теоретических анализах будем ограничиваться рассмотрением статической очистки, то есть «одноразовой» сепарации, при которой общая масса примесей отделяется от замкнутой фазы к фронтальному входу в коллектор, оставаясь постоянной по всему объему рабочей ячейки в любой момент времени. Решив статическую задачу, можно приступить к динамической – проточной очистке.

Типичные результаты [2] приведены на рис. 2 – относительные концентрации  $\varphi/\varphi_0 \equiv \varphi^*(t)$  в массовых процентах в зависимости от времени  $t$ . Кривые 1, 2 соответствуют постоянному расходу жидкости при различных напряжениях  $U$  на электрофильтре. С повышением  $U$  глубина очистки увеличивается. Кривая 3 свидетельствует о том, что высокую эффективность очистки можно достичь и при больших расходах  $Q$  путем увеличения напряжения на электрофильтре.

Просматривается экспоненциальный характер уменьшения относительной концентрации  $\varphi/\varphi_0 \equiv \varphi^*(t)$  со временем  $t$ , и по истечении 15–20 мин очистка практически прекращается. Причем прекращается ли процесс асимптотически или внезапно, трудно сказать, поскольку по физическим соображениям возможны оба случая. Аналогичные экспериментальные результаты относительно прекращения очистки наблюдаются и в случае непроводящих микронных восковых частиц [1], то есть высокоомных в подсолнечном масле, которые объяснены двояко [4]: экранировкой поля объемным гетерозарядом слоя частиц, осевших на поверхности коллектора, либо электрическим сопротивлением этого слоя.

Однако для полупроводящих и проводящих частиц такое объяснение непригодно из-за перезарядки частиц на коллекторе, ввиду их достаточно большой электропроводности. Как отмечалось, частицы образуют не прилипший слой, а рассеянное по пространству коллектора облако (см. рис. 1). Поэтому в этих задачах массопереноса существенную роль должна играть диффузия, которая рассмотрена ранее [3], и показано, что следует также учесть упомянутую «электрическую» диффузию. В связи с изложенным рассмотрим задачу о нестационарном массопереносе.

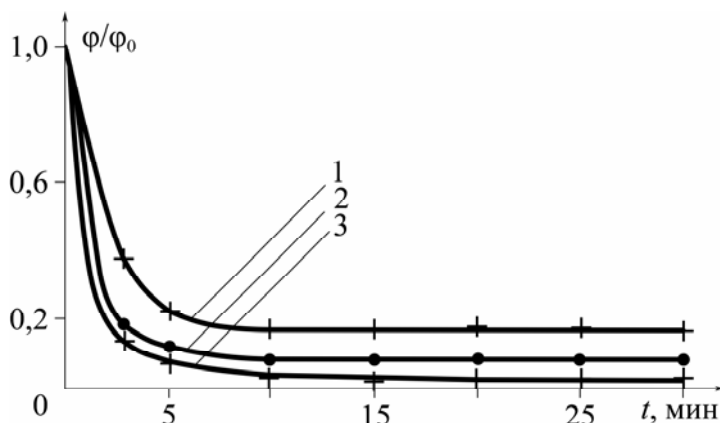


Рис. 2. Зависимость остаточной концентрации примеси частиц  $Cr_2O_3$  в трансформаторном масле от времени.  $\varphi_0 = 0,05\%$ ,  $U, 10^3 В$ : 1 – 6; 2 – 9; 3 – 15;  $Q, мл/мин$ : 1, 2 – 7,0; 3 – 10,0

### ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ

В условиях экспериментальной ситуации (рис. 1) предстоит теоретически интерпретировать кривые, представленные на рис. 2, но первоначально следует уточнить, о какой концентрации идет речь. Поскольку пробы для измерений брались из зоны очистки « $l-\xi$ », то на вертикальной оси рис. 2 отложены средние концентрации из этой зоны (см. «Выход» на рис. 1). Таким образом, ставится задача о нахождении средней концентрации примесей в зоне очистки как функции времени. Обозначив зону коллектора цифрой «1», зону эмиттера – цифрой «2», соответственно средние концентрации в этих областях – как функции от времени  $\bar{\varphi}_1(t)$  и  $\bar{\varphi}_2(t)$ , находим  $\bar{\varphi}_2(t)$ .

Для этого исходим из общих уравнений конвективной диффузии [5], модифицированных в [3]:

$$\frac{\partial \varphi}{\partial t} = D_* \cdot \frac{\partial^2 \varphi}{\partial z^2} + w \cdot \frac{\partial \varphi}{\partial z}, \quad 0 < z < l, \quad (1)$$

где  $l$  – расстояние между электродами (рис. 1), и введено обозначение

$$w \equiv \frac{b|q|j}{\sigma} + v + m_0 g b$$

– величина суммарной эффективной скорости; первое слагаемое представляет сквозную скорость, обусловленную кулоновской силой;  $b$  – подвижность частиц;  $q$  – электрический заряд;  $E = j/\sigma$ ;



$j$  – плотность тока разряда;  $\sigma$  – удельная электропроводность;  $v$  – «эффективная» скорость электрического ветра, которая может быть оценена согласно [6]:

$$v = c \cdot \frac{v}{d} \cdot \left( \frac{j d^3}{k \gamma v^2} \right)^{1 \rightarrow 0,5},$$

где  $v = \eta/\gamma$  – кинематическая вязкость;  $\kappa$  – подвижность ионов знака коронирующего электрода;  $d$  – характерный размер коронирующего электрода;  $c$  – коэффициент пропорциональности,  $c \sim 1$ . Показатель степени уменьшается от 1 до 0,5 по мере развития ЭВ от ламинарного режима до турбулентного. Для общности и сравнений учтена и скорость, обусловленная силой тяжести частиц, – последнее слагаемое.

В уравнении (1) под  $D_*$  следует подразумевать обобщенный коэффициент диффузии [3]:

$$D_* \equiv D + \frac{b m_0 \cdot j^2}{\gamma \cdot \sigma} \cdot \left| \frac{d\tau}{d\varphi} \right|. \quad (2)$$

Второму слагаемому в (2) можно придать смысл «электрического» коэффициента диффузии, обозначив

$$D_e \equiv \frac{b m_0 \cdot j^2}{\gamma \cdot \sigma} \cdot \left| \frac{d\tau}{d\varphi} \right|, \quad (3)$$

где  $\tau = \varepsilon/\sigma$  – время электрической релаксации, а подвижность частиц определяется из формулы Стокса [5]

$$b = 1/(6\pi\eta r), \quad (4)$$

причем, зная эту величину, обычный коэффициент диффузии можно найти по формуле Эйнштейна:

$$D = kT b = kT/(6\pi\eta r), \quad (5)$$

где  $k$  – постоянная Больцмана;  $T$  – абсолютная температура.

К уравнению (1) следует привести начальные и граничные условия. Считаем, что концентрация в начальный момент времени  $t = 0$  постоянна, равная  $\varphi_0$ , по всему объему экспериментальной ячейки. Кроме того, положим, что на твердой непроницаемой поверхности коллектора (при  $z = 0$ ) и на верхнем электроде (при  $z = l$ ) плотности потоков массы, даваемые формулой

$$i = D_* \cdot \frac{\partial \varphi}{\partial z} + w \cdot \varphi,$$

равны нулю. Таким образом, краевые условия гласят:

$$\varphi(z, t)|_{t=0} = \varphi_0 = \text{const}; \left( D_* \cdot \frac{\partial \varphi}{\partial z} + w \cdot \varphi \right) \Big|_{z=0; l} = 0. \quad (6)$$

В работе [3] решена стационарная задача ( $\partial \varphi / \partial t = 0$ ), когда плотность потока массы равна нулю при любых  $z$ . Далее рассмотрим нестационарное уравнение (1) под аспектом задачи о нахождении средней во времени концентрации в зоне очистки, то есть функции  $\overline{\varphi_2}(t)$ . Строго говоря, решение требует знания полного распределения  $\varphi(z, t)$ , которое, однако, найти весьма сложно. Поэтому будем искать приближенное решение, пригодное для физической трактовки экспериментальных данных и в конечном счете – для инженерных расчетов.

#### РЕШЕНИЕ ЗАДАЧИ

Как уже отмечалось, пространство внутри фильтра разбивается на две области. Пусть распределение концентрации в какой-то момент времени  $\varphi(z, t)$  имеет вид согласно рис. 3. Равенство  $z = \xi$

есть уравнение плоскости, разделяющей эти две области. Площадь, ограниченная сверху кривой  $\varphi(z, t)$ , снизу – отрезком оси абсцисс  $0 \leq z \leq l$ , на основе теоремы о среднем равна:

$$S_0 = \int_0^l \varphi(z, t) \cdot dz = l \cdot \bar{\varphi}, \quad (7)$$

где черта означает среднее значение. Покажем, что оно равно начальной концентрации:  $\bar{\varphi} = \varphi_0$ . Действительно, поскольку вся масса по объему ячейки в процессе разделения может лишь перераспределяться, оставаясь в целом постоянной, то будем иметь:

$$m = \int_{(m)} dm = \gamma \int_0^l \varphi \cdot S \cdot dz = \gamma \cdot S \cdot \int_0^l \varphi \cdot dz = \gamma \cdot S \cdot l \cdot \bar{\varphi} = \gamma \cdot V \cdot \bar{\varphi} = \gamma \cdot V \cdot \varphi_0 \Rightarrow \bar{\varphi} = \varphi_0 \quad (8)$$

– требуемое равенство. Здесь  $S$  – площадь поперечного (рабочего) сечения ЭФ.

С другой стороны, интеграл (7) можно разбить на сумму двух (см. рис. 3):

$$S_0 = S_1 + S_2 = \int_0^{\xi} \varphi(z, t) \cdot dz + \int_{\xi}^l \varphi(z, t) \cdot dz \Rightarrow l \cdot \varphi_0 = \xi \cdot \bar{\varphi}_1(t) + (l - \xi) \cdot \bar{\varphi}_2(t) = \text{const}, \quad (9)$$

где  $S_1$  и  $S_2$  – площади под кривой  $\varphi(z, t)$  над отрезками  $[0; \xi]$  и  $[\xi; l]$  соответственно. Точки  $\xi_1$  и  $\xi_2$  – центры кривых  $\varphi_1(z, t)$  и  $\varphi_2(z, t)$  над указанными отрезками. При получении равенств (8), (9), как и (7), использована теорема о среднем.

Прямое определение величины  $\bar{\varphi}_2(t)$  получается интегрированием уравнения (1) по переменной  $z$  в пределах  $\xi \leq z \leq l$  (см. рис. 1, 3):

$$\int_{\xi}^l \frac{\partial \varphi}{\partial t} dz = \int_{\xi}^l \frac{\partial}{\partial z} \left( D_* \frac{\partial \varphi}{\partial z} + w \cdot \varphi \right) \cdot dz \Rightarrow (l - \xi) \cdot \frac{d\bar{\varphi}_2(t)}{dt} = -D_* \cdot \frac{\partial \varphi(z, t)}{\partial z} \Big|_{z=\xi} - w \cdot \varphi(z, t) \Big|_{z=\xi}, \quad (10)$$

где в крайнем интеграле слева был изменен порядок дифференцирования и интегрирования, а справа – учтено второе из граничных условий (6). Последнее уравнение и есть основное дифференциальное уравнение, из которого предстоит найти искомую функцию  $\bar{\varphi}_2(t)$ .

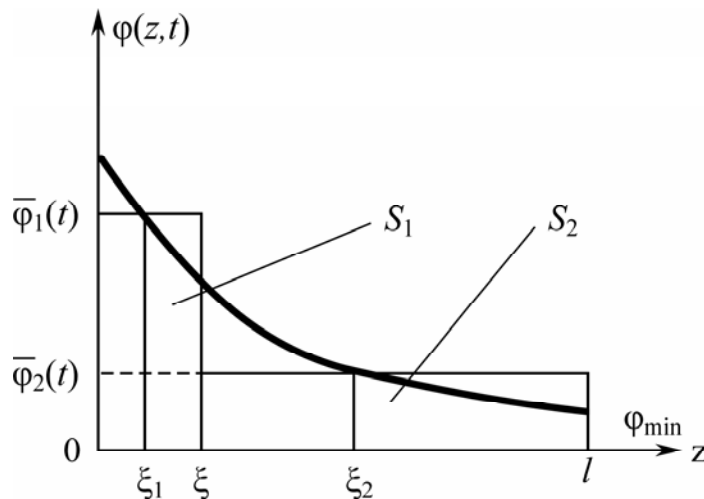


Рис. 3. Распределение  $\varphi(z, t)$  по зонам

Как следует из правой части (10), для этого необходимо знание концентрации  $\varphi(\xi, t)$  на границе раздела рассматриваемых областей  $z = \xi$ , как функции времени  $t$ , а также соответствующей производной  $\frac{\partial \varphi(\xi, t)}{\partial z}$  на той же границе. Поскольку речь идет о приближенном решении, то указанные функции будем аппроксимировать посредством искомой  $\bar{\varphi}_2(t)$ , относительно которой составлено дифференциальное уравнение (10).

Начнем с последнего слагаемого (10), главного фактора очистки, пренебрегая для начала диффузионным переносом (первым слагаемым справа (10)). В этом случае ( $D_* = 0$ ) в нулевом приближении можем просто положить  $\varphi(\xi, t) = \overline{\varphi_2(t)}$ , и тогда уравнение (10) даст

$$(l - \zeta) \cdot \frac{d\overline{\varphi_2(t)}}{dt} = -w \cdot \overline{\varphi_2(t)} \quad (11)$$

с решением

$$\overline{\varphi_2(t)} = \varphi_0 \cdot \exp[-wt/(l - \xi)], \quad (12)$$

которое вполне подходит для нулевого приближения, в общем согласуясь и с опытными данными.

Однако есть возможность дальнейшего уточнения решения, заметив согласно рис. 3, что аппроксимируемая величина удовлетворяет неравенству  $\overline{\varphi_2(t)} \leq \varphi(\xi, t) \leq \overline{\varphi_1(t)}$ , а это означает, что, введя усредняющий параметр  $0 \leq \mu \leq 1$ , можно написать

$$\varphi(\xi, t) = \overline{\varphi_2(t)} + \mu \cdot [\overline{\varphi_1(t)} - \overline{\varphi_2(t)}], \quad (13)$$

где при  $\mu = 0$  получаем нижний предел для аппроксимирующей величины  $\varphi(\xi, t) = \overline{\varphi_2(t)}$ , а при  $\mu = 1$  – верхний  $\varphi(\xi, t) = \overline{\varphi_1(t)}$ . При остальных допустимых значениях  $0 < \mu < 1$  функция  $\varphi(\xi, t)$  покрывает все возможные свои значения. Учитывая, что функции  $\overline{\varphi_1(t)}$  и  $\overline{\varphi_2(t)}$  взаимосвязаны соотношением (9), из которого следует

$$\overline{\varphi_1(t)} = \overline{\varphi_2(t)} + \frac{l}{\xi} \cdot [\varphi_0 - \overline{\varphi_2(t)}], \quad (14)$$

значения  $\varphi(\xi, t)$  согласно (13) можно выразить целиком только через искомую функцию  $\overline{\varphi_2(t)}$  и известную начальную концентрацию  $\varphi_0$ :

$$\varphi(\xi, t) = \overline{\varphi_2(t)} + \frac{\mu l}{\xi} \cdot [\varphi_0 - \overline{\varphi_2(t)}]. \quad (15)$$

Параметр  $\mu$  подлежит уточнению, апостериори, путем сравнения опытных данных с теоретическими. Для оценок и инженерных расчетов можно руководствоваться таблицей, в которой приводятся некоторые частные значения  $\mu$  и  $\varphi(\xi, t)$ . Уточнить их можно экспериментальным путем по степени прозрачности среды или определив концентрацию на входе в коллектор непосредственно.

$\mu$	0	1/2	3/4	$\xi/l$	1
$\varphi(\xi, t)$	$\overline{\varphi_2(t)}$	$[\overline{\varphi_1(t)} + \overline{\varphi_2(t)}]/2$	$[3\overline{\varphi_1(t)} + \overline{\varphi_2(t)}]/4$	$\varphi_0$	$\overline{\varphi_1(t)}$

Уравнение (10) для аппроксимирующей функции (15) имеет вид

$$(l - \xi) \cdot \frac{d\overline{\varphi_2(t)}}{dt} = -w \cdot \left[ \overline{\varphi_2(t)} \cdot \left( 1 - \frac{\mu l}{\xi} \right) + \frac{\mu l}{\xi} \cdot \varphi_0 \right], \quad (16)$$

и его легко интегрировать. Однако перейдем к обобщению путем учета диффузии, и (16) будет вытекать как частный случай.

Учет первого члена правой части уравнения (10) произведем исходя из аналогии с теплообменом между двумя слоями различной температуры, когда тепловой поток от одного слоя к другому определяется законом Ньютона, то есть он прямо пропорционален разности температур. В случае массообмена роль температур играют концентрации [7]. При этом процедура сводится к аппроксимации производной отношением разности температур в случае теплообмена или концентраций в случае массообмена к толщине пограничного слоя  $\delta$ . Поэтому для первого слагаемого правой части (10), то есть для диффузионного потока  $i_D$ , напомним аппроксимацию:

$$i_D \equiv -D_* \cdot \frac{\partial \varphi}{\partial z} \Big|_{z=\xi} = -D_* \cdot \frac{\overline{\varphi_1(t)} - \overline{\varphi_2(t)}}{\delta} = -\alpha \cdot [\overline{\varphi_1(t)} - \overline{\varphi_2(t)}], \quad (17)$$

где  $\alpha \equiv D_* / \delta$  – коэффициент массообмена;  $\delta$  – толщина пограничного слоя в окрестности плоскости  $z = \xi$ . Дополнительным доводом в пользу концепции пограничного слоя может служить и тот факт, что в пределах рассматриваемых зон концентрации выравниваются за счет электроконвективных явлений. Кроме того, как показывают оценки, в процессе электрической сепарации доминирующим является миграционный поток, и диффузией в расчетных целях (если отвлечься от электрической диффузии в случае полупроводящих и проводящих частиц) вообще можно пренебречь. Тем не менее для получения более адекватных результатов диффузию все же будем учитывать посредством формулы (17).

Подставив (15), (17) в (10), с учетом (14) получим окончательное уравнение для искомой функции  $\overline{\varphi}_2(t)$ :

$$(l - \xi) \cdot \frac{d\overline{\varphi}_2(t)}{dt} = -A \cdot \overline{\varphi}_2(t) + B \cdot \varphi_0, \quad (18)$$

где

$$A \equiv w + B; \quad B \equiv (\alpha - \mu \cdot w) \cdot (l / \xi). \quad (19)$$

Это и есть рабочее уравнение в общем виде, а (11) и (16) получаются как частные случаи при  $B = 0$  (и  $\alpha = 0$ , и  $\mu = 0$ ) и  $\alpha = 0$ ,  $\mu \neq 0$  соответственно.

Уравнение содержит два основных параметра:  $\alpha \equiv D_* / \delta$  и  $\mu$ , которыми определяются практически все особенности процесса электрической сепарации. При этом  $\mu$  определяет режимы очистки, а  $\alpha$  характеризует препятствующую роль диффузии в рассматриваемом процессе. Несмотря на простоту уравнения (18), в силу того что коэффициенты  $A$  и  $B$  могут принимать различные положительные и отрицательные значения, возможно большое количество вариантов решений, охватывающих практически все случаи электроочистки, к рассмотрению которых и переходим.

## АНАЛИЗ ПОЛУЧЕННЫХ РЕЗУЛЬТАТОВ

Будем исходить из решения уравнения (18) в общем виде:

$$|\overline{\varphi}_2 - (B/A) \cdot \varphi_0| = \varphi_0 \cdot |1 - (B/A)| \cdot \exp[-At/(l - \xi)], \quad (20)$$

которое после деления на начальную концентрацию  $\varphi_0$  перепишем:

$$|\overline{\varphi}^* - (B/A)| = |1 - (B/A)| \cdot \exp[-At/(l - \xi)], \quad (21)$$

где  $\overline{\varphi}^*(t) \equiv \overline{\varphi}_2(t) / \varphi_0$  и для простоты опущен индекс «2».

В зависимости от знака  $B$  рассмотрим следующие случаи.

**I.  $B=0 \Rightarrow A>0$ .**

Из (21) получим рассмотренное решение (12)

$$\overline{\varphi}^*(t) = \exp[-A \cdot t / (l - \xi)], \quad (22)$$

откуда следует, что при  $t \rightarrow \infty$  концентрация  $\overline{\varphi}^* \rightarrow 0$ , то есть имеет место полная очистка, чего на практике не удается достигать. Это один из недостатков решения (22).

**II.  $B>0 \Rightarrow A>0$ .**

В этом случае согласно (19)  $B/A < 1$  и из (21) следует:

$$\overline{\varphi}^* = \overline{\varphi}_{\min}^* + (1 - \overline{\varphi}_{\min}^*) \cdot \exp[-A \cdot t / (l - \xi)], \quad (23)$$

где

$$\overline{\varphi}_{\min}^* = B/A = l/[l + (w/B)]. \quad (24)$$

Из (24), с учетом равенства (19) для  $B$ , видно, что при  $\mu w \rightarrow \alpha \Rightarrow \overline{\varphi}_{\min}^* \rightarrow 0$ , то есть, по мере того как миграционный поток частиц стремится уравновесить диффузионный, степень ЭО повышается. Следует общий очевидный вывод: недостижимость 100% степени очистки обусловлена наличием диффузионных процессов. Кроме того, также согласно (24) констатируем, что рост скорости осаждения частиц в коллектор  $w$  приводит к интенсификации очистительного процесса.

**III.  $B < 0 \Rightarrow \mu \cdot w > \alpha \equiv D / \delta$ .**

В этом случае обозначим  $B \equiv -|B| \Rightarrow |B| \equiv (\mu w - \alpha) \cdot (l / \xi)$ . Тогда из (18) получим

$$(l - \xi) \cdot \frac{d\bar{\varphi}^*(t)}{dt} = -A \cdot \bar{\varphi}^*(t) - |B|, \quad (25)$$

где

$$A \equiv w - |B|. \quad (26)$$

Здесь возможны три подслучая.

**III.1.  $A = 0 \Rightarrow w = |B|$ .**

Решение (21) теряет смысл, а из (25) находим решение в виде линейной функции:

$$\bar{\varphi}^* = 1 - [|B| \cdot t / (l - \xi)]. \quad (27)$$

Таких зависимостей в опытах [1, 2] не обнаружено. Кстати, время очистки в рассматриваемом случае ограничено значением:

$$t \leq t_c = (l - \xi) / |B|. \quad (28)$$

**III.2.  $A > 0 \Rightarrow w > |B|$ .**

Решение (25) имеет вид формулы (21), в которой произведена замена  $B \rightarrow -|B|$ , то есть

$$\bar{\varphi}^* + (|B| / A) = 1 + (|B| / A) \cdot \exp[-At / (l - \xi)]. \quad (29)$$

Отсюда следует

$$\bar{\varphi}^* = 1 - (|B| / A) \{1 - \exp[-At / (l - \xi)]\}. \quad (30)$$

Здесь в свою очередь возможны три подслучая.

**III.2.1  $|B| = A$ .**

Из (30) получим известную формулу (22).

**III.2.2.  $|B| < A \Rightarrow |B| < w/2 \Rightarrow$**

$$\Rightarrow [\mu - (\xi / 2l)] \cdot w < \alpha. \quad (31)$$

В частности, если пренебречь диффузией ( $\alpha = 0$ ), то из (31) следует  $\mu < \xi / (2l)$ , что в значительной степени сужает диапазон значений параметра  $\mu$ .

При  $t \rightarrow \infty$

$$\bar{\varphi}^* = 1 - (|B| / A) \equiv \bar{\varphi}_{\min}^*. \quad (32)$$

**III.2.3.  $|B| > A \Rightarrow |B| > w/2 \Rightarrow$**

$$[\mu - (\xi / 2l)] \cdot w > \alpha. \quad (33)$$

При  $t \rightarrow \infty$

$$\bar{\varphi}^* = 1 - (|B| / A) < 0,$$

чего быть не может, и это означает, что время сепарации ограничено. Приравнивания к нулю правую часть равенства (30), находим:

$$t \leq t_c = -\frac{l - \xi}{A} \cdot \ln[1 - (A / |B|)]. \quad (34)$$

Наконец, рассмотрим случай

**III.3.  $A < 0 \Rightarrow w < |B|$ .**

Обозначим  $A \equiv -|A| \Rightarrow |A| \equiv |B| - w$ . Уравнение (25) примет вид

$$(l - \xi) \cdot \frac{d\bar{\varphi}^*(t)}{dt} = |A| \cdot \bar{\varphi}^*(t) - |B|. \quad (35)$$

Решением (35) будет:

$$\bar{\varphi}^* = |B| / |A| + [1 - (|B| / |A|)] \cdot \exp[|A| \cdot t / (l - \xi)]. \quad (36)$$

Для данного уравнения также возможны три подслучая.

### III.3.1 $|B| = |A|$ .

Из (36) получим  $\bar{\varphi}^* = 1$ , то есть отсутствие очистки.

### III.3.2. $|B| < |A|$ .

Также из (36) находим

$$\exp[|A| \cdot t / (l - \xi)] = \frac{\bar{\varphi}^* - (|B|/|A|)}{1 - (|B|/|A|)} \quad (37)$$

– невозможное равенство в силу неравенства  $\bar{\varphi}^* \leq 1$ .

### III.3.3. $|B| > |A|$ .

Из (36) вместо (37) следует

$$\exp[|A| \cdot t / (l - \xi)] = \frac{(|B|/|A|) - \bar{\varphi}^*}{(|B|/|A|) - 1}, \quad (38)$$

и видно, что при  $\bar{\varphi}^* = 0$  существует ограниченное время очистки, равное

$$t_c = \frac{l - \xi}{|A|} \cdot \ln \frac{(|B|/|A|) - \bar{\varphi}^*}{(|B|/|A|) - 1}. \quad (39)$$

Таким образом, при  $A < 0$  и  $B < 0$  задача имеет решение, лишь если  $|B| > |A|$ , причем имеется конечное время очистки, определяемое равенством (39).

Из приведенных частных решений наиболее подходящими для объяснения и описания опытных данных, приведенных на рис. 2, являются решения (23), (24).

В целях сравнения на рис.4 приведена теоретическая кривая, построенная по формуле (23), в которую в соответствии с графиком кривой 1 (рис. 2) положено  $\bar{\varphi}_{\min}^* = 0,19$ , а коэффициент пропорциональности в экспоненте (23), равный по величине  $A/(l - \xi) = 0,439$ , подобран по одной точке (10;0,20). Как легко заметить, теоретическая кривая на рис. 4 следует ходу экспериментальной кривой 1 рис. 2. Это свидетельствует о том, что структура приведенных выше формул правильно отражает физическую сущность механизмов, заложенных в основу их вывода.

Заметим, что по этому незначительному числу данных можно оценить другие параметры, важные в процессе массопереноса. Так, задаваясь линейными размерами  $l = 5$  см;  $\xi = 0,3l$ , находим  $A = 1,54$  см /мин. Далее, зная  $A$ , по формуле (24) находим  $B = 0,29$  см/мин. Следовательно, по первой из формул (19) можем оценить скорость, с которой частицы оседают в коллектор электрофилтра, –  $w = 1,25$  см/мин. Наконец, согласно второй формуле (19), полагая  $\mu = 0,5$ , находим коэффициент массообмена  $\alpha = 1,38$  см/мин.

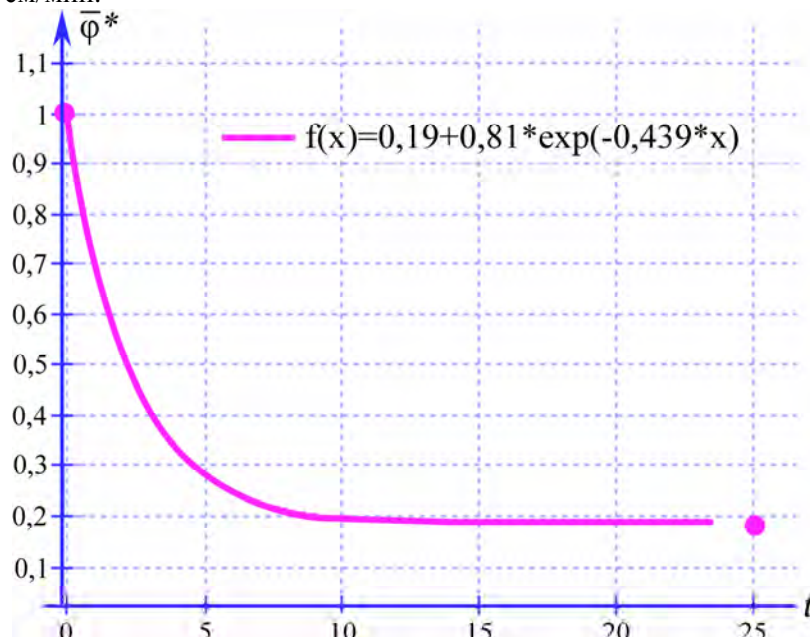


Рис. 4. Теоретическая кривая, соответствующая экспериментальной кривой 1 на рис. 2

На основе этих параметров можно прийти до первичных и, таким образом, установить необходимые для расчета электрофильтра данные.

Большинство из полученных формул носят окончательный характер, однако они содержат и промежуточные физические величины механической (плотность, вязкость,..) или электрической (напряжение, ток, подвижность,..) природы. Обработка экспериментальных данных в рамках найденных теоретических соотношений с учетом всех параметров процесса требует отдельного исследования.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Болога М.К., Кожухарь И.А., Гросу Ф.П., Леу В.И. Исследование процесса очистки диэлектрических жидкостей от механической примеси в постоянном электрическом поле. *Электронная обработка материалов*. 2001, (5), 34–39.
2. Леу В.И. Электроочистка трансформаторного масла от механической примеси в постоянном электрическом поле. *Электронная обработка материалов*. 2002, (5), 55–59.
3. Гросу Ф.П., Болога М.К., Леу В.И., Болога Ал.М. К вопросу электрической очистки жидких диэлектриков от примесных частиц. *Электронная обработка материалов*. 2012, **48**(2), 72–78.
4. Grosu F.P., Bologa M.K., Leu V.I. and Bologa Al.M. Some Peculiar Features of Electric Separation. *Surface Engineering and Applied Electrochemistry*. 2012, **48**(1), 42–47.
5. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. *Гидродинамика*. М.: Физматгиз, 1988. 733 с.
6. Гросу Ф.П. Термоэлектроконвективные явления и их прикладные аспекты. *Автореферат диссертации на соискание ученой степени доктора хабилитат технических наук*. Кишинев, 2009. 43 с.
7. Лыков А.В. *Теория теплопроводности*. М.: Высшая школа, 1967. 600 с.

Поступила 25.11.11

#### Summary

A one-dimensional problem of mass transfer at electroseparation in the electrofilter was formulated taking into account its constructive peculiarities. The final goal of the research was to find the temporal dependence of the concentration at the electrofilter outflow, since the concentration is the parameter used in the practical exploitation of electrofilters and in experimental research. With this aim we have divided the electrofilter space into two zones: the emitter (purification) zone and the collector zone. To solve the problem means to find the average concentration in the purification zone as a function of time. The problem can be solved by averaging over the entire electrofilter volume and the specified zones. As a result the problem was reduced to the approximation of the concentration and its coordinate derivative in the boundary plane, which separates the emitter and collector zones. The concentration was approximated by introducing an averaging parameter; its derivative was approximated on the basis of the boundary layer concept. For the obtained differential equation the partial solutions were found, which agree with the experimental data.

# ЗАВИСИМОСТЬ ГИДРОДИНАМИЧЕСКОЙ НАГРУЗКИ НА МЕТАЕМУЮ ПЛАСТИНУ ОТ ИНДУКТИВНОСТИ ЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ЦЕПИ ПРИ СВАРКЕ ДВУХ ПЛАСТИН ВЫСОКОСКОРОСТНЫМ УДАРОМ

Г.А. Барбашова

*Институт импульсных процессов и технологий НАН Украины,  
пр. Октябрьский, 43-А, г. Николаев, 54018, Украина, [dpte@iipr.com.ua](mailto:dpte@iipr.com.ua)*

Численно исследуется влияние индуктивности электрической цепи на гидродинамические процессы при сварке двух пластин высокоскоростным ударом. Установлена аналитическая зависимость амплитуды электрической мощности и амплитуды силы давления от индуктивности.

УДК 532.6.011

## ВВЕДЕНИЕ

В работе [1] приведены некоторые результаты исследования гидродинамических процессов, имеющих место при сварке двух пластин высокоскоростным ударом (ВСУ). Эта разрядно-импульсная технология разработана в ИИПТ НАН Украины [2] и состоит в следующем. В толстостенную втулку с двумя отверстиями по торцам помещается цилиндрический полиэтиленовый электровзрывной патрон, заполненный водой и содержащий взрывающийся проводник – спиралевидную алюминиевую проволоку. Одно из оснований патрона закрыто полиэтиленом, к другому прикрепляется метаемая пластина. Под воздействием гидродинамической нагрузки, образующейся в результате электрического взрыва проводника, метаемая пластина перемещается до своего соударения со второй, неподвижной пластиной. Результаты вычислительного эксперимента показали, в частности, следующее [1]. Фронт волны сжатия, генерируемой образующимся при взрыве проводника плазменным каналом, достигает различных участков поверхности метаемой пластины практически в одно и то же время, а гидродинамическая нагрузка равномерно распределяется по поверхности пластины. Происходит истечение жидкости из первоначально занимаемого объёма со значительными скоростями. Жидкость разрушается – образуются «отколы». На качество сварного соединения влияют величина действующей на метаемую пластину нагрузки, скорость движения пластины в момент соударения с неподвижной, угол между пластинами и другие факторы [3]. Определение степени их влияния на процесс сварки и качество сварного соединения актуально при разработке соответствующей разрядно-импульсной технологии.

Экспериментально установлено [2], что наибольший эффект при сварке ВСУ медной (метаемая) и стальной пластин достигается при запасаемой энергии  $E_0 = 10$  кДж, когда толщина медной пластины  $h = 1$  мм и  $E_0 = 12,5$  кДж при  $h = 2$  мм. Толщина неподвижной стальной пластины равна 4 мм.

Цель настоящей работы – установление зависимости действующей на метаемую пластину гидродинамической нагрузки от величины индуктивности электрической цепи при указанных выше значениях запасаемой энергии и толщины метаемой пластины.

## ПОСТАНОВКА И СПОСОБ РЕШЕНИЯ ЗАДАЧИ

При построении математической модели полагали, что стенка держащей патрон втулки абсолютно жёсткая; проводник находится на оси симметрии патрона и имеет форму прямого кругового цилиндра конечной длины, объём которого равен объёму спиралевидного проводника; метаемая пластина имеет форму диска, не деформируется и перемещается по закону движения твёрдого тела; патрон заполнен идеальной сжимаемой жидкостью, а канал разряда – идеальной низкотемпературной плазмой.

Математическая модель, описывающая гидродинамические процессы при сварке двух пластин ВСУ, включает в себя систему двумерных нелинейных уравнений газовой динамики, записанную в цилиндрической системе координат [4]; уравнение состояния в двучленной форме [4]; уравнение баланса энергии в канале разряда [5] на контактном разрыве плазма – вода; условие непротекания на неподвижной жёсткой поверхности [4]; условие на свободной поверхности [4] на том основании



патрона, где жидкость в начальный момент ограничена полиэтиленом, и на границе вода – газ вытекающей жидкости на противоположном торце; равенство скорости движения границы жидкость – пластина скорости перемещения пластины, определяемой из уравнения движения твёрдого тела:

$$m \cdot \ddot{x} = F = 2 \cdot \pi \cdot \int_0^R r \cdot (p - p_0) dr, \quad (1)$$

где  $x$  – перемещение пластины;  $m$  – её масса;  $r$  – координата точки на пластине;  $F$  – действующая на неё сила гидродинамического давления;  $R$  – радиус пластины;  $p, p_0$  – давление жидкости и воздуха на пластину.

В начальный момент параметры жидкости равны своим значениям в невозмущенной среде при атмосферном давлении.

Задача решалась конечно-разностным методом Годунова [4]. Использовалась подвижная сетка. При решении задачи учитывалась область, занимаемая вытекающей водой вблизи пластины.

Уравнение (1) переписывалось в виде

$$m \cdot \ddot{x} \approx 2 \cdot \pi \cdot \sum_{i=1}^n \left[ (p_i - p_0) \cdot \frac{r_{i+1}^2 - r_i^2}{2} \right] = \pi \cdot \sum_{i=1}^n \left[ (p_i - p_0) \cdot (r_{i+1}^2 - r_i^2) \right], \quad (2)$$

где  $n$  – число участков разбиения по радиусу пластины;  $p_i$  – давление жидкости на участке  $[r_i; r_{i+1}]$ .

Дифференциальное уравнение (2) решалось с помощью явной конечноразностной схемы второго порядка точности.

В настоящей работе при решении задачи полагали, что запасаемая энергия  $E_0 = 10$  кДж при  $h = 1$  мм или  $E_0 = 12,5$  кДж ( $h = 2$  мм), а зарядное напряжение  $U_0 = 50$  кВ. Рассматривали лишь моноимпульсные (апериодические) разряды. В этом случае доля запасаемой энергии  $\eta$ , выделившейся в течение первого полупериода разряда, приближённо равна единице, а энергия, введённая в течение первого полупериода разряда, равна запасённой энергии.

Длительность первого полупериода разряда  $\tau$  и введённая за это время энергия  $E$  определялись по формулам [6]:

$$\tau = \pi \cdot \sqrt{L \cdot C} \cdot (1 + \eta^3) = 2 \cdot \pi \cdot \sqrt{L \cdot C}, \quad (3)$$

$$E = 0,5 \cdot C \cdot U_0^2 \cdot \eta = E_0, \quad (4)$$

где  $C$  – ёмкость конденсаторной батареи,  $L$  – индуктивность разрядного контура.

Величину ёмкости вычисляли по формуле  $C = 2 \cdot E_0 / U_0^2$  ( $C = 8$  мкФ при  $h = 1$  мм и  $C = 10$  мкФ при  $h = 2$  мм), а величину индуктивности  $L$  изменяли от 1 до 8 мкГн.

Закон ввода электрической мощности в канал разряда задавался следующим образом [5]:

$$N(t) = \begin{cases} 4 \cdot t \cdot E / \tau^2, & 0 \leq t \leq \tau / 2, \\ 4 \cdot (1 - t / \tau) \cdot E / \tau, & \tau / 2 \leq t \leq \tau, \\ 0, & \tau < t. \end{cases} \quad (5)$$

## РЕЗУЛЬТАТЫ РЕШЕНИЯ ЗАДАЧИ

Схема расчётной области приведена на рис. 1 статьи [1].

Для проверки адекватности математической модели реальному процессу была решена задача с законом ввода электрической мощности  $N(t)$ , определённым по измеренным в ходе эксперимента разрядному току и напряжению на канале разряда (рис. 2 статьи [1]). В этом случае в качестве метаэмого тела использовался образец массы  $m = 21$  г. Полученную зависимость перемещения образца от времени сравнивали с такой же зависимостью, которую получили В.Д. Половинка и Р.В. Тертилов в ходе фоторегистрации перемещения образца. Результаты натурального (кривая 1) и вычислительного экспериментов (кривая 2) приведены на рис. 1. Кривая 3 здесь характеризует перемещение тела в бесконечно длинной трубе [7]. Сравнение кривых 1 и 2 показывает, что сначала расхождение расчётных

и экспериментальных данных незначительно, но со временем расстояние между кривыми растёт, что следует объяснить погрешностями эксперимента и математической модели. Когда расчётное перемещение пластины  $x \approx 10$  мм, кривые разнятся примерно на 40%. То есть использование данной математической модели для описания гидродинамических процессов при сварке ВСУ вполне оправданно, если расстояние между свариваемыми пластинами составляет менее 10 мм. Различие между кривыми 1 и 3 более значительно, поскольку математическая модель [7] не учитывает истечение жидкости из трубы.

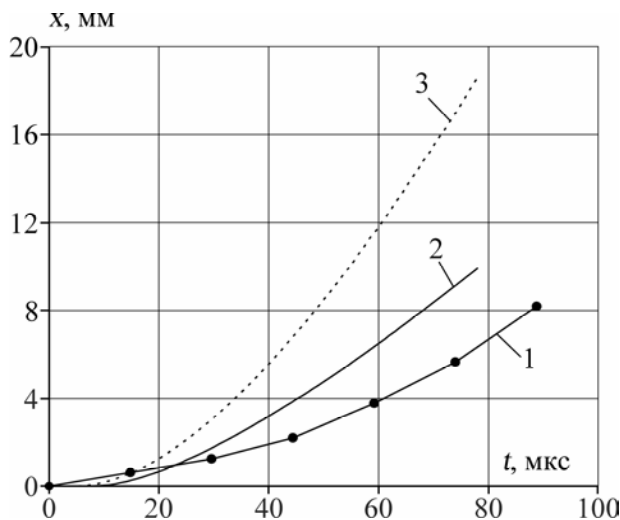


Рис. 1. Перемещение метаемого образца: 1 – экспериментальные данные; 2 – расчётные данные (математическая модель настоящей работы); 3 – расчётные данные (математическая модель работы [7])

Приведём некоторые результаты решения задачи с законом ввода электрической мощности (5). Задача решалась для метаемой пластины радиуса  $R = 10$  мм и толщины  $h = 1$  мм и  $h = 2$  мм. В первом случае масса пластины  $m = 2,8$  г, во втором –  $m = 5,6$  г. Расстояние между пластинами в начальный момент времени равнялось 6 мм.

При увеличении индуктивности электрической цепи возрастает длительность первого полу-периода разряда и, поскольку запасаемая энергия постоянна, уменьшается амплитуда электрической мощности (рис. 2). Как следствие – уменьшается амплитуда давления в канале разряда и в окружающей его жидкости. Но увеличение продолжительности времени ввода энергии в канал разряда приводит к уменьшению скорости спада давления после достижения им максимального значения. Сказанное относится и к давлению жидкости (то есть к гидродинамической нагрузке) на метаемую пластину. Характер нагружения пластины меняется (рис. 3). Но суммарная нагрузка за рассматриваемый период времени (до момента соударения двух пластин) при увеличении индуктивности уменьшается. Поэтому уменьшается и скорость движения метаемой пластины.

Приведенные на рис. 2–3 данные соответствуют  $h = 1$  мм. При  $h = 2$  мм рассмотренные характеристики процесса ведут себя аналогично.

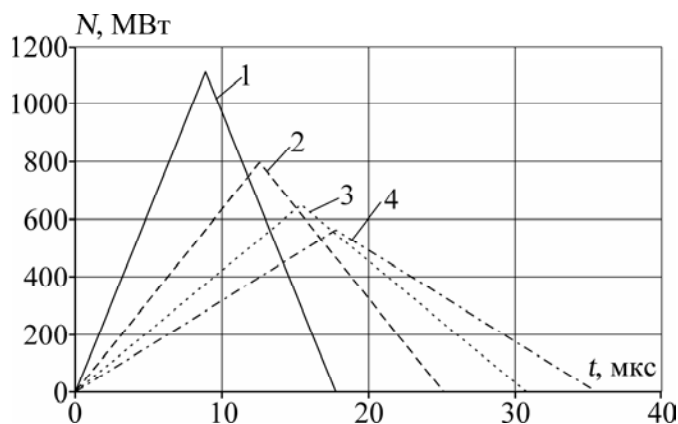


Рис. 2. Вводимая в канал разряда электрическая мощность при  $L$ , мкГн: 1 – 1; 2 – 2; 3 – 3; 4 – 4

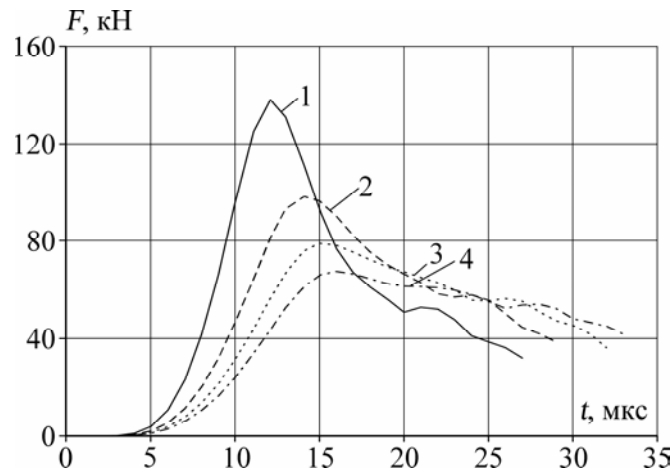


Рис. 3. Гидродинамическая нагрузка на метаемую пластину при  $L$ , мкГн: 1 – 1; 2 – 2; 3 – 3; 4 – 4

Кривая зависимости амплитуды вводимой в канал разряда электрической мощности от величины индуктивности электрической цепи достаточно достоверно аппроксимируется степенной функцией  $N_m(L) = N_{m1} \cdot (L \cdot 10^6)^{-a}$ , где  $N_{m1}$  – амплитуда электрической мощности при  $L = 1$  мкГн,  $a \approx 0,5$  (рис. 4), а кривая зависимости амплитуды гидродинамической нагрузки на метаемую пластину от величины индуктивности – функцией  $F_m(L) = F_{m1} \cdot (L \cdot 10^6)^{-a}$ , где  $F_{m1}$  – амплитуда гидродинамической нагрузки на пластину при  $L = 1$  мкГн,  $a \approx 0,5$  (рис. 5).

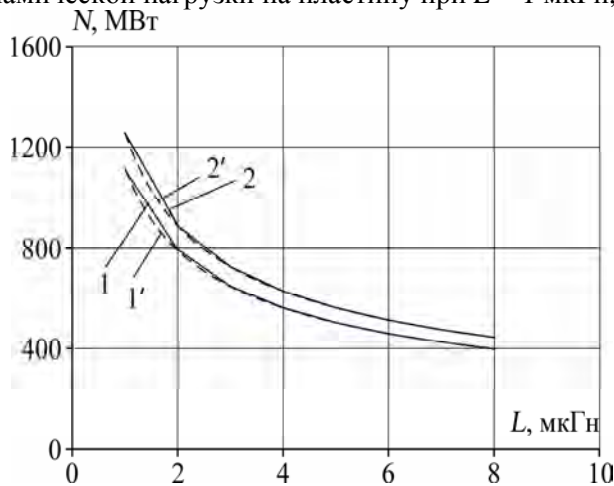


Рис. 4. Зависимость амплитуды электрической мощности от индуктивности разрядной цепи (1, 2) и аппроксимирующие их степенные функции (1', 2'): 1, 1' –  $h = 1$  мм; 2, 2' –  $h = 2$  мм

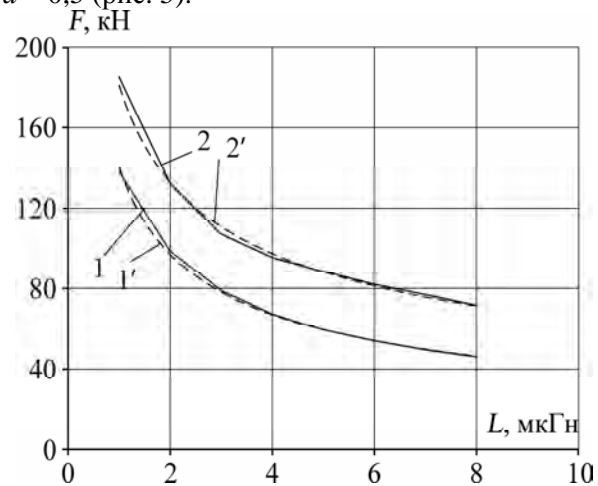


Рис. 5. Зависимость амплитуды силы давления на метаемую пластину от индуктивности разрядной цепи (1, 2) и аппроксимирующие их степенные функции (1', 2'): 1, 1' –  $h = 1$  мм; 2, 2' –  $h = 2$  мм

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Используемая математическая модель удовлетворительно описывает гидродинамические процессы при сварке двух пластин высокоскоростным ударом, если расстояние между пластинами составляет менее 10 мм.

При увеличении индуктивности электрической цепи изменяется характер нагружения метаемой пластины: уменьшаются амплитуда давления и суммарная нагрузка на пластину. Вследствие этого падает скорость перемещения метаемой пластины.

Зависимость амплитуды вводимой в канал разряда электрической мощности, как и амплитуды гидродинамической нагрузки на метаемую пластину, от величины индуктивности электрической цепи достаточно достоверно аппроксимируется степенной функцией.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Barbashova G. A. Hydrodynamic Processes in High-Speed Impact Welding of Two Plates. *Surface Engineering and Applied Electrochemistry*. 2010, **46**(6), 596–599.

2. Юрченко Е.С., Половинко В.Д., Шленский П.С. Сварка разнородных материалов высокоскоростным ударом с применением электровзрыва проводника. *Тезисы докладов VII Международной школы-семинара «Импульсные процессы в механике сплошных сред»*. Николаев, 2007. 69–70.
3. Лаврентьев М.А., Шабат Б.В. Проблемы гидродинамики и их математические модели. М.: Наука, 1977. 408 с.
4. *Численное решение многомерных задач газовой динамики*. Под. ред. С.К. Годунова. М.: Наука, 1976. 400 с.
5. Наугольных К.А., Рой Н.А. *Электрические разряды в воде*. М.: Наука, 1971. 155 с.
6. Иванов В.В., Швец И.С., Иванов А.В. *Подводные искровые разряды*. Киев: Наук. думка, 1982. 192 с.
7. Barbashova G.A. Study of Hydrodynamic Pressure in the Limited Region of a Tube under Explosion of a Microconductor. *Surface Engineering and Applied Electrochemistry*. 2009, **45**(1), 38–41.

*Поступила 30.09.11*

*После доработки 03.11.11*

### **Summary**

The influence of electrical circuit inductance on hydrodynamic processes by high-speed impact welding of two plates is numerically studied. Analytical dependence of electrical power amplitude and pressure force amplitude from inductance is specified.

---

# АНАЛИЗ ИОНИЗАЦИОННЫХ ПРОЦЕССОВ В ЭЛЕКТРОРАЗРЯДНЫХ ДАТЧИКАХ СВЕРХНИЗКОГО ДАВЛЕНИЯ

А.И. Жакин, Р.Ю. Богомазов

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение  
высшего профессионального образования,  
"Юго-Западный государственный университет",  
ул. 50 лет Октября, 94, г. Курск, 305040, Россия, [zhakin@mail.ru](mailto:zhakin@mail.ru)

Дается анализ плазмохимических реакций в азотно-кислородной плазме сверхнизкого давления ( $p < 10^{-7}$  Па) в скрещенных электрическом и магнитном полях. Приводится методика расчета ВАХ, по которой однозначно находится давление в газе.

УДК 537.58

## ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время считается, что преобразователь ПММ-32-1 является одним из самых надежных элементов в измерительных устройствах давлений в диапазоне  $1-10^{-7}$  Па [1–3]. Проблема модификации этого преобразователя в область сверхнизких давлений  $< 10^{-7}$  Па требует детального изучения ионизационных процессов в азотно-кислородной плазме.

В данной работе мы сосредоточим внимание на область давлений  $< 10^{-7}$  Па.

## 1. ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ

В преобразователях ПММ-32-1 используются скрещенные электрическое и магнитное поля в геометрии, указанной на рисунке.

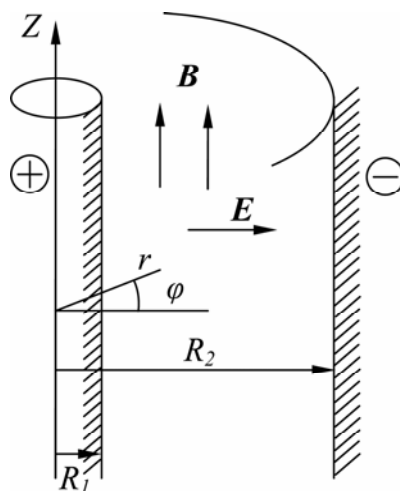


Схема датчика ПММ-32-1

При давлениях  $p < 10^{-7}$  Па длина свободного пробега  $l_c$  значительно больше длины межэлектродного промежутка  $d$ :  $l_c \gg d$ , поэтому в этом случае движение электронов можно рассматривать в бесстолкновительной задаче. Вводя цилиндрическую систему координат  $(r, \varphi, z)$  (см. рисунок), уравнения движения электрона записываются в виде:

$$m_e (\ddot{r} - r\dot{\varphi}^2) = -eE(r) - eBr\dot{\varphi}; \quad (1)$$

$$m_e (r\ddot{\varphi} + 2\dot{r}\dot{\varphi}) = eB\dot{r}; \quad (2)$$

$$m_e \ddot{z} = 0. \quad (3)$$

Здесь точки обозначают производные по времени  $t$ ,  $E(r)$ ,  $B = \text{const}$  — напряженности электрического и магнитного полей,  $m_e$  — масса электрона.

Из уравнений (1), (2) следуют два интеграла движений:

$$\frac{1}{2} m_e (\dot{r}^2 + r^2 \dot{\phi}^2) + eU_* \ln \frac{r}{R_2} = E_0; \quad (4)$$

$$m_e r^2 \dot{\phi} = \frac{1}{2} eBr^2 + M_0. \quad (5)$$

Соотношение (4) есть интеграл энергии, в котором

$$U_* = U / \ln \left( \frac{R_2}{R_1} \right), \quad E_0 = \frac{m_e}{2} V_0^2 + eU_* \ln \frac{r_0}{R_2}, \quad (6)$$

где  $U$  – напряжение на электродах,  $V_0$  – начальная (тепловая) скорость электрона,  $r_0$  – начальное положение электрона.

Соотношение (5) является следствием закона сохранения момента количества движения, так что

$$M_0 = m_e r_0^2 (\omega_0 - \omega_H), \quad \omega_H = \frac{eB}{2m_e}, \quad (7)$$

где  $\omega_0 = \dot{\phi}(0)$  – начальная угловая скорость электрона;  $\omega_H$  – ларморова частота.

## 2. ИССЛЕДОВАНИЕ ТРАЕКТОРИЙ

Запишем системы (4), (5) в виде

$$\dot{\phi} = \omega_H + \frac{r_0^2}{r^2} (\omega_0 - \omega_H), \quad (8)$$

$$\dot{r} = -f(r), \quad (9)$$

$$f(r) = \sqrt{V_0^2 + V_*^2 \ln \frac{r_0}{r} - r^2 \left( \omega_H + \frac{r_0^2}{r^2} (\omega_0 - \omega_H) \right)^2}; \quad V_* = \sqrt{\frac{2eU_*}{m_e}}. \quad (10)$$

Из (9) следует, что  $\dot{r} < 0$ , то есть электрон приближается с течением времени к центральному электроду (аноду). При этом могут реализовываться два случая: при  $f(R_1) > 0$  электрон сталкивается с анодом; при  $f(r_*) = 0$ , где  $R_1 < r_* < r_0$ , электрон асимптотически приближается к круговой орбите радиуса  $r_*$ , определяемого как решение уравнения

$$V_r^2 = V_0^2 + V_*^2 \ln \frac{r_0}{r_*} - r_*^2 \left( \omega_H + \frac{r_0^2}{r_*^2} (\omega_0 - \omega_H) \right)^2 = 0, \quad (11)$$

где  $V_r = \dot{r}$  – радиальная скорость электрона.

Очевидно, что этот случай может быть реализован лишь в достаточно больших магнитных полях (больших ларморовых частотах  $\omega_*$ ).

Из (11) видно, что с увеличением магнитного поля радиальная скорость снижается, а из (8) следует, что круговая скорость  $V_\phi = r\dot{\phi}$  с ростом магнитного поля увеличивается. Поэтому естественно рассматривать интересный с прикладной точки зрения случай, когда предельная траектория расположена вблизи центрального электрода  $r_* \geq R_1$  и его радиус мал:  $R_1 \ll r_0$ . В этом случае напряжение  $U$  и магнитное поле  $B$  связаны соотношением

$$V_0^2 + V_*^2 \ln \frac{r_0}{R_1} = R_1^2 \left[ \omega_H + \frac{r_0^2}{R_1^2} (\omega_0 - \omega_H) \right]^2 \approx \frac{r_0^4}{R_1^2} (\omega_0 - \omega_H)^2. \quad (12)$$

Круговая скорость при этом выражается как

$$V_{\phi} = R_1 \dot{\phi} \approx \frac{r_0^2}{R_1} (\omega_0 - \omega_H). \quad (13)$$

Принимая следующие типичные значения:  $R_1 = 1$  мм,  $R_2/R_1 = 10$ ,  $U = 3$  кВ,  $B = 0,1$  Тл, получаем следующие значения параметров:

$$V_* = 3,2 \cdot 10^7 \text{ м/с}; \quad \omega_H = 0,87 \cdot 10^{10} \text{ 1/с}. \quad (14)$$

Значения  $V_0$ ,  $\omega_0$  можно оценить по средней тепловой скорости  $V_0 = [8k_B T / (\pi m_e)]^{1/2}$ ,  $\omega_0 = V_0/R_1$  при комнатной температуре:

$$V_0 = 1,2 \cdot 10^5 \text{ м/с}, \quad \omega_0 = 1,2 \cdot 10^8 \text{ 1/с}. \quad (15)$$

Таким образом, в (12) можно считать  $\omega_0 \ll \omega_H$ , что дает

$$V_0^2 + V_*^2 \ln \frac{r_0}{R_1} = \frac{r_0^4}{R_1^2} \omega_H^2. \quad (16)$$

### 3. ИОНИЗАЦИОННЫЕ ПРОЦЕССЫ

Сухой воздух можно считать азотно-кислородной смесью газов, основные ионизационные процессы в которой при комнатных температурах и в допробойных полях происходят по схеме [4–6]:



где  $K_i$  ( $i = 1, \dots, 6$ ) – константы скоростей реакций,  $M$  – молекулы  $O_2$ ,  $N_2$ .

В силу распределения электронов по энергиям необходимо учитывать рекомбинацию низкоэнергетических электронов с положительными ионами:



Вводя обозначение  $c_0$  для  $M$ ,  $c_2 - O_2$ ,  $n_e - e^-$ ,  $n_1 - M^+$ ,  $n_2 - O_2^-$ ,  $n_4 - O^-$  для скоростей реакций (17)–(22), получаем следующие выражения:

$$\xi_e = \xi_1 + K_3 c_0 n_2 + K_5 c_0 n_4 - K_4 c_2 n_e - K_2 c_0 c_2 n_e - \alpha_{1e} n_1 n_e,$$

$$\xi_1 = K_1 c_0 n_e,$$

$$\xi_2 = K_2 c_0 n_e + K_6 c_2 n_4 - K_3 c_0 n_2,$$

$$\xi_4 = K_4 c_2 n_e - K_5 c_0 n_4 - K_6 c_2 n_4.$$

Задачу решаем в предположении выполнения условий (12), (16), когда электроны не достигают анода и не дают вклад в ток. Появление ионов  $M^+$ ,  $O_2^-$ ,  $O^-$  фиксируется их током. Действительно, в силу того что масса электрона  $m_e$  значительно меньше масс ионов  $m_i$ :  $m_e \ll m_i$ , то радиальная ско-

рость ионов  $V_i$  на поверхности анода ( $r = R_1$ ) не равна нулю. Поэтому ионы  $O_2^-, O^-$  попадают на центральный электрод, а положительные ионы  $M^+$  – на катод, формируя электрический ток. Далее отметим, что ионизационные процессы происходят в узкой прианодной области  $R_1 < r < R_1 + \delta = R_*$ . Радиус  $R_*$  определяется из условия того, что концентрация электронов  $n_{e*}$  на этом расстоянии должна быть значительно больше начальной концентрации электронов  $n_{e0}$ :  $n_{e*} \gg n_{e0}$ .

Узость ионизационной зоны позволяет упростить математическую задачу о вычислении ВАХ. Опишем кратко схему расчета. Исходим из основного уравнения баланса зарядов:

$$\frac{\partial n_k}{\partial t} + \text{div } \mathbf{j}_k = \xi_k \quad (k = e, 1, 2, 4), \quad (24)$$

где  $n_k$  – объемная концентрация ионов  $k$ -го сорта,  $\mathbf{j}_k$  – их ток.

Дальнейшие вычисления будем проводить в предположении малой толщины ионизационного слоя, так что в нем все величины  $n_k, \mathbf{j}_k, \xi_k$  можно считать постоянными. В этом случае можно ввести поверхностные концентрации электронов  $\eta_e = \delta \cdot n_e$  и ионов  $\eta_i = \delta \cdot n_i$ , для которых можно получить балансовые уравнения следующим образом. Интегрируя (23) по слою  $R_1 < r < R_*$  и используя граничные условия на поверхности слоя,

$$r = R_1 : \quad j_e = 0, \quad j_1 = 0, \quad j_i = j_i(R_1), \quad i = 2, 4 \quad (25)$$

$$r = R_* : \quad j_e = 0, \quad j_1 = j_{1*}, \quad j_2 = j_4 = 0,$$

будем иметь

$$\dot{\eta}_e = -K_e \eta_e + K_{50} \eta_4 + K_{30} \eta_2 - K_{1e} \eta_1 \eta_e, \quad (26)$$

$$\dot{\eta}_1 = -j_{1*} + K_{10} \eta_e, \quad (27)$$

$$\dot{\eta}_2 = -j_2(R_1) + K_{20} \eta_e + K_{62} \eta_4 - K_{30} \eta_2, \quad (28)$$

$$\dot{\eta}_4 = -j_4(R_1) + K_{42} \eta_e - (K_{50} + K_{62}) \eta_4, \quad j_{1*} = j_1(R_*), \quad (29)$$

где точка над переменными обозначает производную по времени и введены обозначения

$$K_e = K_{220} + K_{42} - K_{10}, \quad K_{220} = K_2 c_2 c_0, \quad (30)$$

$$K_{ij} = K_i c_j \quad (i = 1, \dots, 6; j = 0, 2), \quad K_{1e} = \alpha_{1e} / \delta. \quad (31)$$

Таким образом, система уравнений (25) – (29) определяет изменение концентраций ионных компонент в ионизационном слое с течением времени. Для ее замыкания необходимо определить токи  $j_{1*}, j_2(R_1), j_4(R_1)$ .

#### 4. ВЫЧИСЛЕНИЕ ТОКОВ

В уравнениях (26)–(28) неизвестными являются токи  $j_{1*}, j_2(R_1), j_4(R_1)$ . Для их вычисления предварительно отметим следующее. Инициация ионизационных реакций (17), (18), (20) происходит за счет столкновений нейтральных молекул  $N_2, O_2$  с электронами, совершающими круговое движение около центрального электрода (в ионизационной зоне). Очевидно, что при этом происходят многократные столкновения электронов с нейтралами, а в силу разреженности газа тройными столкновениями можно пренебречь (то есть считать  $K_2 = 0$ ). В радиальном движении участвуют только ионы  $O_2^-, O^-$ . Ясно, что движение этих ионов из ионизационной зоны на анод бесстолкновительное. Поэтому плотность ионного тока  $j_i$  отрицательных ионов будет определяться как  $j_i = n_i V_i$ , где  $n_i = \eta_i / \delta$ ,  $V_i$  – радиальная скорость ионов при  $r = R_1$ . Используя уравнение динамики  $m_i dV_i / dt = eE$ , находим уравнение движения иона  $x_i = a_i t^2 / 2 + V_{0i} t$ , где  $x_i$  – координата, имеющая начало в центре ионизационной зоны и направленная радиально к аноду;  $a_i = eE / m_i$  – ускорение,  $V_{0i}$  – тепловая скорость ионов. Полагая  $x_i = \delta / 2$ , находим среднее время движения иона  $t_{*i}$ , тогда  $V_i = a_i t_{*i} + V_{0i} \sim a_i t_{*i}$ . Таким образом, ионные токи можно определить как



$$j_i = A_i \eta_i, \quad A_i = (a_i / \delta) t_{*i}, \quad (32)$$

$$t_{*i} = \frac{2}{a_i} \left( \sqrt{V_{0i}^2 + a_i \delta} - V_{0i} \right), \quad a_i = \frac{eE}{m_i}$$

## 5. ВЫЧИСЛЕНИЕ ВАХ

В стационарном случае система уравнений (26)–(32) имеет следующее решение:

$$\eta_e = \eta_{e^*} \equiv \frac{A_1 (K_{30} K_{2e} + K_{50} K_{4e} - K_e)}{K_{1e} K_{10}}, \quad \eta_i = K_{ie} \eta_{e^*}, \quad (i = 2, 4), \quad (33)$$

$$K_{2e} = \frac{K_{20} + K_{4e} K_{62}}{A_2 + K_{30}}, \quad K_{4e} = \frac{K_{40}}{A_4 + K_{50} + K_{62}}.$$

Используя эти соотношения для полного тока, получаем

$$J = S_1 (A_2 K_{2e} + A_4 K_{4e} + K_{10}) \eta_{e^*}, \quad (34)$$

где  $S_1$  – площадь центрального электрода, на котором происходит разрядка ионов.

В силу того что концентрация молекул азота и кислорода  $c_0$  зависит от давления по уравнению состояния идеального газа  $c_0 = p / (k_B T)$ , а в выражения для коэффициентов  $K_{ij}$  входят множителями  $c_0$ , выражение (34) определяет однозначную зависимость полного тока от давления в газе.

Таким образом, измеряя ток, можно определить давление в газе в области справедливости уравнения состояния идеального газа.

## ВЫВОДЫ

1. Подбором напряженностей электрического и магнитного тока можно увеличить вероятность ионизации нейтральных молекул электронами, что позволяет пролонгировать измерение давления в область сверхнизких давлений.

2. Величина полного тока есть взаимно однозначная нелинейная функция (34) давления в газе.

*Работа выполнена в рамках ФЦП “Научные и научно-педагогические кадры инновационной России” на 2009–2013 гг., в рамках реализации мероприятия №1.2.2 «Проведение научных исследований научными группами под руководством кандидатов наук», проект «Разработка аппаратуры для исследования физических свойств околоземной среды».*

## ЛИТЕРАТУРА

1. А.с. СССР № 771487. *Вакуумметр*. Дворянков В.Л., Лазебников Ю.Е.. Приоритет от 18.12.78. Оpubл. 15.10.1980. Бюл. № 38.
2. А.с. СССР № 697850. *Ионизационный вакуумметр*. Биршерт А.А., Григорьев А.М., Творогов И.В., Абрамович С.М. и Берман Л.Г. Приоритет от 13.04.78. Оpubл. 15.11.1979. Бюл. № 42.
3. А.с. СССР SU № 1472777. *Ионизационный вакуумметр*. Пенчко Е.А., Костин Л.А. Приоритет от 11.08.87. Оpubл. 15.04.89. Бюл. № 14.
4. Мацаканян А.Х., Найдис Г.В. Процессы образования и гибели частиц в азотно-кислородной плазме. *Химия плазмы*. Сб. статей, вып. 14 (Под ред. Б.М. Смирнова). М.: Энергоиздат, 1987. 296 с.
5. Мацаканян А.Х., Найдис Г.В., Солозобов Ю.М. К теории коронного разряда в нагретом воздухе. *Теплофизика высоких температур*. 1986, **24**(6), 1060–1066.
6. Мак-Ивен М., Филипс Х. *Химия атмосферы*. Пер. с англ. М.: Мир, 1978.

Поступила 11.07.11

После доработки 22.07.11

## Summary

The analysis of plasma-chemical reaction in nitrogen-oxygen plasma of super low pressure ( $p < 10^{-7}$  Pa) in electric and magnetic field is given. The method for calculation of volt-ampere characteristics (VAC) is proposed. It is shown the VAC data the gas pressure can be determined.

# ЭЛЕКТРОГИДРОДИНАМИЧЕСКИЕ ПРЕОБРАЗОВАТЕЛИ ИНЖЕКЦИОННОГО ТИПА

И.А. Ашихмин, Ю.К. Стишков

*НОЦ «Электрофизика» физического факультета  
Санкт-Петербургского государственного университета,  
ул. Ульяновская, д. 3, Петродворец, г. Санкт-Петербург, 198504, Россия,  
[Stishkov@paloma.spbu.ru](mailto:Stishkov@paloma.spbu.ru)*

Данная статья является продолжением цикла работ по электрогидродинамическим преобразователям электрохимического типа. Ее цель – компьютерное моделирование процесса формирования и развития ЭГД-течений в симметричной и сеточной системе электродов, находящейся в канале с диэлектрическими стенками. Исследованы три типа сеточных ЭГД-преобразователей: расфокусирующая, симметричная и фокусирующая системы. Объяснены физические причины возникновения возвратных вихрей в расфокусирующих системах электродов: формирование в заэлектродной области зарядовой пробки, тормозящей сквозную прокачку жидкости. Показано, что для устранения зарядовой пробки необходимо размещать один противозлектрод вдоль оси течения и подбирать примесный состав жидкости таким образом, чтобы инжекция шла на поверхности не только активного электрода, но и пассивного. При этом в заэлектродной области образуется биполярно заряженная структура, компенсирующая возвратный тормозящий эффект. Впервые для усиления эффекта сквозной прокачки предложено использовать фокусирующие системы электродов.

УДК 53.072, 53.072.127, 621.317.329

## ВВЕДЕНИЕ

Устройства, которые способны выводить ЭГД-течения из зоны силового воздействия электрического поля за пределы межэлектродного пространства и доставлять жидкий диэлектрик по замкнутому гидравлическому контуру к обслуживаемым объектам, чаще всего называют электрогидродинамическими насосами (ЭГДН). В 1959 году Штуцер [1] разработал такие устройства для разомкнутого гидравлического контура и экспериментально доказал возможность создания избыточного давления таким течением, а значит, и выхода течения жидкости за пределы межэлектродного пространства, обнаружив перепад давления на трубчатом манометре. В 1960 году он построил такой же ЭГД-насос [2] в замкнутый гидравлический контур, заполненный разного рода жидкими диэлектриками, и исследовал его работу в режиме циркуляции текучей среды по контуру.

Наиболее распространенной и, как оказалось (это будет показано далее), довольно неудачной конструкцией ЭГД-насоса является система типа “игла-кольцо”, предложенная Штуцером. Конструктивные особенности различных устройств обычно связаны с изменением формы и размещения электродов [3, 4]. По мнению разработчиков, механизм работы этих конструкций аналогичен работе соответствующих устройств в газах: у острия игольчатого электрода возникает аналог «короны» (известной в жидкостях как эффект Вина), вызывающей появление в жидкости объемного заряда, а следовательно, и направленного ее движения [5, 6]. Такая система должна работать в любой слабопроводящей жидкости, откуда и название ЭГД-насос, нередко с припиской «для перекачки слабопроводящих сред [4]». В некоторых современных работах их называют ЭГД-насосами, работающими за счет диссоциации жидкости в сильном электрическом поле [15].

Как уже отмечалось выше, основной проблемой ЭГД преобразования является получение одностороннего движения среды. Наблюдения показали, что в реальных конструкциях ЭГД-преобразователей большая часть энергии идет на образование внутренних вихрей. Как известно, ЭГД-течение – это следствие эффекта преобразования энергии движения ионов, то есть электрического тока, в энергию механического движения среды [5]. Электрический ток протекает в основном в пределах межэлектродного промежутка, а движение жидкости часто необходимо вывести во внешний контур. Для этого следует устранить причины, способствующие замыканию течения между электродами. Одним из основных факторов является конфигурация силовых линий электрического поля внутри межэлектродного промежутка. В классических системах типа “игла-кольцо” силовые линии поля в области кольца расходятся от оси к кольцу и обладают расфокусирующим действием, способствующим образованию внутренних вихрей. Более удачной считается система электродов “провод-провод” или “сетка-сетка”. Эти системы при одинаковом диаметре проволочных электродов

имеют симметричное распределение электрического поля в межэлектродном промежутке. В работе [8] приведено описание ЭГД-течений в симметричной системе электродов и впервые описано сквозное ЭГД-течение, возникающее из-за электрохимической асимметрии. Физические проблемы образования сквозного течения в геометрически симметричных системах решены в работе [9].

С учетом этих данных было введено [10, 18–20] понятие «ЭГД-преобразователь», но не насос, то есть понимать его следует как устройство для преобразования энергии электрического тока в энергию механического течения рабочей жидкости. При этом в качестве рабочей жидкости используется не любая слабопроводящая жидкость, а обладающая определенным набором электрофизических и электрохимических свойств. Структура и направление ЭГД-течений обусловлены свойствами границы раздела электрод-жидкость, и, следовательно, электрофизические свойства жидкости, а также свойства смоченной поверхности электродов являются основными конструктивными признаками преобразователя.

Простейшей опорной конструкцией преобразователя может служить система двух параллельных проводов в канале из диэлектрического материала. Эта система работает в режиме сквозной прокачки, например при использовании в качестве рабочей жидкости трансформаторного масла с добавлением бутилового спирта.

Основные отличия ЭГД-преобразователя нового типа от традиционных конструкций ЭГД-насосов – это полное отсутствие геометрической асимметрии электродов; фокусирующее действие электродной системы, способствующее устранению внутренних вихрей; возможность использования электрохимической асимметрии для получения прокачки. Электрохимическая асимметрия достигается благодаря либо электродам, выполненным из различных материалов [11], либо различным покрытиям электродов, либо рабочей жидкости с полярными добавками. При прочих равных условиях интенсивность сквозной прокачки существенно зависит от концентрации полярных примесей.

В работах [12–14, 21] приведены результаты экспериментального исследования и компьютерного моделирования сквозного ЭГД-течения в симметричной системе электродов типа “провод-провод”. Видно, что при правильном подборе коэффициентов «инъекции» реализуется режим сквозного ЭГД-течения без возникновения внутренних вихрей. Совместный анализ результатов показал, что сквозное течение образуется в результате появления в заэлектродной области трехслойной биполярной зарядовой структуры.

Помимо системы “провод-провод”, отдельный интерес представляют сеточные системы электродов.

## ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ

Цель настоящей работы – компьютерное моделирование процесса формирования и развития ЭГД-течений в симметричной и сеточной системе электродов, находящейся в канале с диэлектрическими стенками. ЭГД-течения инициируются пространственным зарядом, инжектируемым с поверхности геометрически подобных электродов.

Полная система ЭГД-уравнений имеет вид

$$\gamma \frac{\partial \vec{v}}{\partial t} + \gamma (\vec{v}, \nabla) \vec{v} = -\nabla p + \eta \Delta \vec{v} - \rho \nabla \phi, \quad (1)$$

$$\nabla \cdot \vec{v} = 0, \quad (2)$$

$$\Delta \phi = -\frac{\rho}{\epsilon \epsilon_0}, \quad (3)$$

$$\frac{\partial c_1}{\partial t} + \nabla \cdot (-D \nabla c_1 - z_1 \mu F c_1 \nabla \phi) = \alpha c_1 c_2 - \vec{v} \cdot \nabla c_1, \quad (4)$$

$$\frac{\partial c_2}{\partial t} + \nabla \cdot (-D \nabla c_2 - z_2 \mu F c_2 \nabla \phi) = \alpha c_1 c_2 - \vec{v} \cdot \nabla c_2.$$

Здесь:  $\rho$  – объемная плотность заряда;  $\gamma$  – плотность вещества;  $\vec{v}$  – скорость течения;  $p$  – давление;  $\eta$  – динамическая вязкость;  $\phi$  – потенциал электрического поля;  $\epsilon$  – относительная диэлектрическая проницаемость;  $\epsilon_0$  – диэлектрическая проницаемость вакуума;  $D$  – коэффициент диффузии;  $F$  – число Фарадея;  $\mu$  – подвижность;  $\alpha$  – коэффициент рекомбинации;  $c_1, c_2$  – концентрации положительных и отрицательных ионов соответственно;  $z_1, z_2$  – зарядовые числа. Все константы в модели брались из справочных данных [22].

## ГРАНИЧНЫЕ УСЛОВИЯ

**1. Электростатика.** Для уравнения Пуассона на электродах задавалась разность потенциалов 10 кВ. Внешняя область по условию должна представлять собой открытое пространство, в котором потенциал имеет нулевую асимптотику. Для моделирования такой постановки задачи использовался бесконечный домен с граничным условием на бесконечности равенства нулю потенциала. Бесконечный домен – это область нашей модели, на которой задается преобразование координат по формуле

$$x' = x_0 \frac{\Delta x}{x_0 + \Delta x - x}, \quad (5)$$

где  $x_0$  – координата на границе нашей модели;  $\Delta x$  – ширина домена;  $x'$  – координата в новой системе отсчета;  $x$  – координата в старой системе. Таким образом, это преобразование «растягивает» домен на бесконечности и позволяет построить модель с граничными условиями по электростатике на бесконечности. Для остальных уравнений расчет в этой области не производится.

**2. Гидродинамика.** Для уравнения Навье-Стокса на электродах и стенках канала задавалось условие прилипания  $\vec{v} = 0$ . На правой и левой границах задавалось условие «открытой границы»:

$$\left[ -p\hat{I} + \eta \begin{pmatrix} 2\frac{\partial v_x}{\partial x} & \frac{\partial v_y}{\partial x} + \frac{\partial v_x}{\partial y} \\ \frac{\partial v_y}{\partial x} + \frac{\partial v_x}{\partial y} & 2\frac{\partial v_y}{\partial y} \end{pmatrix} \right] \cdot \vec{n} = 0. \quad (6)$$

**3. Уравнение Нернста – Планка.** На диэлектрических стенках задавалось условие изоляции, на входе и выходе канала – условие полного выноса заряда. Для этого на границе ставится следующее условие на нормальную составляющую потока:

$$\vec{J} \cdot \vec{n} = (-D\nabla c - zbFc\nabla\phi + c\vec{v}) \cdot \vec{n}.$$

На обоих электродах задается ток инжекции по формуле типа Шоттки [9]:

$$\vec{J} = A \exp\left(\frac{B\sqrt{|\vec{E}|}}{kT}\right) \cdot \vec{n}, \quad (7)$$

где коэффициент  $A$  зависит от типа рассматриваемых электродов и соответственно определяется из ВАХ, а

$$B = \sqrt{\frac{e^3}{4\pi\epsilon\epsilon_0}}.$$

Для моделирования электрохимической асимметрии отношение коэффициентов  $A$  для активного и пассивного электродов в нашей модели было равно 3:1, если не указано иное. Кроме этого типа инжекции в данной модели при величинах электрического поля порядка  $10^8$  В/м может наблюдаться инжекция по формуле Фаулера-Нордгейма [9], но, как показывает расчет уравнения Пуассона, для нашей модели максимальное значение электрического поля составляет порядка  $10^7$  В/м, поэтому данный тип инжекции можно не учитывать.

### РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЕТОВ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ. РАСФОКУСИРУЮЩАЯ СИСТЕМА ЭЛЕКТРОДОВ

Рассмотрим ЭГД-преобразователь, система электродов которого состоит из одного активного и двух пассивных проволочных электродов одинакового диаметра, размещенных в щелевом канале с плоскими диэлектрическими стенками (рис. 1). Ширина щели была выбрана равной 15 мм, длина – 30 мм. В таком канале задачу можно считать двумерной. На левый электрод (активный) подается потенциал +5 кВ, на оба правых (пассивных) – -5 кВ, расстояние между электродами  $L = 10$  мм, расстояние в паре электродов  $D = 5$  мм, радиус электродов – 50 мкм. Эта система является аналогом системы типа «игла-кольцо». Аналогия состоит в том, что центральная заряженная струйка от активного

электрода распространяется вдоль оси, а поверхность пассивных электродов расположена на некотором отдалении  $D$  от оси течения. Это приводит, как будет показано далее, к неэффективной работе преобразователя.

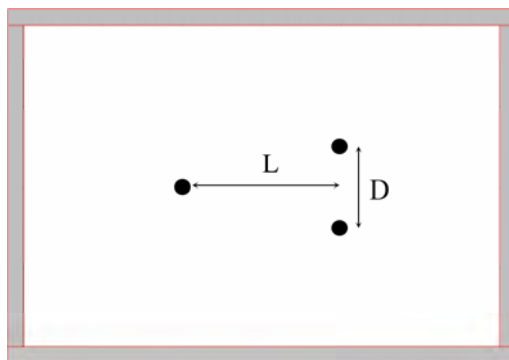


Рис. 1. Геометрия модели

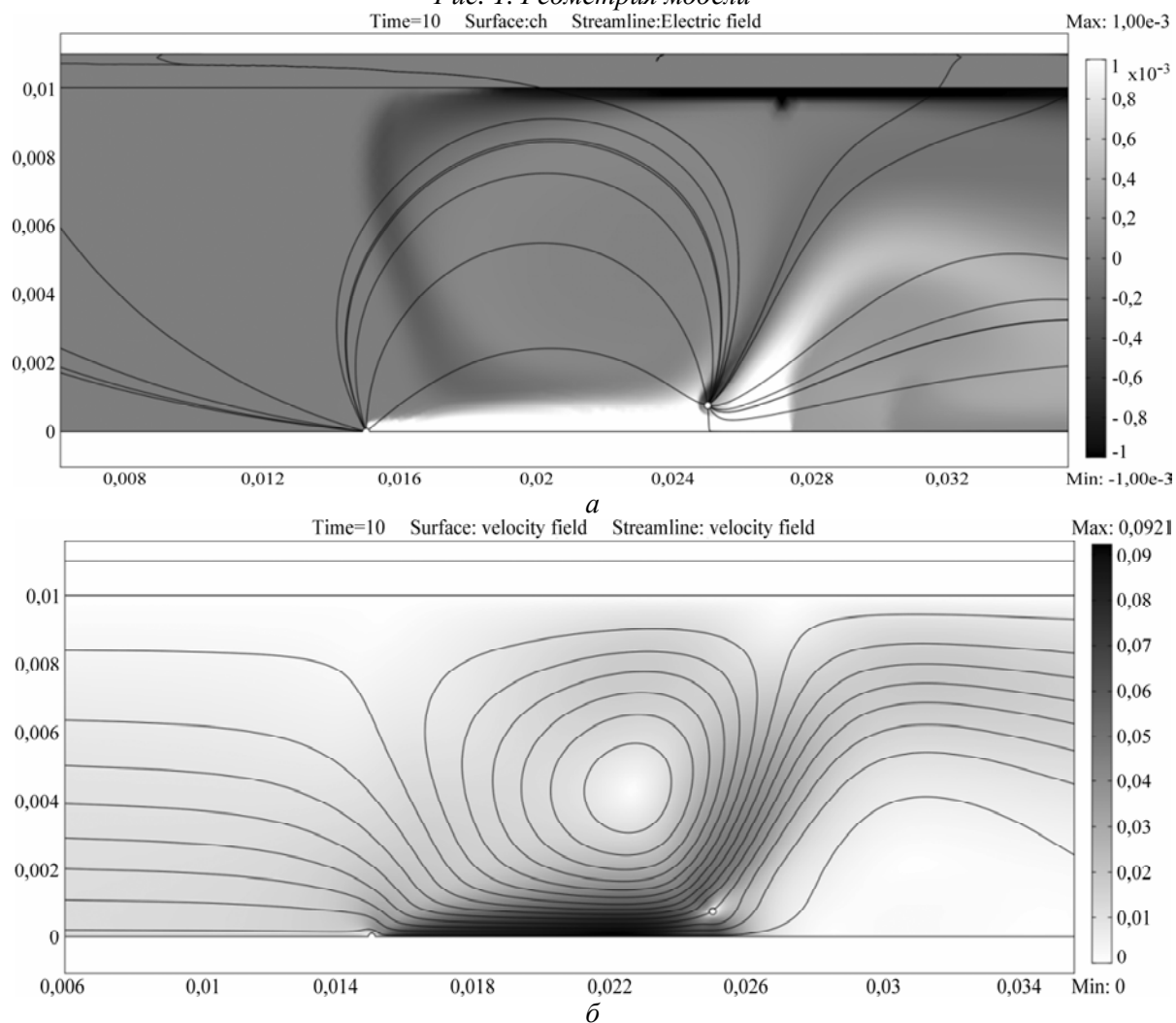


Рис. 2. Распределение плотности электрического заряда и силовых линий электрического поля (а), а также скоростей и линии тока жидкости (б)

На рис. 2,а представлены результаты расчета: распределения заряда и силовых линий электрического поля в такой системе электродов. Ввиду симметрии модели распределения приведены только в верхней области кюветы. Видно, что от активного электрода распространяется одноименно заряженная струйка (светлая), которая ускоряется в межэлектродном промежутке. На этом участке электрическое поле и электрические силы направлены к пассивным электродам и ускоряют жидкость вдоль плоскости симметрии модели. Когда струйка попадет в промежуток между двумя пассивными электродами, то направление электрического поля меняется: силовые линии загибаются от плоскости симметрии к пассивным электродам. В этой области электрические силы приобретают нормальную к оси течения составляющую и приводят к изменению направления (дефокусировке) течения: раздвое-

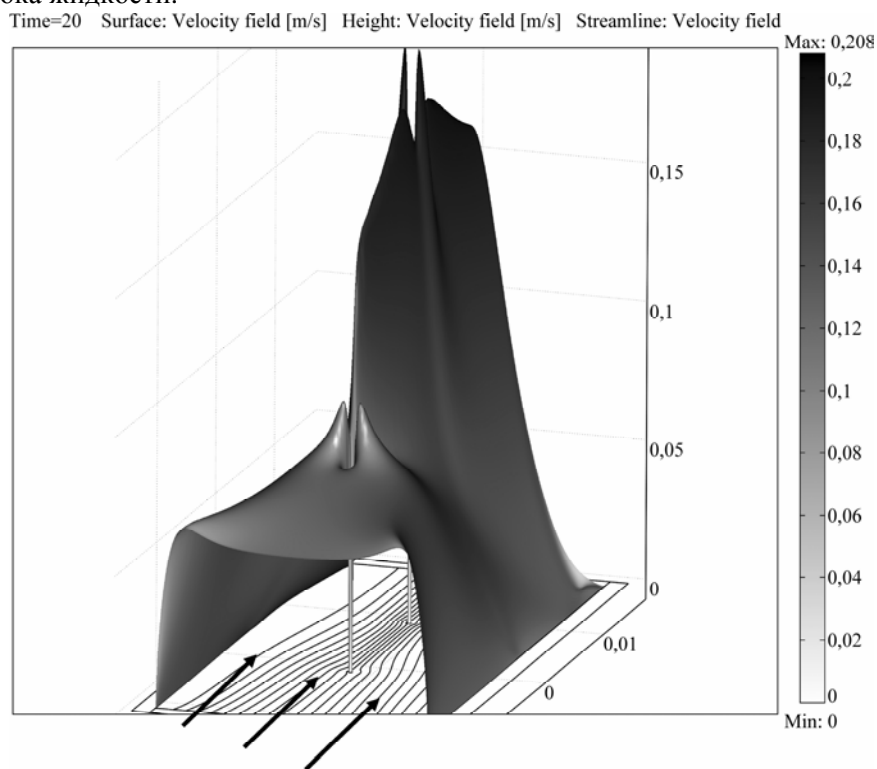
нию струи в направлении, нормальном к оси. В области за электродами направление электрических сил изменяется на обратное к направлению течения жидкости. Под областью за электродами следует понимать область, расположенную вдоль плоскости симметрии течения. Под действием тормозящего эффекта осевая составляющая скорости течения резко падает, и в заэлектродной области образуется застойная (светлая) зона, заряженная одноименно с активным электродом (рис. 2,б). Эта зарядовая пробка мешает прохождению сквозного течения: линии тока жидкости огибают ее и способствуют образованию возвратных вихрей.

Заряженные струйки, обтекая зарядовую пробку, достигают поверхности пассивных противоз электродов. При наличии некоторого уровня инъекции с пассивных электродов в жидкость инжектируется заряд противоположного знака, и струйка, обтекающая противоз электрод, приобретает биполярную структуру. Поэтому электрические силы вновь приобретают составляющую, направленную слева направо, то есть в направлении сквозного течения. Эти силы способствуют сквозной прокачке жидкости. В результате часть жидкости, контактировавшая с пассивным электродом и поэтому получившая от него противозаряд, огибая зарядовую пробку, протекает к задней части канала, а внешняя часть струйки, имеющая одноименный с активным электродом заряд, заворачивает обратно к активному электроду, образуя возвратный вихрь. На рис. 2,а видна биполярная зарядовая структура сквозной и возвратной струек (чередование темной и светлой областей). Видна также зарядовая пробка (светлая) в заэлектродной области, лежащая у прямой  $D$  вдоль центральной оси течения (см. рис. 1).

Моделирование показало, что эффект образования внутренних вихрей тем сильнее, чем дальше от плоскости симметрии расположены пассивные электроды. Для снижения эффекта дефокусировки необходимо размещать пассивные электроды непосредственно на оси течения. В этом случае целесообразно применять не пару, а всего один пассивный электрод.

### СИММЕТРИЧНАЯ СИСТЕМА ЭЛЕКТРОДОВ

На рис. 3 приведены результаты расчетов для симметричной системы электродов типа провод-провод, расположенных на центральной плоскости канала с диэлектрическими стенками. Видно, что при правильном подборе коэффициентов «инъекции» (1:3) в канале реализуется режим сквозного ЭГД-течения без образования внутренних вихрей. Совместный анализ результатов показал, что в такой системе зарядовая пробка практически не образуется, а сквозное течение реализуется в результате образования в заэлектродной области трехслойной (чередование светлой и темной областей) биполярной зарядовой структуры. Рассмотрим типичный результат численного решения системы ЭГД-уравнений. Ширина канала здесь выбрана равной 1,5 см, расстояние между электродами – 1 см, отношение токов инъекций составляет 1:3. На рис. 3 приведено распределение модуля скорости течения и линии тока жидкости.



a

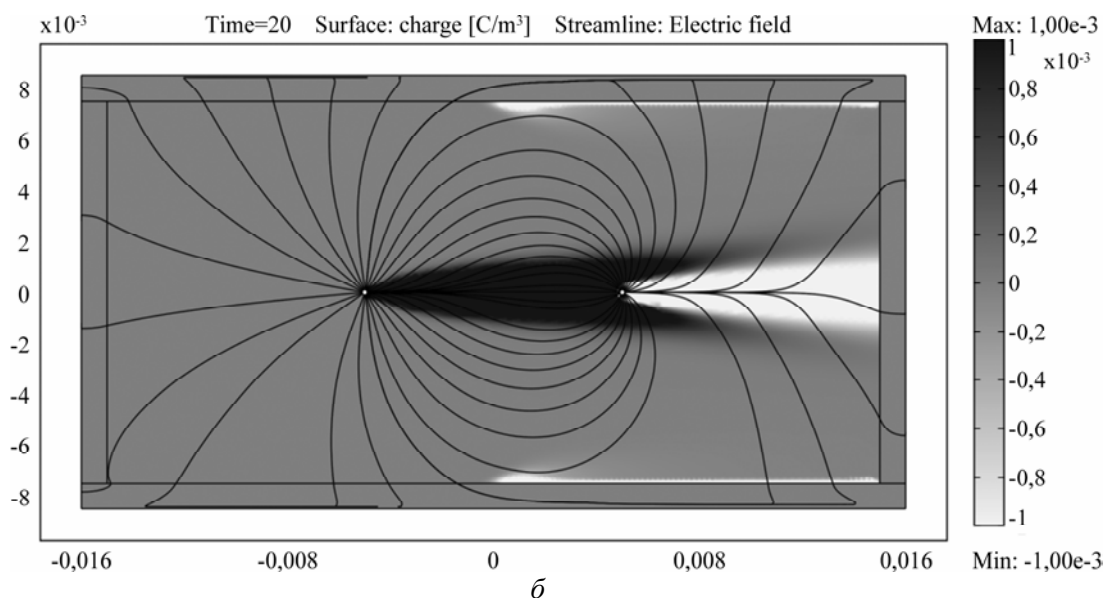


Рис. 3. Трехмерное распределение скоростей и линии тока жидкости (а), а также плотности электрического заряда и линий электрического поля (б) для системы провод-провод

На рис. 3 представлена типовая кинематическая и зарядовая структуры сквозного ЭГД-течения. На зарядовой структуре видно, что от активного электрода распространяется струйка жидкости (темная), заряженной одноименно с активным электродом. В данном случае при подходе к пассивному электроду расфокусировки не происходит, поскольку силовые линии электрического поля в этой области направлены к противоэлектроду, концентрируя зарядовую струйку вдоль оси течения. Поэтому центральная струйка ускоряется вплоть до подхода к его поверхности. У лобовой поверхности пассивного электрода центральная струйка раздваивается и обтекает противоэлектрод вдоль его боковых поверхностей, образуя за ним две струйки, расходящиеся под острым углом. Однако в этом случае на поверхности пассивного электрода образуется заряд противоположного знака (светлый). Поэтому внутри струек, заряженных одноименно с активным электродом, распространяется внутренняя струйка, заряженная одноименно с пассивным электродом. При этом противоположно заряженные струйки притягиваются, а результирующая электрическая сила направлена, как и ранее, вдоль оси течения и не образует в заэлектродной области неподвижной зарядовой пробки. Именно эта вафлеобразная биполярная зарядовая структура и обеспечивает эффективный режим сквозного течения без образования внутренних вихрей.

Итак, как было показано выше, что если в качестве противоэлектрода используются два электрода, то система получается расфокусирующей. При этом в ней возникают внутренние вихри, которые уменьшают сквозную прокачку. Когда мы переходим к симметричным системам электродов, то получаем эффективную сквозную прокачку без внутренних вихрей.

### ФОКУСИРУЮЩАЯ СИСТЕМА ЭЛЕКТРОДОВ

Возникает вопрос: а что будет, если вместо одного активного выбрать пару электродов, смещенных относительно центральной плоскости канала? В этом случае получаем геометрию системы, обратную той, что рассматривали для расфокусирующих систем.

Рассмотрим для начала получившиеся распределения электрического поля и заряда в установленном режиме для фокусирующей системы электродов: из графиков распределения заряда (см. рис. 4) видно, что от пары активных электродов распространяются две одноименно заряженные (темные) струи, которые при подходе к противоэлектроду, благодаря стягиванию силовых линий поля, притягиваются друг к другу. За пассивным электродом эффект «фокусировки» усиливается, так как с его поверхности стекает и распространяется струйка, заряженная одноименно с ним (светлая). На эту струйку электрическое поле оказывает ускоряющее, а не тормозящее действие. Поэтому за электродами, как и в случае симметричной двухэлектродной системы типа «провод-провод», распространяется вафлеобразная биполярная зарядовая структура, фокусирующая течение вдоль центральной оси. Результирующее действие электрических сил в заэлектродной области носит ускоряющий характер. Это приводит к значительному ускорению жидкости не только в пределах межэлектродного промежутка, но и за ним. Зарядовая пробка не образуется.

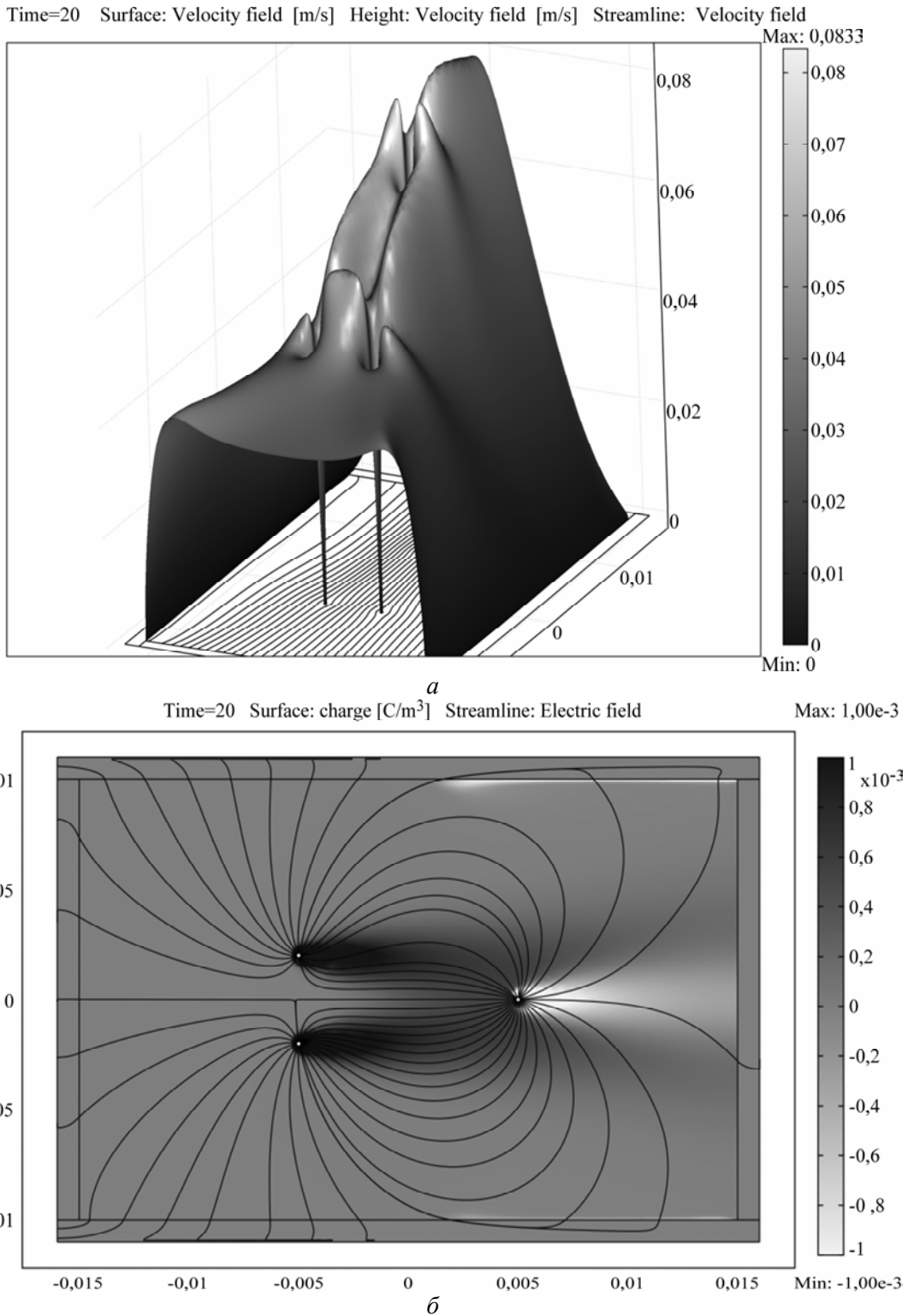


Рис. 4. Трехмерное распределение скоростей и линии тока жидкости (а), а также плотности электрического заряда и линий электрического поля (б) для системы два провода-провод

На графиках распределения скоростей (см. рис. 4) видно, что в пределах межэлектродного промежутка (МЭП) имеются две струи, формирующие, благодаря взаимному притяжению, за пассивным электродом единый профиль и образующие в заэлектродной области, благодаря слиянию двух струй, единую биполярно заряженную струйку, которая существенно ускоряется. Из этого графика следует, что у нас в системе сформировалось сквозное течение без внутренних вихрей. Зарядовые струи на выходе из канала имеют выраженную слоистую структуру, в пределах которой происходит активная рекомбинация противоположно заряженных ионов.

Отличительной особенностью этого типа течения является то, что за пассивным электродом мы видим не застойную зону, как в случае расфокусирующей системы, а зону интенсивного ускоре-



ния, благодаря чему эффект сквозной прокачки усиливается. Это объясняется, во-первых, тем, что за пассивным электродом образуется вафлеобразная биполярная зарядовая структура, которая интенсифицирует ускорение и позволяет уменьшить вынос заряда. Во-вторых, поскольку обтекание пассивного электрода двумя струйками происходит сбоку, то уменьшаются потери на лобовое обтекание противозлектрода.

Расчитанные энергетические характеристики фокусирующего преобразователя таковы:

- затрачиваемая мощность: 2,8 мВт
- джоулев нагрев: 1,1 мВт
- диссипация: 1,1 мВт

Следовательно, КПД фокусирующего преобразователя составляет ~20%. Довольно высокое значение КПД обусловлено прежде всего тем что за счет объединения двух струй у пассивного электрода происходит расширение результирующей струи за пассивным электродом и уменьшаются потери энергии на обтекание противозлектрода.

## ВЫВОДЫ

1. В данной работе исследованы три типа сеточных ЭГД-преобразователей: “провод–два провода” (расфокусирующая), “провод-провод” (симметричная) и “два провода-провод” (фокусирующая). Показано, что наихудшими свойствами обладает расфокусирующая система, поскольку в ней возникают внутренние вихри, которые ухудшают прокачку жидкости.

2. Рассчитана структура зарядовой пробки в расфокусирующих системах электродов, тормозящей сквозную прокачку жидкости.

3. Показано, что для устранения зарядовой пробки необходимо размещать не два, а один противозлектрод вдоль оси течения и подбирать примесный состав жидкости таким образом, чтобы инжекция шла на поверхности не только активного, но и пассивного электрода. При этом в заэлектродной области образуется биполярно заряженная структура, компенсирующая возвратный тормозящий эффект.

4. Для усиления ускорения жидкости за пределами МЭП целесообразно использовать систему электродов, состоящую из двух активных и одного пассивного электродов, фокусирующую течение в центральной плоскости плоского канала.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Stuetzer O.M. Ion Drag Pressure Generation. *J. Appl. Phys.* 1959, **30**(7), 984–994.
2. Stuetzer O.M. Ion Drag Pumps. *J. Appl. Phys.* 1960, **31**(1), 136–146.
3. Болога М.К., Гросу Ф.П., Кожухарь И.А. *Электроконвекция и теплообмен*. Кишинев, 1977. 320 с.
4. Стишков Ю.К., Остапенко А.А. *Электродинамические течения в жидких диэлектриках*. Л.: Издательство ЛГУ, 1989. 174 с.
5. Янговский Е.И. Об изотермической и неизотермической электроконвекции в жидких диэлектриках. *Тез. докл. 9-го Рижского совещания по магнитной гидродинамике*. Рига, 1978. Т.1. С. 182.
6. Апфельбаум М.С., Янговский Е.И. О силе, действующей на игольчатый электрод, и вызываемых ею течениях. *Магнитная электродинамика*. 1977, (4), 35–38.
7. Стишков Ю.К., Остапенко А.А., Макаров П.А. Электродинамические преобразователи. *Магнитная гидродинамика*. 1982, (2), 120–125.
8. Стишков Ю.К., Остапенко А.А., Рычков Ю.М. Объемный заряд и ЭГД-течения в симметричных системах электродов. *Электронная обработка материалов*. 1982, (1), 59–61.
9. Стишков Ю.К. Ионизационно-рекомбинационный механизм зарядообразования. *Докл. АН СССР*. 1986, **288**(4), 861–865.
10. Стишков Ю.К. ЭГД-преобразователи электрохимического типа. *Вестн. Ленингр. ун-та. Сер. физ.* 1984, (22), 26–31.
11. Грошев А.К., Михайлов С.А., Стишков Ю.К. Влияние свойств границы электрод-жидкость на высоковольтную проводимость жидких диэлектриков. *Тезисы докладов III Межреспубликанского семинара*. Гродно, 1992. С. 40.
12. Буянов А.В., Стишков Ю.К. Особенности кинематической структуры электродинамического течения в системах электродов “провод-провод” и “провод-плоскость”. *ЖТФ*. 2003, **73**(8), 34–39.
13. Glushchenko P.V., Stishkov Y.K. Modeling of the Through EHD-flow Structure in a Wire-wire System. *Surface Engineering and Applied Electrochemistry*. 2007, **43**(4), 257–264.

14. Ашихмин И.А., Стишков Ю.К. Моделирование сквозного ЭГД-течения в симметричной системе электродов на основании полной системы уравнений ЭГД. *Труды СПЭЭЖГ СПб*: СПбГУ, 2009. С. 169–173.
15. Pearson M.R. and Seyed-Yagoobi J. Advances in Electrohydrodynamic Conduction Pumping. *Proceedings of 16th International Conference on Dielectric Liquids*. France, pp. 8–13, June 2008.
16. Болога М.К., Кожевников И.В. и др. Теплообмен при электрогидродинамических течениях. *Тепловые процессы в технике*. 2010, (11), 507–511.
17. Bologa M.K., Grosu F.P. and Kozhevnikov I.V. Features of Electrohydrodynamic Flows in a Multielectrode System. *Surface Engineering and Applied Electrochemistry*. 2007, **43**(6), 434–438.
18. А.с. 1195876. *Многоступенчатый ЭГД-преобразователь*. Болога М.К., Молдавский Л.М. и др. 14.05.84 г. ДСП.
19. А.с. 1353295. *Многоступенчатый ЭГД-преобразователь*. Болога М.К., Кожевников И.В. и др. 28.02.86 г. ДСП.
20. Болога М.К., Кожевников И.В. и др. Теплообмен при электрогидродинамических течениях. *Тепловые процессы в технике*. 2010, (11), 507–511.
21. Стишков Ю.К., Дерновский В.Л., Болога М.К., Гросу Ф.П., Кожевников И.В. Влияние размеров межэлектродного промежутка на кинематику ЭГД-течений. *Электронная обработка материалов*. 2006, **42**(6), 28–36.
22. Адамчевский И. *Электрическая проводимость жидких диэлектриков*. Л.: Энергия, 1972.

*Поступила 26.10.11*

*После доработки 05.12.11*

#### **Summary**

This work is a continuation of work on electrohydrodynamic converters of electrochemical type. The goal of this work was a computer simulation of the formation and development of the EHD flow in symmetric and grid electrode system, located in a channel with dielectric walls. Three types of grid EHD converters was investigated: defocusing, symmetrical and focusing. Physical cause of the return of vortices was explained in defocused electrode system: the formation of a charge plug behind the passive electrode, retarding the pass-through flow. It is shown that to eliminate the charge plug, it is necessary to place a counter electrode along the axis of the flow and pick up the impurity composition of the liquid so that the injection was not only on the surface of the active electrode, but also on the surface of the passive. For the bipolar electrode is formed charged structure compensates for the inhibitory effect of the return. For the first time through enhancement of the effect of pumping is proposed to use the focusing electrode system.

---

# USE OF CLAY MINERAL TO REDUCE AMMONIUM FROM WASTEWATER. EFFECT OF VARIOUS PARAMETERS

S. Eturki<sup>\*</sup>, F. Ayari<sup>\*\*</sup>, N. Jedidi<sup>\*</sup>, H. Ben Dhia<sup>\*\*\*</sup>

<sup>\*</sup>Laboratory of treatment and recycle of water, Water Researches and Technologies Centre, touristy Road of Borj Cedria, B.P. 273 Soliman 8020, Tunisia

<sup>\*\*</sup>Unité Matériaux du centre de recherche et de technologie de l'énergie technopole Borj-Cedria, B.P. 95-2050 Hammam-Lif, Tunisia

<sup>\*\*\*</sup>Water, Energy National School of the Engineers of Sfax, Road of Soukra Km 3,5 Sfax 3038 Tunisia, [fadhilaayari@yahoo.fr](mailto:fadhilaayari@yahoo.fr)

This article investigates the potential of clay material (bentonite), having the following structure formula  $\text{Ca}_{0,014}\text{Na}_{0,404}\text{K}_{0,16}(\text{Si}_{7,65}\text{Al}_{0,35})(\text{Al}_{2,910}\text{Fe}_{0,762}\text{Mg}_{0,376})\text{O}_{22}$ , as an ion exchange medium for ammonium removal from effluent and watercourse. Batch experiments were carried out indicating that bentonite is highly selective for the ammonium ion. Experimental data show that 94% of ammonium was removed from aqueous solution in comparison with its initial concentration, with an overall ion exchange capacity of  $\approx 50$  meq/100g medium: on average. Batch tests were performed under a range of conditions to assess the effect of contact time, solution pH, solution concentration and temperature on the performance and capacity of the media for this application. A detailed examination of the data shows that increasing solution concentration and increased contact time provide the best performance at an optimum pH between 6 and 8. Adsorption capacity varied from 34 to 48 meq/100g with temperature increasing from 20 to 40°C, therefore ammonium removal was controlled essentially by an endothermic process based on chemisorption phenomena. The Langmuir and Freundlich models (isotherms) were applied to the data obtained from the batch studies. It seems that the second model fits well with the experimental data, since it exhibits more satisfactory correlation coefficient value (0.97 and 0.45, respectively).

УДК 661.183.23

## INTRODUCTION

Nitrogen is essential and main nutrient for all forms of life. It constitutes a basic building block of plant and animal proteins. Nevertheless, an excessive amount of nitrogen can be toxic.

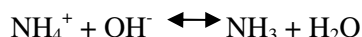
Domestic wastewaters comprise, amongst other constituents, organic nitrogen compounds derived from urine [1], which during transport to wastewater treatment works, can be decomposed to form ammonium, which is a problem of environmental and economic concern. Major sources of impurities include: nitrogen fertilizers production, chemical fiber plants, aquaculture industry, agricultural run-off and others.

The degree of nitrogen contamination of water has increased because of large quantities of industrial and domestic wastewater discharges into the environment. With its increased concentrations in domestic wastewaters, nitrogen's share is becoming quite significant among other pollutants.

The excess of nitrogen in the environment has caused crucial distortions in the natural nutrient cycle between organisms and the soil, water, and atmosphere. Nitrogen in the form of nitrous oxide, nitric oxide, nitrate, nitrite or ammonia/ammonium is soluble in water, so it can be found in ground and drinking water [2].

Nitrogen pollution in hydrosphere causes eutrophication of lakes and rivers all over the world. The ammonia and ammonium ions, which cause undesired odors and several diseases, are the most commonly encountered nitrogenous compounds in wastewaters [3].

In aqueous solutions, ammonia occurs in two forms depending on the pH, ion strength and temperature [4]



The excess of the compounds mentioned above leads to the eutrophication of water basins, disturbs the ecological balance and spoils the water quality. It is not uncommon for consent levels for  $\text{NH}_4^+$  to be as low as  $1\text{mg l}^{-1}$  [5].

Because of ammonium toxicity, its complete removal from wastewaters is required. Many biological and physicochemical methods are used. Among the technologies for ion control are processes such as air stripping, breakpoint chlorination, nitrification/denitrification, adsorption by activated carbon, chemical co-

agulation and ion exchange [6]. The advantages of the latter process became more obvious when effective, low-cost materials were used as exchangers [7], for example, silicate clay minerals used in sorption on a solid substrate [3]. So, from a practical standpoint, ion exchange is one of the most promising techniques. Therefore it is often examined in detail by different authors using various sorbents [8–10]. It seems important to state here that by means of various investigations it has been found that the efficiency of the air stripping and biological nitrification–denitrification processes is significantly impaired by low temperature in winter [11, 12].

Clay mineral seems to be a very promising material. It has high cation-exchange ability; it can be used as molecular sieve. It is a low cost material with a high selectivity towards the ammonium ions in the presence of other concurrent cations in the wastewater [13] and is widely spread in nature. The natural material can be modified thermally or chemically to improve its adsorption capacity. The adsorption of ammonium with clay mineral is the result of ion exchange and/or adsorption. Both processes are parallel and usually one of them prevails depending on the solid-to-liquid ratio.

## 1. MATERIALS AND METHODS

### 1.1. CLAY ADSORBENTS

Bentonite used as adsorbent in the present study, was collected from Grombalia (North-East of Tunisia) and purified in laboratory conditions [14] to remove carbonates, quartz and organic matter. Next, the bentonite was dispersed in distilled water and the clay fraction ( $2\leq m$ ) was recovered by sedimentation. The solid phase was then saturated with sodium ions by stirring in a 1M sodium chloride solution, six times. The saturation was achieved and the solid was washed with distilled water to remove excess salt. The material thus obtained is called sodium-exchanged bentonite or Na-bentonite.

### 1.2. CLAY ADSORBENTS PROPERTIES

The cation exchange capacity of bentonite was determined with methylene-blue method and Kjeldhal method [15]. The adsorption of methylene blue dye on bentonite in solutions is used to determine either their cation-exchange capacities (CEC) or their total specific surface area ( $S_s$ ).

In a series of 100 ml glass bottles, 20 ml of sorbent dosage (2 g/l) and a variable volume of methylene blue at initial concentration 0.5 g/l were placed in consecutive order. The mixtures were kept at room temperature during 1 h under stirring. After centrifugation, the supernatant was dosed colorimetrically at  $\lambda_{\max} = 665$  nm (fig. 1). The amounts of each adsorbed solution was determined. These values allowed the determination of both CEC and  $S_s$  (table 1).

The highest values of  $S_s$  and CEC indicate that they contain a large amount of bentonite.

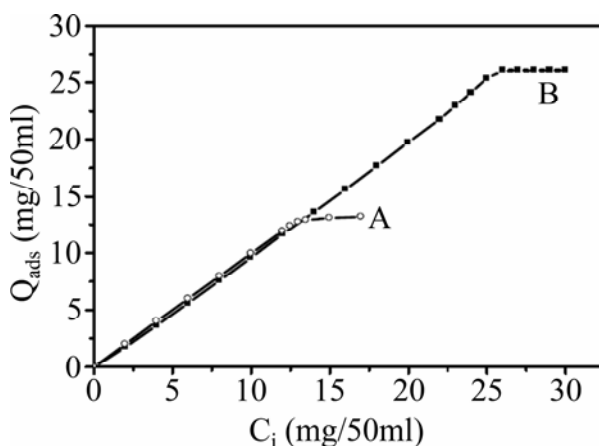


Fig. 1. Uptake of MB by clay sample before (A) and after purification (B) to estimate CEC and  $S_s$  of the clay sample  $Q_{ads}$ : Amount of MB adsorbed by clay sample.  $C_i$ : initial concentration of MB

Table 1. Most important properties of the Na-bentonite

$S_{BET}(m^2g^{-1})^*$	$S_s(m^2g^{-1})^{**}$	CEC (meq/100g) <sup>***</sup>	$V_p(cm^3g)^{****}$
102	524.2	75	0.0018

\*  $S_{BET}$  - BET surface - \*\*  $S_s$  -total Specific surface - \*\*\* Cation Exchange Capacity - \*\*\*\* total pore volumes

Measurements of the external surface area ( $S_{BET}$ ) and total pore volume were conducted by means of BET instrument (Quantachrom Autosorb1). Using the software provided by Quantachrom Autosorb1, the instrument performs physical adsorption and desorption of gases. All procedures are workable with nitrogen. Before analysis, the samples were degassed at 150°C for 24h, until the pressure in the tubes stabilized at  $10^{-6}$  mmHg. During the analysis, pure (99.99%) nitrogen penetrates into the sample in order to obtain the required pressure P/P0 (an adequate number of points to calculate the isotherms). To do so, the sample is immersed in a container filled with liquid nitrogen. Next, nitrogen dosage (adsorption) is continued until the atmospheric pressure is reached, which is followed by the reverse process (desorption) [16].

The most important properties of the purified sample are illustrated in table 1.

The mineralogical analysis of the selected Na-bentonite was performed to determine mineralogical composition by x-ray diffraction, which indicates that bentonite was the major fraction of this clay mineral. The chemical composition of Na-bentonite obtained by using atomic adsorption spectroscopy testifies to the presence of silica, alumina and iron as major constituents along with minority amounts of calcium, magnesium, sodium and potassium,oxides (table 2).

Table 2. Chemical composition of purified clay [Na-bentonite] (wt %)

Constituents	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	Loss of ignition
% weight	52.93	19.17	7.04	0.12	1.74	1.45	0.92	16.63

With the method introduced by Charles Mauguin [17], the formula of the structure has been determined as follows:  $Ca_{0,014}Na_{0,404}K_{0,16}(Si_{17,65}Al_{0,35})(Al_{2,910}Fe_{0,762}Mg_{0,376})O_{22}$ .

Observations and analysis of chemical composition of the reaction products in micro-range were carried out using field emission scanning electron microscope (SEM) equipped with the energy dispersive spectrometry (EDS). Therefore description of mineral grains morphology and determination of chemical composition in microareas (SEM-EDS) were given consequently in table 3, fig. 2,a,b.

Table 3. Atomic and weight percentage of major constituents in the raw (\*) and purified (\*\*) clay

Elements	Weight (%)		Atomic (%)	
	Raw (*)	Purified (**)	Raw (*)	Purified (**)
O	44,866*	46,451**	62,798*	63,716**
Na	0.000*	0.708**	0.000*	0.675**
Al	12.920*	14.913**	10.722*	12.129**
Si	22.356*	20.786**	17.825*	16.242**
K	2.563*	2.767**	1.468*	1.553**
Ca	1.597*	0.229**	0.892*	0.125**
Fe	15.698*	14.147**	6.295*	5.559**

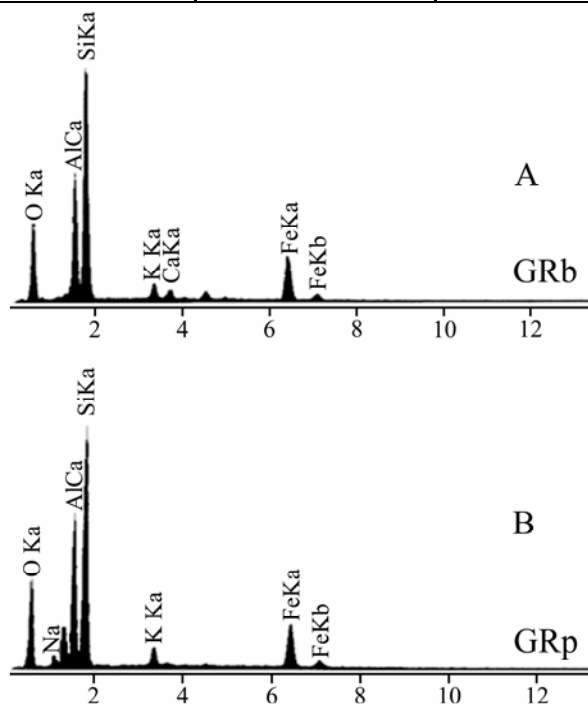


Fig. 2,a. Spectrum EDS of bentonite before (A) and after purification (B)

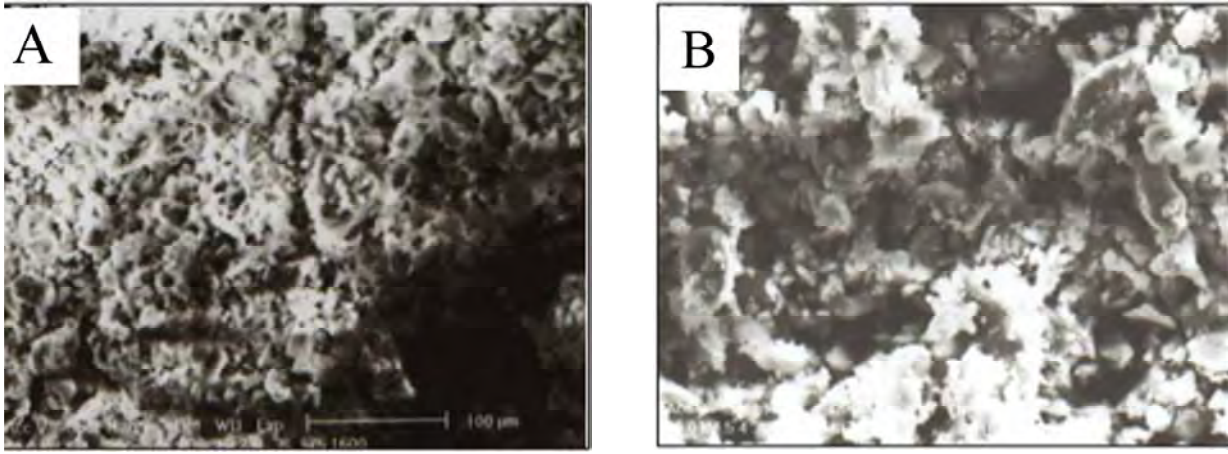


Fig. 2, b. SEM microphotographs of the bentonite before (A) and (B) after purification

## 2. RESULTS AND DISCUSSIONS

### 2.1 ADSORPTION STUDIES

Adsorption of ammonium on the prepared Na<sup>+</sup>-sorbents was determined using the batch method. A fixed amount of the sorbent (0.1g) was added to 50 ml of ammonium solution, the mixture was agitated for a predetermined time under constant temperature (25±2°C), and the pH of all solutions in contact with the solid solution was adjusted at pH 6. The concentration of the non eliminated ammonium in the aqueous phase was analyzed using the standard Nessler reagent method employing a Perkin-Elmer 402 UV spectrophotometer. The sensitivity of the method was 0.1 μg/ml, the measurement error ranged from 0.1 to 0.2 μgmL<sup>-1</sup>, while the reproducibility error was 0.1–0.5 μgmL<sup>-1</sup> [18].

Ammonium concentration in the solid phase was calculated using the following mass balance equation [19, 20]:

$$Q_{\text{ads}} = (C_i - C_{\text{res}}) V/m \quad (2)$$

where  $Q_{\text{ads}}$  is the amount of ammonium in the solid phase;  $C_i$  is the initial ammonium concentration in solution;  $C_{\text{res}}$  is the ammonium remaining in solution at equilibrium;  $V$  is the solution volume;  $m$  is the mass of clay introduced.

The ammonium removal percentage ( $P\%$ ) was calculated using the following relationship:

$$P\% = 100(C_i - C_{\text{res}})/C_i \quad (3)$$

The considered equilibrium adsorption capacities at different initial concentrations are presented in Fig. 3, where the isotherm is  $S$  type [21], assuming monolayer adsorption. The results indicated a high affinity for ammonium removal in the range of 60% compared to the CEC of the used clay. The percentage of ammonium removal from aqueous solution reaches 88% compared with the initial ammonium solution. So. It is possible to conclude that the uptake of NH<sub>4</sub><sup>+</sup> by Na-bentonite is very significant. This material has an increased ammonium exchange capacity measured up to that of naturally occurring materials used in [13].

Ammonium ions are removed on to the solid solution (Na-bentonite) by exchange with the interlayer cations of the clay sample (Na-bentonite) either by adsorption in its pores aluminosilicate groups. Ion exchange prevails when concentration of ammonium is equal or less than the concentration of exchangeable cations of the clay material, and adsorption begins to predominate with increase of ammonium content [22].

As is shown in fig. 3, at higher initial concentrations the initial rate of uptake is far greater than at lower concentrations, This can be attributed to the fact that higher concentrations result in a higher solute gradient, providing the necessary driving force for ammonium ions to replace cations in the media framework for a given contact time [23, 24]. Increasing concentration also results in a higher equilibrium capacity being obtained for any given set of conditions. Initially a sharp increase in capacity can be observed with increasing concentration, reaching a maximum, in this case ≈ 47,56 meq/100g, at an initial solution concentration of 9 mgL<sup>-1</sup> NH<sub>4</sub><sup>+</sup> (fig. 3). It was noticed that the value 94% of the amount of ammonium elimination was reached. This maximum value is indicative of the fact that the ion exchange surface (adsorption process) and the cation exchange process (chemisorption) with cations of the interlayer freedom are increasingly saturated with the ammonium ion [25], which is reflected by the accompanying reduction in removal efficiency [26] and occurrence of plateau in isotherm. This is the maximum amount of ammonium which can be exchanged by adsorption and by exchangeable cation process onto this used material under experimental conditions, but after this point further increase in solution concentration is ineffective in raising the media's capac-

ity (fig. 3). To sum up it is not claimed that the ion exchange occurs faster between the solution and the basal planes than between the solution and the interlayer planes, because, in the latter case, ions must diffuse into (and out of) the interlayer space prior to any sorption process.

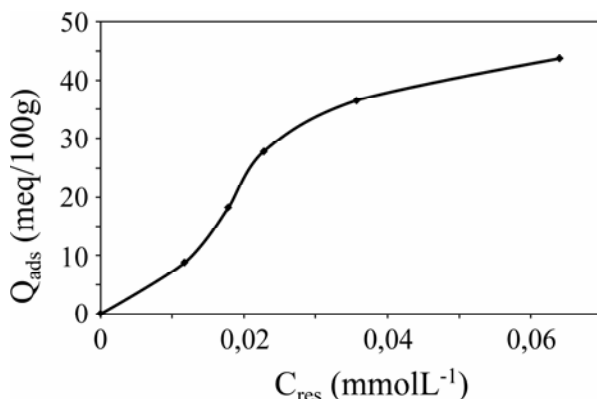


Fig. 3. Ammonium uptake equilibrium onto Na-bentonite

## 2.2. EFFECT OF CONTACT TIME

The adsorption data of  $\text{NH}_4^+$  by Na-bentonite versus contact time, at different intervals from 5 min to 120 min, are given in fig. 4.

The amounts of  $\text{NH}_4^+$  adsorbed by the sample under study were determined at different times from initial solutions of ammonium equal to the cation exchange capacity and a sorbent dosage (0.1 g/50 ml). All the experiments conducted by the authors of the present article were at pH6. The plots representing adsorption of  $\text{NH}_4^+$  on  $\text{Na}^+$ -bentonite visualize three distinct phases: the first phase indicates the instantaneous sorption of ammonium within 10 min of contact time, the second one shows a gradual equilibrium and the third one indicates the final equilibrium. The uptake of ammonium on  $\text{Na}^+$ -bentonite reaches equilibrium in 20 to 25 min. Consequently, it can be seen that the uptake was very rapid and it attained equilibrium at 25 min with 87.2% of ammonium removed.

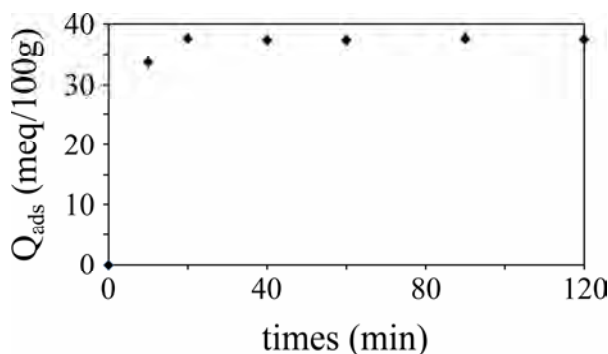


Fig. 4. Effect of contact time in  $\text{NH}_4^+$  removal by Na-bentonite

## 2.3. EFFECT OF INITIAL PH

The term ammonia came from chemical-related use in approximately 1799 and is derived from the name of the ancient Egyptian deity Ammon. In this context, ammonia means the gas emitted by camel dung and urine in the vicinity of temples honoring Ammon [27]. *This info seems irrelevant here.* Today, ammonia is understood as the result of the bacterial decomposition of organic matter containing nitrogen. For instance, the degradation of the simple organic molecule urea ( $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ ) in water:



results in the formation of un-ionized ammonia ( $\text{NH}_3$ ) and carbon dioxide ( $\text{CO}_2$ ). At the same time, complex organic molecules present in industrial and municipal wastes, plants and animal matter also form  $\text{NH}_3$  when degraded. Therefore, in aqueous solution, ammonia exists in two forms as a function of pH, ion strength and temperature, as described previously [4]: non-ionised ammonia ( $\text{NH}_3$ ) or ionised ammonium ( $\text{NH}_4^+$ ), according to the following equations:



Ammonia–ammonium equilibrium in solution is largely pH dependant [28], only the ionised form can be removed from solution by ion exchange. At pH 8 and below the substantial majority of ammoniacal nitrogen is present in the ionised form, therefore, it is reasonable to assume that these conditions would best favour the removal process. Above pH 8 the equilibrium shifts rapidly towards the non-ionised form and these conditions become increasingly less favourable.

Since pH medium has a big effect on the amount of  $\text{NH}_4^+$  removal, a series of experiences has been conducted at different pH of solution from acid medium (pH 2) to basic medium (pH 8) to establish the optimum pH range for ammonium removal using Na-bentonite. Results (fig. 5) show that at pH 6 elimination of ammonium by Na-bentonite reaches  $\approx 90\%$  of its initial concentration that confirms that pH values of 8 and below are best suited to the ion exchange process, with the optimum removal being achieved at pH 6. Hence equilibrium capacity of 50 meq/100g is achieved at pH 6 in comparison to 42 meq/100g at pH 8. Moreover it was noted that removal efficiency decreases rapidly at pH 2, equilibrium capacity is reduced to 35 meq/100g.

This is in agreement with results reported elsewhere that  $\text{NH}_4^+$  removal efficiency decreases rapidly at pH values above 10 [23, 29, 30], which can be explained by the fact that under alkaline pH conditions, the ammonium ion becomes neutralised by the hydroxyl ion, rendering it uncharged [30]. However, at pH below 6 performance is reduced, this being attributed to the fact that the increased number of hydrogen ions in solution provides added competition for exchange sites [29, 30].

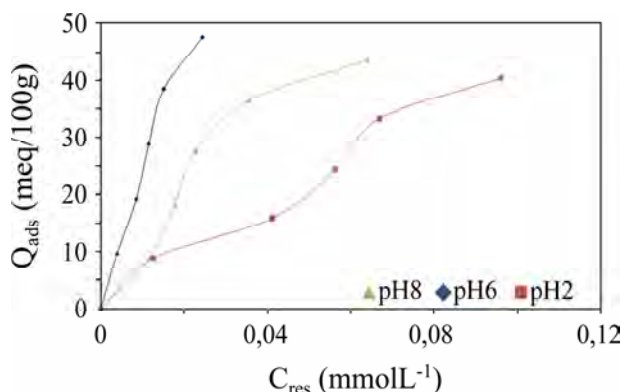


Fig. 5. Effect of pH on ammonium removal by Na-bentonite

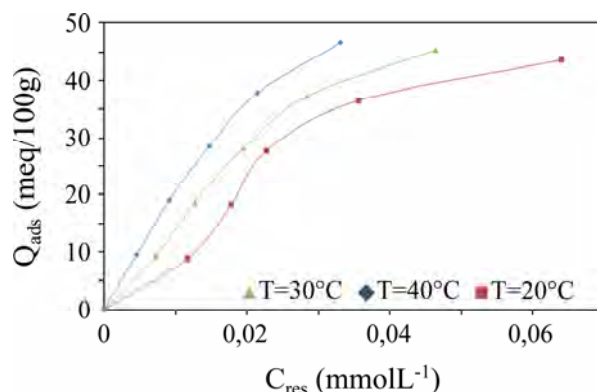


Fig. 6. Effect of temperature on the ammonium removed by the used clay mineral

#### 2.4. EFFECT OF TEMPERATURE

The temperature range used in the present study was 20 to 40°C. The amount of ammonium removed onto solid solution increases with temperature increasing, since adsorption process is of a chemical nature (chemisorption). In such cases an increase of temperature can favour the reaction between the adsorbate and the adsorbent, thereby enhancing the capacity of adsorption. Some studies, such as those conducted by Lancia et al. [31, 32], have shown that chemical adsorption can happen above 200°C, when using zeolite as adsorbent. Hence ammonium removal from aqueous solution is controlled essentially by an endothermic process. The effect of temperature on the ammonium adsorption by the used clay was presented in isotherms in fig. 6, which illustrate the efficiency of ammonia retention with the temperature increasing. At 40°C the amount of ammonium removal onto solid solution reach 94% compared to the ammonium initial concentration.

### 3. MODELLING

The adsorption data follow the empirical Freundlich isotherm [34], which is applicable to non-specific adsorption on a heterogeneous solid surface. In order to ascertain whether the adsorption is chemisorptive in nature with chemical forces binding  $\text{NH}_4^+$  ions to the surface of the clay minerals, the experimental data are also correlated with the Langmuir isotherm [33]. The results show good linearity with Freundlich model (Freundlich plots,  $R^2 = 0.97$ , Langmuir plots,  $R^2 = 0.48$ , with  $R^2$  the correlation coefficient).

As was earlier reported by F. Ayari and all [36], the linear forms of Langmuir and Freundlich equations were represented respectively by the following equations, respectively:

$$C/(x/m) = 1/a + b/a \cdot C \quad (7)$$

and



$$x/m = k \cdot C^n \quad (8)$$

where  $C$  is the equilibrium concentration of solute ( $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ),  $x/m$  is the amount of solute adsorbed per unit weight of adsorbent ( $\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$  of clay),  $a$  and  $b$  are the sorption constants of the Langmuir equation,  $k$  and  $n$  are the sorption constants of the Freundlich equation [34].

The values of the adsorption coefficients, computed from Langmuir and Freundlich plots, are given in table 4, and we give the curves of the linear form of Langmuir and Freundlich models in fig. 7 and fig. 8, respectively. As can be seen from table 4, fig. 7 and fig. 8, the experimental adsorption data fit well only with the Freundlich model. As a result, the adsorption of ammonium with the bentonite investigated here, was asserted with a non-specific adsorption mechanism, since the experimental adsorption data fit only the Freundlich model ( $R^2 = 0.9$ ).

We reported [35] that for the favourable adsorption  $0 < R^2 < 1$ ; while  $R^2 > 1$  represents unfavourable adsorption, and  $R^2 = 1$  indicates linear adsorption  $0 < R^2 < 1$ , as is shown in table 4.

Table 4. Langmuir and Freundlich parameters of adsorption isotherms

Langmuir parameters	a ( $\text{Lg}^{-1}$ )	b ( $\text{Lg}^{-1}$ )	$R^2$
	0.006	0.068	0.487
Freundlich parameters	$k$	$n$	$R^2$
	0.155	0.913	0.977

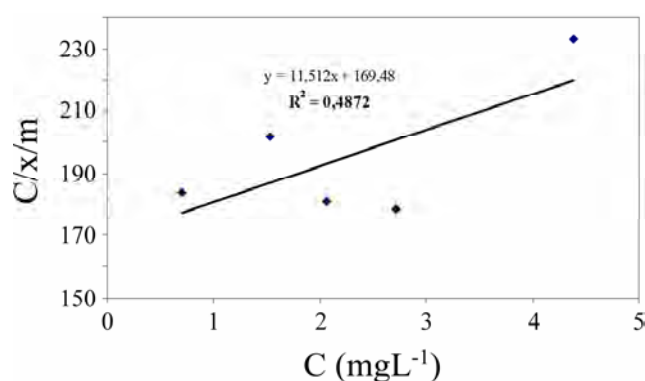


Fig. 7. Langmuir plots for the adsorption of  $\text{NH}_4^+$  by Na-bentonite at room temperature and at pH 6

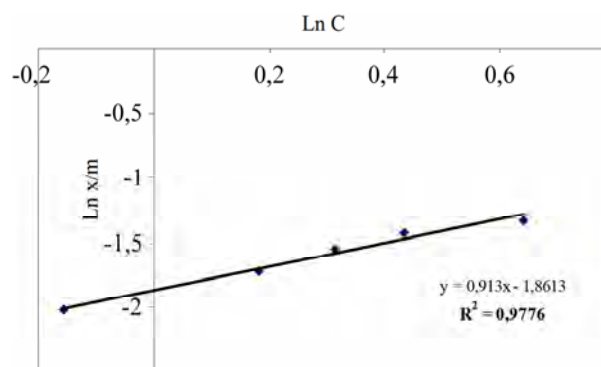


Fig. 8. Freundlich plots for the adsorption of  $\text{NH}_4^+$  by Na-bentonite at room temperature and at pH 6

#### 4. CONCLUSION

In this study, the effect of some parameters, such as pH, temperature, contact time...on ammonium removal from aqueous solution onto bentonites was evaluated. Experiments were performed in the batch mode. A higher ammonium removal rate was obtained at higher concentrations and neutral pH.

The time necessary to achieve adsorption equilibrium for  $\text{NH}_4^+$  ions from aqueous solution onto the used clay mineral was 20 min. The Freundlich model provided a good description of  $\text{NH}_4^+$  ion sorption since adsorption was found to be chemisorption. The amounts of  $\text{NH}_4^+$  ions sorbed increased, with increasing initial  $\text{NH}_4^+$  ion concentration, thereby demonstrating the importance of diffusion in the adsorption process. The maximum sorption capacity of bentonite for  $\text{NH}_4^+$  ions removal from aqueous solution reached 47,56 meq/100g of sorbent for an initial  $\text{NH}_4^+$  ion concentration of 9  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ .

The effectiveness of  $\text{NH}_4^+$  ion sorption by the sample increased with temperature increasing since ammonium adsorption was an endothermic process.

#### REFERENCES

- Hedstrom A. Ion Exchange of Ammonium in Zeolites: a Literature Review. *J. Environ. Eng.* 2001, **127**(8), 673–681.
- Cerjan M. Rozic, Stefanovic Š., Kurajica S., Vanèina V. and Hodzic E.. Ammoniacal Nitrogen Removal from Water by Treatment with Clays and Zeolites. *Water Research.* 2000, **34**(14), 3675–3681.
- Balci S. Nature of Ammonium Ion Adsorption by Sepiolite: Analysis of Equilibrium Data with Several Isotherms. *Water Research.* 2004, **38**, 1129–1138.
- Burgess R.M., Pelletier M.C., Ho. K.T., Serbst J.R., Ryba S.A., Kuhn A., Perron M.M., Raczowski P., Cantwell M.G. Removal of Ammonia Toxicity in Marine Sediment TIEs: a Comparison of Ulva Lactuca, Zeolite and Aeration Methods. *Marine Pollution Bulletin.* 2003, **46**, 607–618.

5. Pearce O., Clark T., Ndombasi P. *Ammonia Removal from Sludge Liquors*. Thames Water Plc, Research and Technology Report. 2000.
6. Townsend R.P., Loizidou M. Ion-exchange Properties of Natural Clinoptilolite, Ferrierite and Mordenite: 1. Sodiumammonium Equilibria. *Zeolites*. 1984, **4**, 191–195.
7. Sprynskyy M., Lebedynets M., Terzyk A.P., Kowalczyk P., Namiesnik J., Buszewski B. Ammonium Sorption from Aqueous Solutions by the Natural Zeolite Transcarpathian Clinoptilolite Studied under Dynamic Conditions. *Colloid Interf. Sci.* 2005, **284**, 408–415.
8. Balci S. Nature of Ammonium Ion Adsorption by Sepiolite: Analysis of Equilibrium data with Several Isotherms. *Water Research*. 2004, **38**, 1129–1138.
9. Wang Y., Lin F., Pang W. Ion Exchange Ammonium in Natural and Synthesized Zeolites. *Journal Hazardous Materials*. 2008, **160**, 371–375.
10. Ivanova E., Karsheva M., Kumanova B. Adsorption of Ammonium Ions onto Natural Zeolite. *Journal of the University of Chemical Technology and Metallurgy*. 2010, **45**(3), 295–302.
11. Gefeniené A., Kaušpédiené D., Snukiškis J. Performance of Sulphonic Cation Exchangers in the Recovery of Ammonium from Basic and Slight Acidic Solutions. *Journal of Hazardous Materials B*. 2006, **135**, 180–187.
12. Du Q., Liu S., Cao Z., Wang Y. Ammonia Removal from Aqueous Solution Using Natural Chinese Clinoptilolite. *Separation and Purification Technology*. 2005, **44**, 229–234.
13. Ayari F., Srasra E. and Trabelsi-Ayadi M. Effect of Exchangeable Cations on the Physicochemical Properties of Smectite. *Journal of Surface Engineering and Applied Electrochemistry*. 2007, **43**(5), 369–378.
14. Ayari F., Srasra E. and Trabelsi-Ayadi M. Characterization of Bentonitic Clays and their use as Adsorbent. *Desalination*. 2005, **185**, 391–397.
15. Page A.L., Miller R.H. and Keeney D.R. *Kjeldhal N2 Analysis; Methods of Soil Analysis; American Society of Agronomy; INC. Soil Science Society of America INC. Publisher Madison; Wisconsin USA, Part 2, Chemical and Microbiological Properties*, Second Edition. 1982, 597–618.
16. Derkowski A., Franus W., Waniak -Nowicka H., Czimerová A. Textural Properties vs. CEC and EGME retention of Na-X Zeolite Prepared from Fly ash at Room Temperature. *International Journal of Mineral Processing*. 2007, **82**, 57–68.
17. Mauguin. C. Etude Des Micas au Moyen des RX Bull. *Soc. Fr. Miner.* 1928, **269**, 815–818.
18. Lebedynets M., Sprynskyy. M., Sakhnyuk I., Zbytniewski Radoslaw, Golembiewski R. and Buszewski B. Adsorption of Ammonium Ions onto a Natural Zeolite: Transcarpathian Clinoptilolite. *Adsorption Science & Technology*. 2004, **22**, 9.
19. Demir A., Gunay A., Debik E. Ammonium Removal from Aqueous Solution by Ion Exchange using Packed Bed Natural Zeolite. *Water SA*. 2002, **28**(3), 329–336.
20. Jorgensen S.E., Libor O., Graber K.L., Barkacs K. Ammonia Removal by use of Clinoptilolite. *Water Res.* 1976, **10**, 213–224.
21. Sposito G., ed., *Surface Chemistry of Soils*. New York, Oxford University Press, 1984. 223.
22. Jorgensen S.E., Libor O. Ammonia Removal by use of Clinoptilolite. *Water Research*. 1976, **10**, 213–119.
23. Du Q., Shijun Liu Q.D., Zhonghong C., Wang Y. Ammonia Removal from Aqueous Solution using Natural Chinese Clinoptilolite. *Sep. Purif. Technol.* 2005, **44**, 229–234.
24. Wang Y., Liu S., Xu Z., Han T., Chaun S., Zhu T. Ammonia Removal from Leachate Solution using Natural Chinese Clinoptilolite. *J. Hazard. Mater. B*. 2006, **136**, 735–740.
25. Karadag D., Koc Y., Turan M., Armagan A. Removal of Ammonium Ion from Aqueous Solution using Natural Turkish Clinoptilolite. *J. Hazard. Mater. B*. 2006, **136**, 604–609.
26. Hankins N.P., Pliankarom S., Hilal N. Removal of  $\text{NH}_4^+$  Ion from  $\text{NH}_4\text{Cl}$  Solution using Clinoptilolite: an Equilibrium Ion Exchange Study on the Removal of  $\text{NH}_4^+$  Ion from Aqueous Effluent using Clinoptilolite. *Sep. Sci. Technol.* 2004, **39**(15), 3639–3663.
27. Lewis R.J. *Hawley's Condensed Chemical Dictionary*. Van Nostrand Reinhold Company, New York. 2002, 1223 p.
28. Hedstrom A. Ion Exchange of Ammonium in Zeolites: a Literature Review. *J. Environ. Eng.* 2001, 673–681.
29. Koon H.J., Kaufmann W.J. Ammonia Removal from Municipal Wastewaters by Ion Exchange. *J. WPCF* 1975, **47**(3), 448–465.
30. Hankins N.P., Pliankarom S., Hilal N. Removal of  $\text{NH}_4^+$  Ion from  $\text{NH}_4\text{Cl}$  Solution using Clinoptilolite: an Equilibrium Ion Exchange Study on the Removal of  $\text{NH}_4^+$  Ion from Aqueous Effluent using Clinoptilolite. *Sep. Sci. Technol.* 2004, **39**(15), 3639–3663.

31. Lancia A., Musmarra D., Pepe F., Volpicelli G. Adsorption of Mercuric Chloride Vapors from Incinerator Flue Gases on Calcium Hydroxide Particles. *Combustion Science and Technology*. 1993, **93**, 277–289.
32. Lancia A., Karatza D., Musmarra D., Pepe F. Adsorption of Mercuric Chloride from Simulated Incinerator Exhaust Gas by Means of Sorbalit TM Particles. *Journal of Chemical Engineering of Japan*. 1996, **29**(6), 939–946.
33. Langmuir I. The Adsorption of Gases on Plane Surfaces of Glass, Mica and Platinum. *J. Am. Chem. Soc.*, 1918, **40**, 1361–1403.
34. Freundlich H. Contribution a l'étude de la validité de différents modèles utilisés lors de l'adsorption de soluté sur charbon actif. *Z. Physik. Chem.* 1906, **57**, 385–471.
35. Ayari F., Srasra E., Trabelsi-Ayadi M. Retention of Lead from an Aqueous Solution by use of Bentonite as Adsorbent for Reducing Leaching from Industrial Effluents. *Journal of Desalination*. 2007, **206**, 270–278.

Received 24.05.11

Accepted 29.11.11

### Реферат

Рассматриваются возможности глинистых минералов (на примере бентонита) со структурной формулой  $\text{Ca}_{0,014}\text{Na}_{0,404}\text{K}_{0,16}(\text{Si}_{7,65}\text{Al}_{0,35})(\text{Al}_{2,910}\text{Fe}_{0,762}\text{Mg}_{0,376})\text{O}_{22}$ , в качестве ионообменной среды для очистки от аммиака водостоков. Была проведена серия экспериментов, которая выявила, что бентонит является высокоселективным сорбентом для ионов аммония. Данные экспериментов также показали, что 94% аммиака удаляется из водных растворов, по сравнению с его исходной концентрацией, при средней общей ионообменной способности среды  $\approx 50$  мгэкв/100 гр. Эксперименты проводились в различных условиях для определения влияния времени контакта, pH раствора, его концентрации и температуры на эффективность и пропускную способность среды для использования в указанных целях. Детальный анализ экспериментальных данных указывает на то, что повышение концентрации раствора и увеличение времени контакта обеспечивают наилучшую эффективность, при оптимальном pH от 6 до 8. Адсорбционная способность варьировала между 34 и 48 мгэкв/100 гр, при повышении температуры от 20 до 40°C. Таким образом, очистка от аммония контролировалась, по сути, эндотермическим процессом, основанным на химической адсорбции (хемосорбции). Изотермы Ленгмюра и Фрейндлиха применялись для данных всей серии экспериментов. По заключению авторов этой статьи, изотерма Фрейндлиха наиболее полно соответствует полученным данным, на что указывает на более удовлетворительное значение коэффициента корреляции: (0,97 и 0,45, соответственно).

---

# СИНТЕЗ ГЕНЕРАТОРОВ ИМПУЛЬСНЫХ ТОКОВ С ПАРАМЕТРИЧЕСКИМ ИЗМЕНЕНИЕМ СОПРОТИВЛЕНИЯ РАЗРЯДНОЙ ЦЕПИ

Р.В. Тертилов

*Институт импульсных процессов и технологий НАН Украины,  
пр. Октябрьский, 43-А, г. Николаев, 54018, Украина, [dpte@iip.com.ua](mailto:dpte@iip.com.ua)*

Предложен подход к синтезу импульсных емкостных нелинейно-параметрических источников энергии при изменении сопротивления разрядной цепи во времени по известному из технологических требований давлению в точке рабочей среды с учётом конструктивных особенностей электродной системы и электропроводности воды.

УДК 621.373:537.5

## ВВЕДЕНИЕ

Показано [1], что один из эффективных методов управления процессом электровзрывного преобразования энергии – это метод параметрического изменения электрического сопротивления цепи. Там же приведено решение задачи синтеза генератора импульсных токов (ГИТ) для случая скачкообразного изменения сопротивления цепи при инициировании разряда взрывом микропроводника.

Однако в большинстве существующих разрядно-импульсных технологиях (РИТ) разряд формируется высоковольтным пробоем (ВП). Отличием ВП от инициируемых разрядов являются наличие предпробивных потерь (энергия, затрачиваемая на формирование канала разряда) и, как следствие, стохастичность электрических и гидродинамических характеристик.

Причем в зависимости от геометрии электродной системы (радиуса закругления электрода  $r_3$ , длины его оголенной части  $l_3$ ), проводимости воды  $\sigma_в$  и длины межэлектродного промежутка  $l$  предпробивные потери энергии могут достигать от нескольких до 100% от энергии, запасенной в емкостном накопителе, что необходимо учитывать при синтезе ГИТ.

В связи с этим цель данной работы – уточнить алгоритм решения задачи синтеза ГИТ и математические модели, развитые ранее для разряда, инициируемого взрывом микропроводника, применительно к высоковольтному пробую при условии обеспечения минимальных предпробивных потерь энергии.

В работе [2] показано, что между электродинамическими и гидродинамическими характеристиками электрического разряда, инициируемого взрывом микропроводника и ВП, существует корреляционная причинно-следственная связь. Ввиду этого для решения данной задачи могут быть использованы математические модели, полученные ранее для разряда, инициированного взрывом микропроводника [1].

## ПОСТАНОВКА И СПОСОБ РЕШЕНИЯ ЗАДАЧИ

При параметрическом изменении активного сопротивления цепи разрядный ток  $I(t)$  и мощность  $N(t)$  имеют характерный вид (рис. 1). Исходя из этого следует, что сопротивление цепи (обозначим его  $R_{c2}$ ) будет включено на интервале  $[0; t_1]$ , а в интервале  $[t_1; t_2]$   $R_{c2}$  равно нулю (отключено). Необходимо определить величину  $R_{c2}$  на временном интервале  $[0; t_1]$  (рис. 1), а также емкость  $C$ , индуктивность  $L$ , длину разрядного промежутка  $l$  и величину зарядного напряжения  $U_3$ .

В случае высоковольтного пробоя жидкости схема последовательности решения задачи синтеза нелинейно-параметрического энергоисточника по заданной зависимости давления от времени в точке жидкости имеет вид, представленный на рис. 2.

Здесь  $P(t)$  – давление в точке среды;  $P_a(t)$  – давление в канале разряда;  $v_a(t)$  – скорость расширения канала разряда;  $I(t)$  – ток в канале разряда;  $N(t)$  – электрическая мощность, выделявшаяся на активном сопротивлении канала разряда;  $U$  – напряжение заряда конденсаторной батареи в момент  $t_1$ ;  $U_{nc}$  – пробивное напряжение высоковольтного разряда (напряжение самопробоя);  $U_{nu}$  – начальное напряжение, полученное из решения обратной электродинамической задачи ОЭДЗ;  $S_3$  – площадь оголенной части положительного электрода;  $f(l)$  – функциональная зависимость величины предпробив-

ных потерь от длины межэлектродного промежутка;  $R(t)$  – сопротивление цепи, равное  $R_{c2}$  на интервале  $[0; t_1]$  и  $R_c$  (известно) на интервале  $[t_1; t_2]$  (рис. 1); ГДПС, ЭДПС, ЭТПС, КФПС – гидродинамическая, электродинамическая, электротехническая и каналформирующая подсистемы обратной задачи соответственно, знаком  $(^*)$  обозначены удельные параметры, то есть приведенные к единице длины канала разряда.

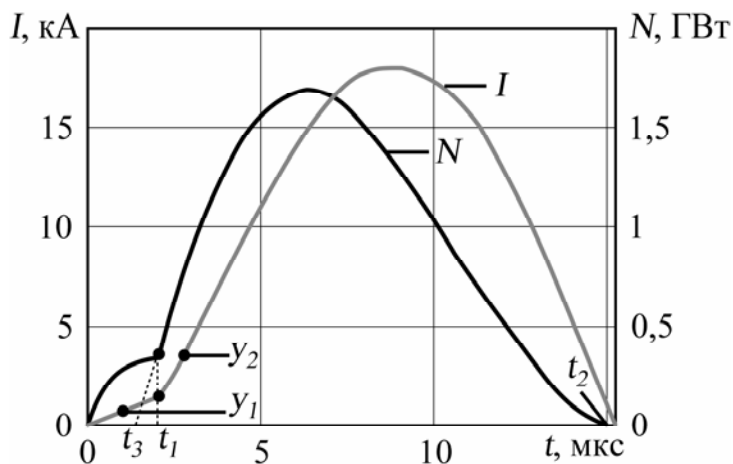


Рис. 1. Характерный ток и мощность

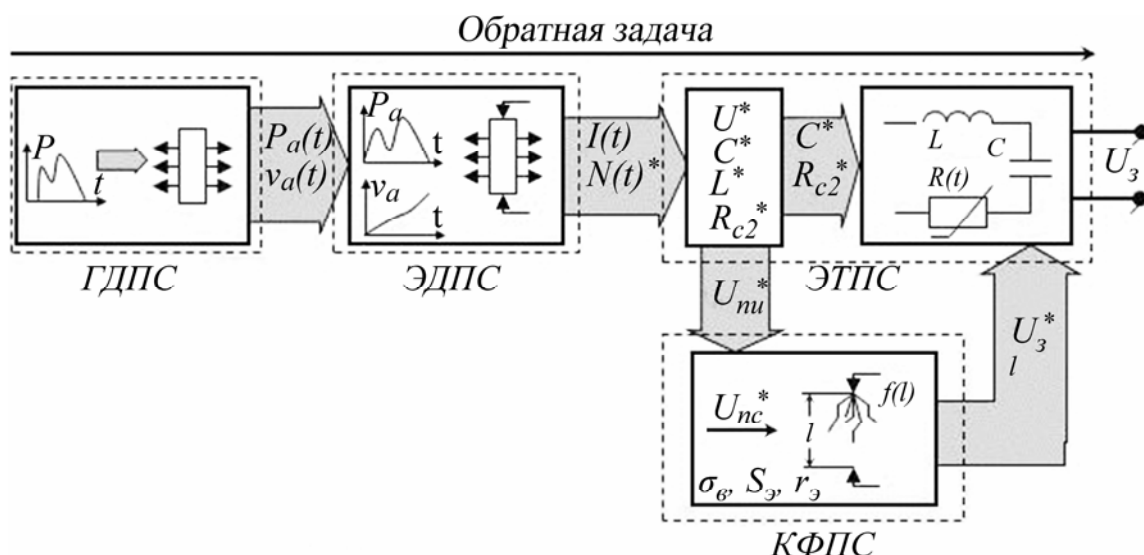


Рис. 2. Структурная схема решения обратной задачи

Представленные выше подсистемы (рис. 2) отличаются от подсистем, представленных в работе [1], наличием КФПС, которая позволяет учесть потери энергии, затрачиваемые на пробой межэлектродного промежутка. В связи с наличием КФПС связь между подсистемами становится более сложной, это необходимо учесть при уточнении математических моделей и алгоритма решения задачи синтеза ГИТ.

Задача решалась поэтапно: на первом этапе по известным из решения ОЭДЗ данным удельной электрической мощности  $N(t)^*$  и току  $I(t)$  определяются схемные параметры разрядного контура – емкость  $C^*$ , индуктивность  $L^*$ ; на втором – сопротивление цепи  $R_{c2}^*$  и начальное напряжение  $U_{nu}^*$ ; на третьем этапе, выбрав электродную систему ( $S_3, l_3, r_3, \sigma_B$ ), а также зная  $I(t), N(t)^*, U_{nu}^*$ , определяются: величина минимальных относительных предпробивных потерь энергии  $f_{min}$ , длина межэлектродного промежутка  $l$  и величина пробивного напряжения  $U_{nc}^*$ ; на четвертом этапе с использованием  $l_3, r_3, \sigma_B, l, f_{min}, C^*, U_0$  (минимальное пороговое напряжение перехода теплового пробоя в лидерный) определяются зарядное напряжение  $U_3$  и абсолютные значения параметров ГИТ ( $R_{c2}, L, C$ ).

Для решения задачи первого этапа был использован подход, изложенный в работе [1]. Суть его заключается в том, чтобы выбрать такой ГИТ, который бы реализовал заданный на интервале  $[t_1; t_2]$  ток (рис. 1).

Для этого путем интерполяции кривой мощности (рис.1) определяем длительность полупериода  $\tau = t_2 - t_3$ . Зная ее значение, можно рассчитать параметры ГИТ ( $C^*, L^*, U^*$ ) при помощи системы уравнений:

$$\left. \begin{aligned} U^* &= \frac{(0,92 - 0,65 \cdot \eta^2) \cdot N_m^* / I_m}{(1 - 0,85 \cdot \eta) \cdot \sqrt{\eta^3 \cdot (0,37 + 0,6 \cdot \eta^2)}} \\ C^* &= \frac{2}{\eta} \cdot \frac{\int_0^\tau N(t)^* \cdot dt}{(U^*)^2} \\ L^* &= \left( \frac{1}{\pi \cdot \sqrt{C^*}} \cdot \frac{\tau}{1 + \eta^3} \right)^2 \end{aligned} \right\}, \quad (1)$$

где  $N_m^*$ ,  $I_m$  – максимум мощности и тока соответственно;  $\eta$  – доля энергии, выделившейся в течение первого полупериода тока [3, 4].

Далее, зная  $C^*$ ,  $L^*$ ,  $U^*$  и используя ранее полученное выражение (2) в [1], решаем задачу второго этапа и определяем удельное сопротивление цепи  $R_{c2}^*$ :

$$R_{c2}^* = \frac{L^* \left( \left. \frac{di}{dt} \right|_{t=y_2} - \left. \frac{di}{dt} \right|_{t=y_1} \right)}{I}, \quad (2)$$

где  $I$  – значение тока в точке  $t_1$  (рис. 1).

Для определения начального напряжения  $U_{nu}^*$  был использован энергетический подход [1], который учитывает энергию, затрачиваемую на сопротивление цепи, что является немаловажным для данной задачи, поскольку от ее величины будет зависеть, какие параметры ГИТ необходимо выбрать для реализации заданного из технологических требований давления в точке жидкости. Получим

$$U_{nu}^* = \sqrt{\frac{2 \cdot W^*}{C^*}}, \quad (3)$$

где  $W^*$  – доля энергии, выделившейся за время  $[0; t_2]$  (рис. 1).

Определенные в результате решения задач первого и второго этапов величины  $C^*$ ,  $U_{nu}^*$  являются исходными данными для КФПС.

Вычисляем параметры КФПС (решение задачи третьего этапа) с использованием математической модели (4):

$$\left. \begin{aligned} l_a &\approx 2l \\ U_0 &= 1,82 \cdot 10^6 \cdot r_3 \cdot \ln \left( 4 \cdot \frac{l}{r_3} \right) \\ U_{nc}^* &= \sqrt{1-f} \cdot \left( \sqrt{\frac{4 \cdot \sqrt{\pi S_3} \cdot \alpha \cdot l \cdot \sigma_B (1 + 40l)}{f \cdot C^*}} + U_0 \right) \end{aligned} \right\}, \quad (4)$$

где  $l_a$  – длина канала разряда, которая при ВП жидкости примерно вдвое превышает длину разрядного промежутка;  $\alpha$  – постоянная, равная  $0,36 \cdot 10^6 \text{ В}^2 \cdot \text{с}/\text{м}$ .

Алгоритм реализации, который представлен в работе [4].

То есть, задаваясь конкретной электродной системой ( $r_3$ ,  $l_3$ ), проводимостью воды  $\sigma_B$  и в качестве порогового условия принимая равенство значений  $U_{nc}^* = U_{nu}^*$ , рассчитываются величина относительных предпробивных потерь  $f_{\min}$  и величина межэлектродного промежутка  $l$ .

Далее решается задача четвертого этапа и определяются величина зарядного напряжения  $U_3$  по формуле (5), а также абсолютные значения параметров ГИТ ( $R_{c2}$ ,  $L$ ,  $C$ ):

$$U_3 = \sqrt{\frac{4\sqrt{\pi S_3} \cdot \alpha \cdot l \cdot \sigma_b (1 + 40l)}{f \cdot C}} + U_0. \quad (5)$$

Таким образом, уравнения (1–5) позволяют проводить синтез емкостного нелинейно-параметрического энергоисточника со скачкообразным изменением электрического сопротивления цепи для РИТ, использующих ВП.

#### ПРИМЕР РЕШЕНИЯ ЗАДАЧИ

В качестве исходных данных взяты электродинамические характеристики тока  $I(t)$  и мощности  $N(t)$  (рис. 1), полученные экспериментально [5] для случая инициируемого разряда.

По представленным математическим моделям и алгоритму при заданных кривых тока  $I(t)$  и мощности  $N(t)$  (рис. 1) выполнен синтез нелинейно-параметрического энергоисточника при ВП межэлектродного промежутка.

Для расчета выбраны различные значения  $r_3$ ,  $l_3$  и электропроводности воды  $\sigma_b$ , что позволяет исследовать степень влияния указанных величин на выбор необходимых параметров нелинейно-параметрического источника энергии при условии относительных минимальных предпробивных потерь  $f_{\min}$ . Результаты расчета представлены в табл. 1.

Таблица 1. Результаты решения задачи синтеза ГИТ

$l_3$ , мм	$r_3$ , мм	$U_3$ , кВ	$U_{пр}$ , кВ	$f_{\min}$ , %	$R_{c2}$ , Ом	$C$ , мкФ	$L$ , мкГн	$l$ , мм
$\sigma_b = 0,02 \text{ (Ом}\cdot\text{м)}^{-1}$								
5	3	77	76	2,8	22	1,4	10	86
30	4	98	93	9	27	1,2	12	106
70	5	117	107	16	31	1	14	122
$\sigma_b = 0,04 \text{ (Ом}\cdot\text{м)}^{-1}$								
5	3	77	75	5,4	21	1,5	9,5	85
30	4	97	89	16	25	1,2	11,3	101
70	5	116	94	26	28	1,1	12,6	113
$\sigma_b = 0,08 \text{ (Ом}\cdot\text{м)}^{-1}$								
5	3	77	73	10	21	1,5	9,3	83
30	4	96	82	26	24	1,3	10,5	94
70	5	114	88	39	25	1,2	11,3	100

Анализ этих данных показывает, что обеспечить необходимые (с точки зрения технологии) электродинамические характеристики  $I(t)$  и  $N(t)$  при условии относительных минимальных предпробивных потерь  $f_{\min}$  возможно при различной электрической проводимости рабочей среды (воды)  $\sigma_b$ , различных геометриях электродной системы ( $r_3$ ,  $l_3$ ), различной длине межэлектродного промежутка  $l$  путём согласованного выбора параметров ГИТ ( $L$ ,  $C$ ,  $U_3$ ,  $R_{c2}$ ). Причем с ростом  $\sigma_b$  от 0,02 до 0,08 (Ом·м)<sup>-1</sup> при фиксированной электродной системе (например,  $l_3 = 5$  мм,  $r_3 = 3$  мм) величина  $l$  уменьшается, а  $f_{\min}$  увеличивается, при этом параметры ГИТ также изменяются, но в рассматриваемом случае – незначительно. Поэтому при изменении (увеличении) проводимости параметры ГИТ можно не менять, так как их отличие лежит в пределах инженерной точности.

Следует отметить, что в РИТ по различным причинам может возникнуть необходимость ограничения (фиксирование) одного из параметров: разрядного контура ГИТ ( $U_3$ ,  $L$ ,  $C$ ,  $R_{c2}$ ), длины межэлектродного промежутка  $l$ , величины относительных предпробивных потерь  $f$ . В этом случае представляется весьма актуальным предложенный подход, который позволяет рассчитать параметры энергоисточника при условии ограничения одной из указанных величин.

Поскольку, как видно из табл. 1, зарядное напряжение  $U_3$  превышает рабочее напряжение, применяемое в современных РИТ (50 кВ), то в качестве примера с использованием предложенного подхода выполнен расчёт параметров ГИТ при ограничении величины зарядного напряжения. Поэтому по заданным электродинамическим характеристикам  $I(t)$  и  $N(t)$  (рис. 1) определяются параметры ГИТ с  $U_3 = 50$  кВ, которые обеспечили бы заданные технологические требования. При этом  $\sigma_b$  принята равной 0,055 (Ом·м)<sup>-1</sup> (характерно для Николаевского региона),  $r_3$  равен 4 мм и длина оголенной части электрода  $l_3 = 30$  мм. Результаты расчёта представлены в табл. 2.

Таблица 2. Результаты расчета при условии  $U_3 = 50$  кВ

$l_3$ , мм	$r_3$ , мм	$U_3$ , кВ	$U_{пр}$ , кВ	$f$ , %	$Rd$ , Ом	$C$ , мкФ	$L$ , мкГн	$l$ , мм
30	4	50	43	25	12	2,6	5,5	49

Следует отметить, что данный подход даёт возможность зафиксировать лишь одну из приведенных величин ( $L$ ,  $C$ ,  $U_3$ ,  $R_{c2}$ ,  $l$ ,  $f$ ), при этом выбрав такой ГИТ, который бы реализовал заданные технологические требования. Но с практической точки зрения наиболее рациональным является изменение параметров  $U_3$ ,  $l$  ГИТ, которое относительно легко технически реализуется.

Для проверки допустимости описанного подхода к синтезу емкостных нелинейно-параметрических источников энергии при параметрическом изменении сопротивления цепи по полученным параметрам (табл. 2) восстановлены электродинамические характеристики тока и мощности (рис. 3) [6]. Они незначительно отличаются от экспериментальных кривых ( $I(t) \sim 2,3\%$ , а  $N(t) \sim 3,2\%$ ), что подтверждает возможность использования данного метода для синтеза импульсных емкостных нелинейно-параметрических источников энергии в случае ВП в воде.

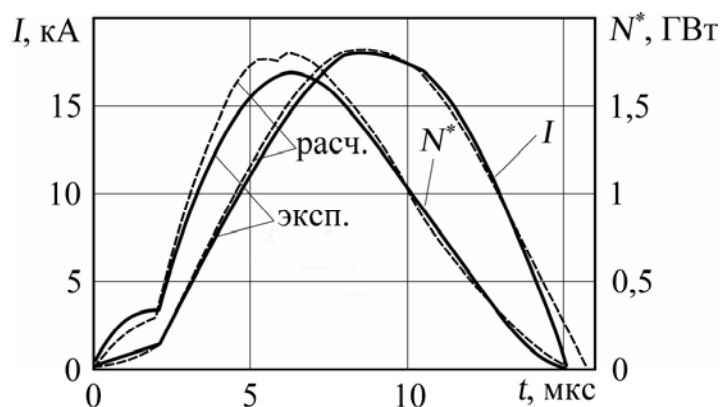


Рис. 3. Характеристики тока и мощности

## ВЫВОДЫ

Разработанные ранее алгоритм и соответствующие математические модели для случая инициируемого разряда [1] развиты для РИТ, использующих высоковольтный пробой жидкости. Решена задача синтеза импульсного емкостного нелинейно-параметрического источника энергии со скачкообразным изменением во времени активного сопротивления цепи для высоковольтного пробоя в воде.

Показано, что обеспечить заданное из технологических требований давление в точке рабочей среды  $P(t)$  при условии относительных минимальных предпробивных потерь  $f_{\min}$  возможно путём согласованного выбора параметров ГИТ, конструктивных особенностей электродных систем и свойств рабочей среды.

Во время разрядно-импульсного технологического процесса величина электропроводности рабочей среды под воздействием различных факторов может увеличиваться, это приводит к изменению необходимого гидродинамического воздействия на объект обработки, что является нежелательным. В таком случае для обеспечения оптимального силового воздействия необходимо провести корректировку параметров действующей технологической установки, которые могут быть рассчитаны с использованием развитых в работе алгоритмов и математических моделей.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Вовченко А.И., Тертилов Р.В. Синтез емкостных нелинейно-параметрических источников энергии для разрядно-импульсных технологий. *Збірник наукових праць НУК*. 2010, **4**(433), 118–124.
2. Вовченко А.И., Блащенко А.Д., Дивак Н.П., Тертилов Р.В. Исследование электрогидродинамических характеристик и тестирование алгоритмов оптимизации разрядно-импульсных технологий на базе высоковольтного пробоя. *Техніч. електродинаміка*. 2011, (4), 69–75.
3. Вовченко А.И., Дивак Н.П., Тертилов Р.В. Оптимизация электрогидроимпульсных технологий и выбор соответствующих режимов работы источников энергии для них. *Техн. електродинаміка*. 2009,



(6), 54–60.

4. Вовченко А.И., Шомко В.В., Шишов А.М. Математическое моделирование и оптимизация электрогидроимпульсных технологических процессов. *Техн. електродинаміка*. 2005, (3), 68–73.

5. Вовченко А.И., Посохов А.А. *Управляемые электровзрывные процессы преобразования энергии в конденсированных средах*. К.: Наук. Думка, 1992. 168 с.

6. Блащенко А.Д., Дивак Н.П. Подход к синтезу емкостного электроразрядного источника энергии для разрядно-импульсных технологий. *Материалы Международной научной конференции (17–21 августа 2009) «Физика импульсных разрядов в конденсированных средах»*. Николаев: КП Николаевская обл. тип., 2009. 151–153.

*Поступила 04.11.11*

#### **Summary**

The approach of synthesis of pulse capacity nonlinear parametrical energy sources by changing in time of discharge circuit resistance by pressure, which is known from technological requirements with considering of constructive features of electrode system and water electrical conductivity is proposed.

---

# ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ ГЛИЦЕРИНА НА РАСТВОРЕНИЕ И ОКИСЛЕНИЕ МАЛОУГЛЕРОДИСТЫХ СТАЛЕЙ В ПРОЦЕССЕ АНОДНОЙ ЦЕМЕНТАЦИИ

А.В. Жиров\*, А.О. Комаров\*, В.В. Данилов\*\*, С.А. Шорохов\*\*

\*Костромской государственной университет им. Н.А. Некрасова,  
ул. 1 Мая, 14, г. Кострома, 156961, Россия, [belkinp@yandex.ru](mailto:belkinp@yandex.ru)

\*\*Костромской государственной технологический университет,  
ул. Дзержинского, 17, г. Кострома, 156005, Россия, [info@kstu.edu.ru](mailto:info@kstu.edu.ru)

Показана возможность улучшения шероховатости малоуглеродистых сталей после их анодной цементации при пониженном содержании хлорида аммония и глицерина в рабочем электролите. Использован метод обтекания деталей распределенными продольными потоками, позволяющий снизить разброс толщины цементованного слоя по вертикали. Приведены примеры практического использования анодной цементации.

УДК 621.785.53; 621.3.035.183

Достоинства и недостатки электролитно-плазменных технологий существенно зависят отлярности обрабатываемого изделия. Катодная обработка приводит к повышению шероховатости изделий из-за воздействия электрических разрядов [1], имеется опасность перегрева кромок и даже их оплавления. При анодном процессе закругляются кромки изделий, удаляются заусенцы, образуется оксидный слой, обладающий защитными свойствами [2], но тормозящий насыщение бором [3] или углеродом [4]. Совокупность процессов окисления и растворения, зависящих от состава электролита, определяет некоторые особенности анодной обработки, в частности цементации. В данной работе рассматривается влияние концентрации глицерина на твердость и шероховатость сталей, цементуемых в электролите на основе трехмолярного водного раствора хлорида аммония.

Цементация образцов из сталей 10 и 20 (диаметром 12 мм и длиной 14 мм) проводилась на установке, описанной в [4]. Температура электролита составляла  $(25 \pm 2)^\circ\text{C}$  при скорости его подачи 3 л/мин. Температура образца поддерживалась равной  $900^\circ\text{C}$  при обработке в течение 10 минут. Масса образцов измерялась до их нагрева, после нагрева, после удаления оксидного слоя до осветления на торцевой поверхности, не погружавшейся в электролит, и после полного удаления оксидного слоя на модифицированной поверхности. По результатам этих измерений определялась масса железа, перешедшего в электролит, и масса железа в оксидном слое [5].

Установлено, что добавление в электролит глицерина до концентрации 50 мл/л приводит к существенному увеличению растворения железа при резком уменьшении его массы в оксидном слое (табл. 1). При дальнейшем увеличении концентрации глицерина наблюдается ослабление как растворения, так и оксидирования стального образца. По нашему мнению, обнаруженные закономерности связаны со следующими реакциями. При нагреве стальных образцов в растворе хлорида аммония без глицерина эмитированные в парогазовую оболочку ионы хлора участвуют в анодном растворении железа [6]. Оксидный слой образуется в результате двух процессов: высокотемпературной коррозии и электрохимического оксидирования железа, причем решающую роль при этом играет кислород [4]. Продукты испарения и разложения глицерина в оболочке взаимодействуют с хлором и кислородом, что снижает их активность на поверхности обрабатываемой стальной детали. По-видимому, результатом суперпозиции этих реакций являются экстремальная зависимость содержания железа в электролите и монотонно убывающая зависимость количества железа в оксидном слое от концентрации глицерина. После закалки в электролите с глицерином анод практически весь остается светлым.

Таблица 1. Характеристики цементации образцов из стали 10 (масса  $11,5 \pm 0,3$  г)

$C$ , мл/л	$m_{el}$ , мг	$m_{ox}$ , мг	$\Delta m$ , мг	$Q$ , Кл	$\chi$ , мг/Кл
0	$294 \pm 25$	$119 \pm 10$	$413 \pm 35$	$4560 \pm 137$	$0,064 \pm 0,008$
50	$605 \pm 30$	$32 \pm 5$	$637 \pm 51$	$4080 \pm 122$	$0,148 \pm 0,018$
100	$434 \pm 27$	$26 \pm 5$	$459 \pm 36$	$3240 \pm 97$	$0,134 \pm 0,016$
150	$318 \pm 25$	$11 \pm 4$	$330 \pm 27$	$2580 \pm 77$	$0,123 \pm 0,015$

Примечание:  $C$  – концентрация глицерина;  $m_{el}$  – масса железа, перешедшего в электролит;  $m_{ox}$  – масса железа в оксидном слое;  $\Delta m$  – общая потеря массы образца;  $Q$  – количество пропущенного заряда;  $\chi$  – скорость растворения.

Шероховатость цементованной поверхности снижается на протяжении 2 мин обработки, после чего остается неизменной (табл. 2). Эта особенность анодного нагрева вместе с уменьшением толщины оксидного слоя позволила разработать технологию упрочнения нитепроводников прядильных машин. Снижение их шероховатости резко уменьшает обрывность нитей и увеличивает производительность станка. После обработки в электролите, содержащем 5% хлорида аммония и 5% глицерина (900°C, 5 мин), получены значения поверхностной твердости  $64 \pm 1$  HRC и микротвердости –  $6,3 \pm 0,3$  ГПа. Параметр шероховатости  $R_{\max}$  снизился с  $0,62 \pm 0,02$  до  $0,22 \pm 0,02$  мкм. Отпуск изделий после закалки не проводился, их поверхность оставалась светлой. По данным испытаний опытной партии в количестве 12 штук на фабрике № 3 Оршанского льнокомбината (Беларусь) упрочненные изделия позволяют снизить обрывность нитей в 1,5–2 раза и увеличить ресурс нитепроводников.

Таблица 2. Зависимость параметров шероховатости от продолжительности цементации в электролите, содержащем 10% хлорида аммония и 10% глицерина

Параметр шероховатости	Время обработки, мин									
	0	1	2	3	4	5	6	7	8	10
$R_a$ , мкм	1,20	0,20	0,16	0,15	0,14	0,15	0,16	0,16	0,14	0,15
$R_{\max}$ , мкм	1,21	0,24	0,16	0,16	0,15	0,16	0,16	0,16	0,16	0,16

Анодная обработка оказалась эффективной для упрочнения деталей штампов и пресс-форм благодаря повышению качества изделий и экономии энергии. По базовой технологии Костромского инструментального завода термическую обработку колонок и фиксаторов пресс-форм осуществляют закалкой при нагреве в муфельных печах с последующим отпуском. Процесс нагрева занимает относительно большой промежуток времени, в случае небольших партий изделий он невыгоден из-за больших энергетических затрат на работу печи. Скоростной нагрев таких изделий в условиях распределенного продольного обтекания позволяет ускорить процесс упрочнения. Цементация в условиях распределенного обтекания цилиндрических изделий дает возможность повысить равномерность слоя в хлоридно-глицериновом электролите. Толщина перлитного слоя, изменявшаяся от 30 до 220 мкм на детали длиной 60 мм при сосредоточенном продольном обтекании электролитом, находится в пределах 80–160 мкм при распределенном обтекании (275 В; 5 мин, охлаждение на воздухе). Влияние режимов цементации на характеристики получаемых слоев представлено в табл. 3.

Таблица 3. Характеристики мартенситных слоев после цементации и закалки

Напряжение	200	200	200	200	275	275	275	275
Наличие отпуска	Нет	Нет	Да	Да	Нет	Нет	Да	Да
Время цементации, мин	2	7	2	7	2	7	2	7
Толщина слоя, мкм	60	100	50	90	100	150	110	140
Твердость слоя, ГПа	6–7	6–7	4–5	4–5	5,5–7	5,5–7	4,5–5	4,5–5

Обнаруженное влияние концентрации глицерина в электролите для анодной цементации на изменение массы и шероховатости обрабатываемого изделия можно объяснить одновременным протеканием реакций глицерина с хлором и кислородом параллельно с анодным растворением и окислением стального изделия. Разработаны и испытаны на производстве технологии упрочнения малогабаритной технологической оснастки штампов и текстильных машин, позволяющие повысить их качество и ресурс. Разработанная технология скоростного анодного упрочнения колонок и фиксаторов пресс-форм ЗАО «Костромской инструментальный завод» ЛТД позволила сократить продолжительность нагрева под закалку от 15 минут до 1 минуты и снизить на 30% затраты энергии на каждое изделие.

Работа выполнена по программе государственного задания при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ.

#### ЛИТЕРАТУРА

- Nie X., Wang L., Yao Z.C., Zhang L., Cheng F. Sliding Wear Behaviour of Electrolytic Plasma Nitrided Cast Iron and Steel. *Surf. Coat. Technol.* 2005, **200**(5–6), 1745–1750.
- Ревенко В.Г., Чернова Г.П., Паршутин В.В., Богдашкина Н.Л., Томашов Н.Д., Белкин П.Н., Пасинковский Е.А. Влияние процесса азотирования в электролите на защитные свойства конверсионных покрытий. *Защита металлов.* 1988, **24**(2), 204–210.

3. Bejar M.A., Henriquez R. Surface Hardening of Steel by Plasma-electrolysis Boronizing. *Materials and Design*. 2009, **30**, 1726–1728.
4. Belkin P.N., Dyakov I.G., Zhirov A.V., Kusmanov S.A., Mukhacheva T.L. Effect of Compositions of Active Electrolytes on Properties of Anodic Carburization. *Prot. Met. Phys. Chem. Surf.* 2010, **46**(6), 715–720.
5. Кусманов С.А., Жиров А.В., Дьяков И.Г., Белкин П.Н. Влияние оксидного слоя на характеристики анодной цементации малоуглеродистых сталей. *Упрочн. технол. покр.* 2011, **76**(4), 15–21.
6. Ганчар В.И., Згардан И.М., Дикусар А.И. Анодное растворение железа в процессе электролитного нагрева. *Электронная обработка материалов*. 1994, (4), 69–77.

*Поступила 13.02.12*  
*После доработки 01.03.12*

### **Summary**

Possibility of roughness improvement of the low-carbon steels after its anode carburizing by decrease of the ammonia chloride and glycerol concentrations is shown. It is used the method of the difference decreasing of the carburized layer thickness by the distributed axial flow around sample. Examples of practical applications of the anode carburizing are presented.

---

## ПАМЯТИ АКАДЕМИКА АНДРЕЯ АНДРИЕШ (24.10.1933 – 07.04.2012)



Перестало биться сердце академика Андрея АНДРИЕША, третьего президента Академии наук Молдовы (1989–2004), доктора физико-математических наук, профессора. Андрей Андриеш родился 24 октября 1933 года в Кишиневе. Окончил физико-математический факультет Государственного университета в Кишиневе (1956) и аспирантуру Физико-технического института им. А.Ф.Иоффе в Санкт-Петербурге (1962). Ученый с мировым именем в области оптоэлектроники и физики некристаллических полупроводников, высокой эрудиции и культуры, всю свою жизнь посвятил Академии наук Молдовы. Прошел путь от научного сотрудника Института математики и физики Академии наук Молдовы (1962–1964), ученого секретаря Института прикладной физики Академии наук Молдовы (1974–1971), заведующего лабораторией (1971–1993) и директора Центра оптоэлектроники (с 1994 г.) до главного ученого секретаря (1984–1989) и президента Академии наук Молдовы (1989–2004). В 2004 году был избран почетным президентом Академии наук Молдовы.

Академик Андрей АНДРИЕШ – создатель научной школы в области физики некристаллических полупроводников. Под его руководством проведены исследования в области оптоэлектроники, разработаны новые технологии получения некристаллических полупроводников, включая халькогенидные стекла, полимерных композитов, нанокompозитов в виде тонких пленок и оптических волокон, а также технологии получения регистрирующих сред и производства голограмм. На основе пионерных научных исследований установлена роль локализованных состояний в явлениях фотоэлектрической памяти, электрохимических реакций и деформаций тонких слоев халькогенидных стекол, стимулированных светом и электрическим полем, аргументированы фотоиндуцированные эффекты в оптических волокнах из халькогенидных стекол, и др.

На протяжении последних лет на основе исследований, проведенных в Центре оптоэлектроники, предложены новые акустооптические датчики и разработаны интерферометрические методы исследования микродеформаций в твердотельных материалах. Привлекая финансовые ресурсы западноевропейских стран, в 1999 году учредил и возглавил в качестве директора Ассоциацию РЕНАМ, которая обеспечивает услугами Интернета организации в области науки и образования республики.

Результаты научных исследований опубликованы в более чем 500 научных работах, технологические разработки защищены 45 авторскими свидетельствами. Академик Андрей АНДРИЕШ подготовил 17 докторов и 8 докторов диссертаций.

Заслуги академика Андрея АНДРИЕША отмечены почетными званиями: лауреат Государственной премии и заслуженный деятель науки Республики Молдова, медалью «Орден Республики», премией «К. Микулеску» Академии наук Румынии, медалью «Академик С.И. Вавилов», Международной премией «С.Р. Овшинский»; избран почетным членом Академии космонавтики «К.Э.Циолковский» (Москва), Академии наук Румынии, доктор Honoris Causa Политехнического университета (Бухарест).

Имя академика Андрея АНДРИЕША, выдающейся личности в сфере науки и общественной жизни, всегда будет находиться на почетном месте в национальной культуре, останется в памяти коллег, учеников и друзей.

## ПЛАЗМЕННО-ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ МОДИФИЦИРОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТИ: ОСНОВЫ ТЕОРИИ И ПРИМЕНЕНИЕ В ТЕХНОЛОГИИ

В конце 2011 года в издательстве “Техносфера” (Россия) под рубрикой “Мир материалов и технологий” вышла книга “Плазменно-электролитическое модифицирование поверхности металлов и сплавов” (авт. И. Суминов, П. Белкин, А. Эпельфельд, В. Людин, Б. Крит, А. Борисов; под общей редакцией И. Суминова). Книга представляет собой обобщение (в двух томах) результатов исследований и разработок, а также применение в технике двух исторически разнородных методов обработки поверхности, а именно анодной электрохимико-термической обработки и т.н. микродугового оксидирования.

О наличии общих признаков у этих методов было известно ранее, о чем свидетельствуют публикации обзоров, в которых они рассматривались с одних и тех же позиций (см., например, A.L. Yerokhin, X. Nie, etc. *Plasma electrolysis for surface engineering. Surface and Coatings Technology*. 1999, v. 122, p. 73–93), проведение международных конференций, тематика которых объединяла эти методы (с 2003 года в г. Костроме (Россия) прошли три международные конференции под названием “Электрохимические и электролитно-плазменные методы модификации металлических поверхностей”). Каждому методу были посвящены отдельные монографии (П.Н. Белкин. *Электрохимико-термическая обработка металлов и сплавов*. М.: Мир, 2005 и И.В. Суминов, А.В. Эпельфельд, В.Б. Людин, Б.Л. Крит, А.М. Борисов. *Микродуговое оксидирование (теория, технология, оборудование)*. М.: Экомет, 2005).

В современном прикладном материаловедении используется широкий арсенал технологических процессов модифицирования поверхностей материалов и деталей в целях совершенствования эксплуатационных характеристик. Это электрохимические технологии, различные варианты термической и химико-термической обработки, ионная имплантация и др. Методы электрохимико-термической обработки выделяются своей относительной доступностью, экологической чистотой и широкими возможностями управления свойствами поверхности.

Реально же описание рассматриваемых процессов разделено. Первый том посвящен анодной электрохимико-термической обработке (ЭХТО), хотя в аннотации и указывается, что “в книге рассмотрены явления катодного и анодного нагрева токопроводящих материалов в водных растворах электролитов”. На самом деле этот том посвящен проблемам анодного нагрева, что, безусловно, обосновано, учитывая общую направленность двухтомного издания. Рассмотрены теплофизические аспекты и электрохимические особенности процесса. Описаны процессы закалки, азотирования, цементации материалов на основе железа и сталей. Приведены результаты, свидетельствующие о повышении коррозионной стойкости поверхностей, обработанных подобным образом. Описаны возможности осуществления процессов борирования, сульфидирования, насыщения молибденом, ванадием и титаном. Специальная глава посвящена технологии и оборудованию электролитного нагрева. В отдельной главе описаны менее распространенные варианты электрохимико-термической обработки: очистка стального и медного проката, оксидирование титановых сплавов, обработка электролитических или электроискровых покрытий. В целом содержание первого тома если и отличается от ранее изданной книги П.Н.Белкина, то не принципиально, хотя он и дополнен по сравнению с предыдущим изданием новыми материалами.

Во втором томе описаны процессы, технологии и оборудование микродугового оксидирования (МДО). МДО – это относительно новый вид электрохимической обработки поверхности, являющийся, по существу, развитием традиционного анодирования. Процесс, проводимый при высоких напряжениях и сопровождающийся наличием искровых разрядов, позволяет получать multifunctional керамикоподобные покрытия с широким комплексом свойств, в том числе износостойкие, коррозионностойкие, электроизоляционные, декоративные и др. В книге подробно описано развитие метода от классического анодирования до современного состояния.

В главе “Электрофизико-химические процессы, протекающие при формировании покрытий методом микродугового оксидирования” приводятся современные представления о механизме процесса. Отдельная глава посвящена технологии МДО. Глава “Технологическое оборудование процесса МДО” – описанию источников тока для его реализации, электролитическим ваннам, используемым в различных процессах МДО, вспомогательному оборудованию, системам управления и автоматизации, а также мониторинга. Главы 5 и 6 – методам и полученным результатам исследования МДО-покрытий, включая физико-механические свойства, результаты коррозионных, трибологиче-

ских и износных испытаний, контроль возможностей длительного использования электролитов, а также работоспособности покрытий в коррозионной среде при разных видах нагружения. В отдельной главе описаны особенности практического применения МДО в различных отраслях промышленности.

Учитывая особенность издания – объединение различных по своей физической сущности процессов в единый комплекс технологий, большой интерес представляет последняя глава второго тома, а именно “Послесловие. Единство технологий электрохимико-термической обработки и микродугового оксидирования как плазменно-электролитических методов модифицирования поверхности”. В ней сформулированы критерии идентичности признаков, отражающих единство ЭХТО и МДО. В качестве обобщающих критериев и признаков предложены: использование т.н. “электролитного электрода” и собственно электролитов как специальной плазмообразующей среды в зоне обработки; наличие плазменного электрического разряда на (или вблизи) обрабатываемой поверхности, содержащего заряженные частицы (ионы), которые являются основным “модифицирующим инструментом”; высокие энергии воздействия на обрабатываемую поверхность; образование на поверхности и в приповерхностных слоях специфических неравновесных микро- и наноразмерных структур и фаз; интенсификация процессов диффузионного массопереноса в твердой фазе; незначительность изменения геометрических размеров и формы объектов после обработки; изменение макрохарактеристик материалов, являющееся следствием обработки; относительно высокая степень “экологичности” процессов. Наличие общности вышеуказанных признаков, безусловно, позволяет рассматривать эти технологические процессы с единых позиций.

Большим достоинством издания является список цитированной литературы (431 источник в первом томе и 443 – во втором), что, по существу, позволяет рассматривать рецензируемое издание как своего рода “энциклопедию” описываемых методов. К сожалению, не обошлось без недочетов и погрешностей. Если цитирование во втором томе осуществляется широко распространенным способом, то в первом, мягко говоря, является странным, в соответствии с ГОСТом по библиографическому описанию, но не для цитируемой литературы.

В целом следует признать, что это ценное издание не только для специалистов, уже использующих вышеописанные методы. Нет сомнений, что оно послужит основой для дальнейшего развития и применения на практике описываемых технологий.

А.И. Дикусар

## АЛЕКСЕЙ ДМИТРИЕВИЧ ДАВЫДОВ

*(К 70-летию со дня рождения)*



Доктору химических наук, профессору Алексею Дмитриевичу Давыдову, заведующему Лабораторией физической электрохимии Института физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук 10 марта 2012 года исполняется 70 лет.

После окончания Московского химико-технологического института им. Д.И. Менделеева был направлен на работу в Институт электрохимии АН СССР, основанный и возглавляемый в то время академиком А.Н. Фрумкиным. С 1965 года начал работать в Лаборатории электрохимии металлов и полупроводников под руководством известного электрохимика профессора Б.Н. Кабанова. Здесь прошел большую научную школу электрохимии, защитил кандидатскую, затем докторскую диссертации, в 1988 году стал заведующим этой же лаборатории, а в 2005-м – заведующим Лабораторией физической электрохимии в Институте физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, образовавшемся в результате объединения Института физической химии РАН и Института электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН. На протяжении ряда лет был заместителем директора по научной работе Института электрохимии.

Первую свою научную работу А.Д. Давыдов опубликовал в 1966 году в журнале “Электронная обработка материалов”. В течение многих лет Алексей Дмитриевич сотрудничает с Институтом прикладной физики АНМ. Результатом такого сотрудничества являются совместные публикации в области высокоскоростного анодного растворения и электрохимической размерной обработки металлов.

А.Д. Давыдов – известный электрохимик, автор большого количества публикаций в области анодного растворения и электрохимической обработки материалов, теории массопереноса в электрохимических системах, коррозии металлов. Широко известна среди специалистов его монография «Высокоскоростное электрохимическое формообразование» (М.: Наука, 1990), написанная совместно с польским исследователем Е. Козаком. Его работы в области анодно-анионной активации металлов, ионного массопереноса в системах, значительно удаленных от состояния термодинамического равновесия, широко цитируются.

На протяжении многих лет Алексей Дмитриевич – член редколлегии журналов «Электрохимия» (в настоящее время заместитель главного редактора), «Гальванотехника и обработка поверхностей», член рабочей группы «Инженерная электрохимия» Европейской Федерации инженерной химии. Долгие годы – активный член Научного совета по электрохимии Академии наук (СССР, России). Является членом редколлегии международного журнала “Corrosion Science”, активный член Международного электрохимического общества (ISE), Экспертного совета по неорганической химии Высшей аттестационной комиссии Минобрнауки России, диссертационных советов в ведущих научных учреждениях России.

А.Д. Давыдов пользуется большим авторитетом среди коллег в России, Молдове, странах СНГ, его работы широко известны во многих странах мира.

Поздравляя юбиляра, желаем ему новых творческих успехов.

Коллеги