

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ

ОДЕСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ
УНІВЕРСИТЕТ імені І. І. МЕЧНИКОВА

MINISTRY OF EDUCATION AND SCIENCE
OF UKRAINE

ODESA I. I. MECHNIKOV NATIONAL
UNIVERSITY

Фізика аеродисперсних систем

Physics of aerodisperse systems

ВИПУСК

59

VOLUME

Науковий збірник

Collection of papers

Засновано в 1969 р.

Founded in 1969

О д е с а
О Н У
2021

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

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

Редакційна колегія:

д. ф.-м. н., професор	Калінчак В. В. (Україна)	(головний редактор)
д. ф.-м. н., професор	Алтоїз Б. А. (Україна)	
д. ф.-м. н., професор	Асланов С. К. (Україна)	
д. ф.-м. н., професор	Ассовський І. Г. (Росія)	
Ph.D., професор	Гриншпун С. А. (США)	
д. ф.-м. н., професор	Драган Г. С. (Україна)	
д. ф.-м. н., професор	Гоцульський В. Я. (Україна)	
д. ф.-м. н., професор	Контуш С. М. (Україна)	
д. ф.-м. н., професор	Копит М. Х. (Україна)	
Ph.D., професор	Новак Войцех (Польща)	
д. ф.-м. н., професор	Полетаєв М. І. (Україна)	
д. ф.-м. н., професор	Шевчук В. Г. (Україна)	
д. х. н., професор	Еннан А. А.-А. (Україна)	
к. ф.-м. н., доцент	Орловська С. Г. (Україна)	(відп. секретар)
к. ф.-м. н., доцент	Черненко О. С. (Україна)	(техн. секретар)
к. ф.-м. н.	Дараков Д. С. (Україна)	(техн. секретар)
	Красотова Л. М. (Україна)	(техн. секретар)

Друкується згідно з рішенням вченої ради ОНУ.
Протокол № 9 від 22 березня 2021 р.

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

Адреса редакційної колегії:

65082, Одеса, вул. Пастера, 27,

Одеський національний університет імені І. І. Мечникова,

кафедра загальної фізики та фізики теплоенергетичних і хімічних процесів,

тел. 048 / 723-12-03, 723-62-27

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

E-mail: teplophys@onu.edu.ua, svetor25@gmail.com, chernalex@ukr.net

UDK 532 + 533.9 + 536 + 537.5 + 622.61

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

Editorial Board:

Kalinchak V. V. (Ukraine)	<i>(Editor-in-Chief)</i>
Altoiz B. A. (Ukraine)	
Aslanov S. K. (Ukraine)	
Assovsky I. G. (Russia)	
Dragan G. S. (Ukraine)	
Gotsulskii V. Y. (Ukraine)	
Ennan A. A.-A. (Ukraine)	
Grinshpun S. A. (USA)	
Kontush S. M. (Ukraine)	
Kopyt N. Kh. (Ukraine)	
Nowak Wojciech (Poland)	
Poletaev N. I. (Ukraine)	
Shevchuk V. G. (Ukraine)	
Orlovskaya S. G. (Ukraine)	<i>(Assistant Editor)</i>
Chernenko A. S. (Ukraine)	<i>(technical Secretary)</i>
Darakov D. S. (Ukraine)	<i>(technical Secretary)</i>
Krasotova L. N. (Ukraine)	<i>(technical Secretary)</i>

The journal is published on the decision of the Academic Council of
Odesa I. I. Mechnikov National University of 9 March 2021

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

Address of the Editorial Board:

65082, Odesa, Paster str. 27,

Odesa I. I. Mechnikov National University,

Department of general physics and physics of thermoenergetical and chemical processes

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

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

E-mail: teplophys@onu.edu.ua, svetor25@gmail.com, chernalex@ukr.net

ЗМІСТ

ТЕПЛОФІЗИКА ДИСПЕРСНИХ СИСТЕМ

Альошін О. Д.

Вплив дифузії та в'язкості на польову асиметрію гравітаційного ефекту у критичному флюїді

8

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

Вплив модифікації на фізико-механічні та релаксаційні властивості системи полімер – нанодисперсний графіт

17

Альошін О.Д., Білоус О.І., Рудніков Є.Г.

Роль критичного фактора стисливості у рівнянні стану критичного Флюїда

26

Дорош А. К., Шевчук А.В.

Пружно-в'язкісні властивості ролевої офсетної чорної фарби за даними релаксаційної реометрії.

37

Роганков В.Б., Швець М.В., Роганков О.В.

Мезоскопічна метастабільна рідина в конгруентній пара-рідинній діаграмі аргону (огляд ФТ-моделі)

49

Дорош А. К., Білько Н. М., Білько Д. І.

Пружно-в'язкісні властивості гелеподібного 2-променаміда акрилової кислоти.

79

Желєзний В.П., Корнієвич С.Г., Хлієва О.Я., Івченко Д.О.

Експериментальне дослідження тиску насиченої пари пропану в сумішах з компресорними мастилами в присутності домішок фулерену C₆₀

89

ФІЗИКА ГОРІННЯ

Шевчук В. Г., Полетаєв М. І., Німіч А. В., Шингарьов Г. Л.

Радіаційні властивості палаючих хмар металевих пилю.

3. Модифікація спектра випромінювання

100

Калінчак В. В., Черненко О. С., Федоренко А. В., Розізнаний М. В.

Час затримки каталітичного гетерогенного займання газів на частинках каталізатора різного розміру

106

Орловська С.Г.

Фізико-хімічні механізми росту кристалів оксиду на поверхні вольфрамових провідників, що нагріваються електричним струмом

117

ГАЗОДИНАМІКА

*Хецеліус О.Ю., Глушков О.В., Софронков О.Н., Степаненко С.М.,
Свинаренко А.А.*

Новий балансовий по ентропії, енергії і кутовому моменту підхід до моделювання клімату та макротурбулентної динаміки атмосфери, тепломасопереносу в макромасштабі. Ч. III. Низькочастотна апроксимація та сингулярності в полях метеоелементів

127

ЕЛЕКТРОФІЗИКА

Драган Г.С., Колесніков К.В.

Іонізаційна рівновага в сильно неідеальній димовій плазмі

141

*Драган Г.С., Сантоній В.І., Шингарьов Г.Л., Рімашевський О.А.,
Колесніков К.В., Шевченко О.М., Янко В.В.*

Розсіювання лазерного випромінювання конденсованої фазою гетерогенної димової плазми

147

ФІЗИКА АЕРОЗОЛІВ

Бекшаєв О.Я., Контуш С.М., Попов А.Ю., Рибак С.С.

Дослідження дисперсного складу суспензій та розпорошених речовин методом малокутового розсіювання світла

156

Еннан А. А-А., Вишняков В. І., Кіро С. А., Опря М. В.

Фракціонування твердої складової зварювального аерозолію

163

*Глушков О.В., Хецеліус О.Ю., Кузнєцова Г.О., Свинаренко А.А.,
Терновський В.Б.*

Оптимальна лазерно-фотоіонізаційна схема розділення важких ізотопів в газових сепараторних приладах

173

Андріанова І.С., Герасимов О.І., Курятников В.В., Співак А.Я.

Концептуальні питання освітньо-професійної підготовки фахівців з спеціальності «Технології захисту навколишнього середовища»

184

*Герасимов О.І., Андріанова І.С., Сідлецька Л.М., Співак А.Я.,
Курятников В.В., Кільян А.М.*

Технології радіаційного захисту з використанням гранульованих матеріалів

194

Поповський О. Ю., Алтоїз Б. А., Бутенко О. Ф., Копійка О.К., Раславічус Л.
Експлуатаційні характеристики нових мастильних матеріалів біологічного походження

201

ЛИСТИ В РЕДАКЦІЮ

212

Іменний покажчик

216

Правила для авторів

218

CONTENTS

THERMAL PHYSICS OF DISPERSE SYSTEMS

Alekhin A.D.

- Influence of diffusion and viscosity on the field asymmetry
of the effect of gravity in the critical fluid 8

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

- Effect of modification on the physical, mechanical and relaxation proper-
ties of the polymer - nanodispersed graphite system 17

Alekhin A.D., Bilous O.I., Rudnikov Ye.G.

- The role of the critical compressibility factor in the equation of state for the
critical fluid 26

Dorosh A. K., Shevchuk A. V.

- The elastics – viscosity properties of printing role offset inks according
to relaxation rheometry 37

Rogankov V.B., Shvets M.V., Rogankov O.V.

- Mesoscopic metastable liquid in congruent vapor-liquid diagram of argon
from about zero up to boyle's temperature (review of FT-model). 49

Dorosh A.K., Bilko N.M., Bilko D.I.

- Elastic-viscous properties of acrylic acid 2-propenamide gel 79

Zhelezny V., Korniiievych S., Khliyeva O., Ivchenko D.O.

- An experimental investigation of the saturated vapor pressure of solutions
propane in compressor oils in the presence of fullerene C₆₀ in oil 89

COMBUSTION PHYSICS

Shevchuk V.G., Poletaev N.I., Nimich A.V., Shynharov G.L.

- The radiation properties of burning clouds of metal dust. 3. Modification of
the emission spectrum 100

Kalinchak V.V., Chernenko A.S., Fedorenko A.V., Roziznaniy M.V.

- Delay time of gases's catalytic heterogeneous ignition on various sizes's
catalyst particles 106

Orlovskaya S.G.

- Physicochemical mechanisms of the growth of oxide crystals on the surface
of tungsten conductors heated by electric current 117

GASNDYNAMICS

*Khetselius O.Yu., Glushkov A.V., Sofronkov A.N., Stepanenko S.N.,
Svinarenko A.A.*

- New energy, angle momentum and entropy balance approach to modelling
climate and macroturbulent atmospheric dynamics, heat and mass
transfer at macroscale. III. Low-frequency approximation and singularities
in fields of meteoelements 127

ELECTROPHYSICS

Dragan G.S., Kolesnikov K.V.

- Ionization equilibrium in a highly imperfect smoke plasma 141

*Dragan G.S., Santonii V.I., Shingarov G.L., Rimashevsky O.A.,
Kolesnikov K.V., Shevchenko O.M., Yanko V.V.*

- Scattering of laser radiation from condensed phase of heterogeneous
smoky plasma 147

AEROSOLS PHYSICS

Bekshaev A. Y., Kontush S. M., Popov A. Y., Rybak S.S.

- Study of the disperse composition of suspensions and sputtered
substances by means of small-angle light scattering 156

Ennan A.A-A., Vishnyakov V.I., Kiro S.A., Oprya M.V.

- Fractionation of solid component of welding aerosol 163

*Glushkov A.V., Khetselius O.Yu., Kuznetsova A.A., Svinarenko A.A.,
Ternovsky V.B.*

- Advanced laser-photoionization scheme of separation of heavy isotopes
in the gases separator devices 173

Andrianova I.S., Gerasimov O.I., Kuryatnikov V.V., Spivak A.Ya.

- Conceptual issues of professional education of specialists in the
"Environmental Protection Technologies" 184

*Gerasymov O.I., Andrianova I.S., Sidletska L.M., Spivak A.Ya.,
Kuryatnikov V. V., Kilian A. M.*

- Radiation protection technologies using granular materials 194

Popovskii A. Yu., Altoiz B. A., Butenko A. F., Kopeyka A.K., Laurencas Raslaviciu

- Operational characteristics of new biological lubricants 201

LETTERS

212

Name index

217

Rules for authors

220

ТЕПЛОФІЗИКА ДИСПЕРСНИХ СИСТЕМ

УДК 532.536

Алехин А. Д.

*Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко
Просп. Глушкова 4, физический факультет, 03022, Киев, Украина
E-mail: alekhin@univ.kiev.ua*

Влияние диффузии и вязкости на полевую асимметрию гравитационного эффекта в критическом флюиде

В работе по данным методов светорассеяния, рефрактометрического представлен краткий обзор результатов исследований гравитационного эффекта в неоднородном веществе в критическом состоянии – критического флюида (КФ). На основе этих данных проанализирована полевая–высотная асимметрия различных свойств неоднородного вещества: параметра порядка $\Delta\rho(z)$, интенсивности рассеянного света $I(z)$, градиента плотности $d\rho(z)/dz$ вещества. Показано, что знак высотной асимметрии этих равновесных свойств неоднородного вещества качественно связан с их кинетическими характеристиками: коэффициентами диффузии и вязкости при переходе системы из однородного состояния в неоднородное.

Ключевые слова: гравитационный эффект, критический флюид, коэффициент диффузии, коэффициент вязкости, неоднородное критическое поле

В настоящее время продолжают широкие экспериментальные и теоретические исследования различных свойств вещества в критическом состоянии – критического флюида (КФ) [1]. Интерес к этим исследованиям в первую очередь связан с широким практическим использованием уникальных свойств КФ в современных промышленных технологиях [2,3]. К сожалению, в настоящее время не выяснен истинный механизм физических процессов, ответственных за их успешное практическое использование. В связи с этим весьма актуальным является построение уравнения состояния такого КФ.

При этом необходимо отметить, что вблизи критической температуры T_k вследствие неограниченного возрастания сжимаемости вещества [1, 4] в состоянии равновесия система становится пространственно неоднородной по высоте [5]. Данное явление, именуемое как гравитационный эффект – высотные изменения показателя преломления $n(z)$, плотности $\rho(z)$, градиента плотности $d\rho(z)/dz$, интенсивности рассеянного света $I(z) \sim d\rho(z)/dP$, сжимаемости $d\rho(z)/dP$ вещества в критическом состоянии исследуется различными оптическими [6-8] и нейтронными [9] методами. Влияние гравитационного эффекта на уравнения состояния обсуждается в [10].

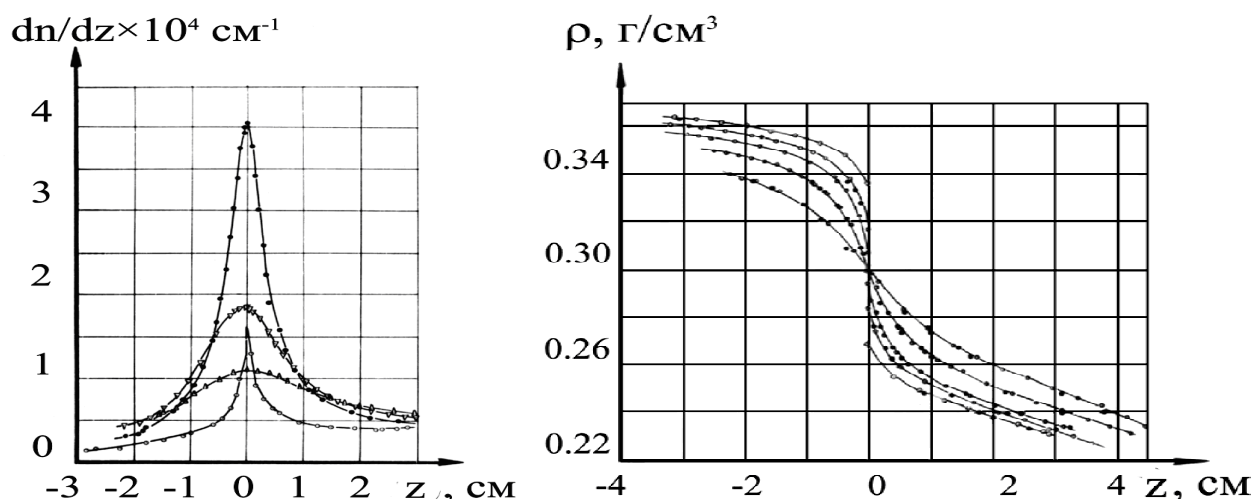


Рис. 1-2. Высотные зависимости: градиента показателя преломления (рис. 1) и плотности (рис. 2) в бензоле при различных температурах $T > T_k$, $T = T_k$ и $T < T_k$.

В качестве примера, вид экспериментальных данных гравитационного эффекта [8, 9, 11] различных равновесных свойств неоднородного КФ: высотные зависимости плотности вещества $\rho(z)$, интенсивности рассеянного света $I(z) \sim d\rho/d\mu(z) \sim d\rho/dz(z)$, сжимаемости $d\rho/d\mu(z)$, градиента плотности вещества $d\rho/dz(z)$, градиента показателя преломления вещества $dn/dz(z)$ представлены на рис. 1-4

Как следует из данных гравитационного эффекта [7-9, 11-13], во флуктуационной области температур $t = (T - T_k)/T_k = 10^{-5} \div 10^{-2}$ [1, 4] в поле гравитации Земли $h = \rho_k g z / P_k$ в камерах высотой $L \approx (1 \div 20)$ см плотность $\rho(z)$ изменяется на $10 \div 15\%$. В то же время, градиент плотности $d\rho/dz(z, t)$ и интенсивность рассеянного света $I(z, t) \sim d\rho/dP(z, t)$ – изменяются с высотой почти на два порядка. Здесь ρ_k , P_k , T_k – критические значения плотности, давления и температуры, z – высота, отсчитанная вверх от уровня с критической плотностью вещества (при $z = 0$, $\rho = \rho_k$), g – ускорение свободного падения.

Анализ явления гравитационного эффекта в неоднородном КФ выявил [8, 14, 15] его высотную асимметрию относительно уровня $z = 0$ с критической плотностью вещества ($\rho = \rho_k$). Высотная асимметрия поля $\Delta U(z) = \Delta \mu(z)$ следует из экспериментальных данных асимметричных высотных зависимостей интенсивности рассеянного света $I(z) \sim d\rho(z)/d\mu \sim d\rho(z)/dh \sim dn(z)/dz$, градиента плотности $d\rho(z)/dh$ и градиента показателя преломления $dn(z)/dh$ вещества (Рис. 3, 4). На уровне $z = 0$ с критической плотностью вещества ($\rho = \rho_k$) интенсивность рассеянного света $I(h) \sim I(z) \sim d\rho/d\mu(z = 0)$ и градиент плотности вещества $d\rho(z)/dh(z=0)$ достигают максимальных значений. Исходя из рис. 3, 4, при одинаковых значениях полевой переменной $|h = \rho_k g z / P_k|$ выполняются неравенст-

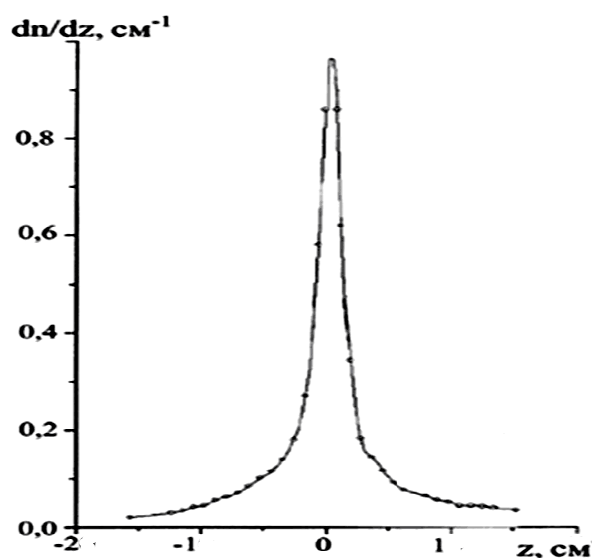


Рис. 3. Высотная зависимость градиента показателя преломления $dn/dz(z)$ н-пентана при критической температуре вещества T_k .

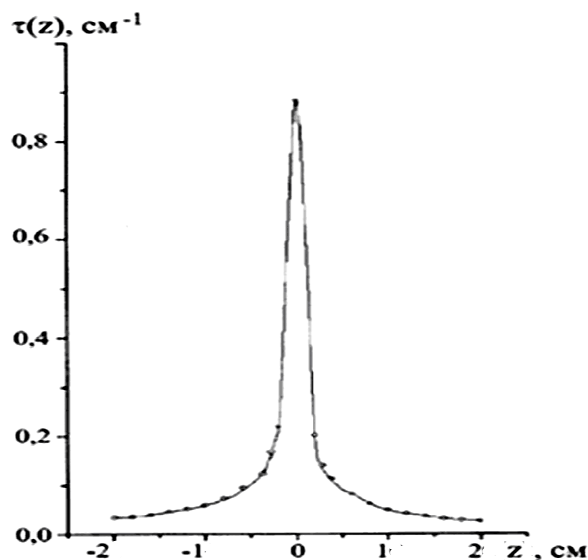


Рис. 4. Высотная зависимость коэффициента экстинкции $\tau(z)$ н-пентана при критической температуре вещества T_k .

ва: $I(h < 0) > I(h > 0)$ и $dp/dh(h < 0) < dp/dh(h > 0)$. Отсюда следует диаметрально противоположная высотная асимметрия сжимаемости ($dp/d\mu(h < 0) > dp/d\mu(h > 0)$) и градиента плотности вещества ($dp/dh(h < 0) < dp/dh(h > 0)$). Тогда в поле гравитации Земли градиент химического потенциала представляется в виде $d\mu/dh = (d\mu/d\rho)(dp/dh)$. В связи с этим, различную высотную асимметрию производных $dp/dh(h)$ и $dp/d\mu(h)$ следует связать с высотной асимметрией производной $d\mu/dh$, а следовательно с высотной асимметрией химического потенциала $\Delta\mu(h) \gg h$ во внешнем поле h .

В работах [8,14,15] по данным гравитационного эффекта в н-пентане (рис. 3, 4) асимметрическое уравнения высотной зависимости химического потенциала в гравитационном поле представлено в виде

$$|\Delta\mu(h)| = |-140h - 1.13 \cdot 10^6 \cdot h^2| \quad (2)$$

Согласно (2), при одинаковых полях $|h| \sim |z|$ в более плотной фазе ($h < 0$, $\rho > \rho_k$) высотное изменение химического потенциала меньше, чем в разреженной фазе ($h > 0$, $\rho < \rho_k$) ($|\Delta\mu(h < 0)| < |\Delta\mu(h > 0)|$). Следует отметить, что в уравнении асимметрии химического потенциала (2) весьма важным является адекватный выбор координаты $z = 0$ с критической плотностью вещества $\rho = \rho_k$.

В оптических исследованиях гравитационного эффекта (рис. 1, 3, 4) уровню $z=0$ с критической плотностью вещества $\rho = \rho_k$ соответствует максимальное значение градиента плотности вещества $dp(z)/dh(z=0) \sim dn(z)/dh(z=0)$ и интенсивности рассеянного света $I(h=0) \sim dp/dh(h=0)$. Вследствие этого, определе-

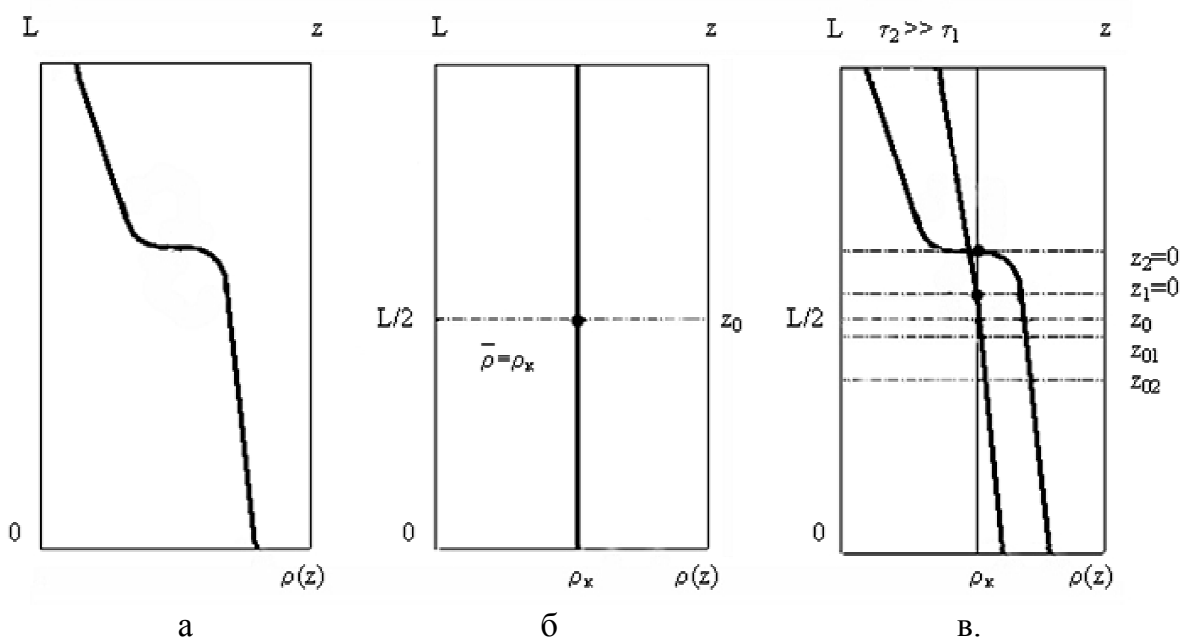


Рис. 5. Схематическое изображение высотных зависимостей плотности неоднородного вещества при критической температуре (рис. 5а), для перемешанной системы $\bar{\rho} = \rho_k$ (рис. 5б), при переходе неоднородной системы в состояние равновесия (рис. 5в).

ние координаты $z(\rho = \rho_k) = 0$ с критической плотностью вещества не представляется затруднительным.

К сожалению, в нейтронных исследованиях гравитационного эффекта [9] определение координаты уровня $z = 0$ ($\rho = \rho_k$) по экспериментальным данным высотного распределения плотности неоднородного вещества $\rho(z)$ (рис. 5, 6) существенно усложняется, поскольку при $t \rightarrow 0$ производная $dp/dh(z = 0) \rightarrow \infty$.

К настоящему времени физический механизм высотной асимметрии гравитационного эффекта не исследован. В связи с этим, в данной работе предложенный механизм образования высотной асимметрии внутреннего поля $\Delta\mu(h)$ (2) предлагается качественно связать с кинетическими характеристиками неоднородного КФ: коэффициентами диффузии $D(h)$ и вязкости $\eta(h)$, влияющими на процесс установления равновесия в макро-неоднородном веществе в критическом состоянии.

Для этого рассмотрим ячейку высокого давления высотой L , с критической плотностью заполнения вещества ($\bar{\rho} = \rho_k$) (рис. 5 а,б,в). При критической температуре вещества ($T = T_k$) вследствие неограниченного возрастания сжимаемости вещества при $t \rightarrow 0$ [1,4] в состоянии термодинамического равновесия по высоте системы (рис. 5а) реализуется явление гравитационного эффекта – высотное распределение плотностью вещества $\rho(z)$. Определить на этом рисунке координаты

нату $z = 0$ с критической плотностью вещества и z_0 центра массы такой неоднородной системы весьма затруднительно. Поэтому предварительно тщательно размещаем эту неоднородную систему до полной её однородности (рис. 5б). Тогда во всей системе плотность вещества будет равна критической ($\bar{\rho} = \rho_k$). Центр массы такой системы с координатой $z = 0$ будет находиться в центре ячейки на высоте $L/2$ относительно дна ячейки.

Через некоторое время τ_1 (рис. 5в) при переходе системы в состояние равновесия под действием поля гравитации Земли h начнется перенос молекул вещества из верхней части камеры в нижнюю. В связи с этим, уровень с критической плотностью вещества $\rho_k(z = 0)$ переместится вверх и займет положение $z_1 = 0$. В то же время, положение центра масс системы z_0 сместится вниз и займет положение z_{01} . При этом плотность вещества в верхней части камеры $z_b > 0$ станет меньше критической плотности ($\rho_b(z > 0) < \bar{\rho} = \rho_k$), а плотность вещества у дна камеры $z_n < 0$ будет превышать критическую плотность вещества ($\rho_n(z < 0) > \bar{\rho} = \rho_k$). В связи с таким высотным распределением плотности вещества $\rho(z)$ вязкость системы в верхней части камеры $\eta_1(z_b > 0, \rho < \rho_k)$ станет меньше, чем вязкость в нижней части камеры $\eta_2(z_n < 0, \rho > \rho_k)$, ($\eta_1(z_b, \rho < \rho_k) < \eta_2(z_n, \rho > \rho_k)$).

В то же время, иная кинетическая характеристика неоднородного КФ – коэффициент диффузии $D(z)$, будет характеризоваться диаметрально противоположным неравенством $D_2(z_n < 0, \rho > \rho_k) < D_1(z_b > 0, \rho < \rho_k)$. Исходя из знака этих неравенств, в верхней части камеры $z > 0$, скорость движения молекул неоднородного вещества вертикально вниз $v_1(\rho < \rho_k)$ будет превышать скорость $v_2(\rho > \rho_k)$ в нижней части камеры ($v_1(\rho < \rho_k) > v_2(\rho > \rho_k)$). В связи с этим величина параметра порядка в верхней части камеры $|\Delta\rho_b| = |\rho_b - \rho_k|/\rho_k$ будет превышать $|\Delta\rho_n| = |\rho_n - \rho_k|/\rho_k$ в нижней части камеры ($|\Delta\rho_b| > |\Delta\rho_n|$). В этом случае координата с критической плотностью вещества $\rho(z = 0) = \rho_k$ переместится вверх к уровню $z_1 = 0$, на высоту l выше уровня половины высоты камеры $L/2$. Исходя из постоянства массы вещества в камере, смещение l координаты критической плотности вещества относительно уровня $L/2$ может быть определено исходя из равенства

$$\int_0^{L/2+l} |\Delta\rho_n(z)| dz = \int_{L/2-l}^0 |\Delta\rho(z)| dz. \quad (3)$$

При переходе системы в состояние равновесия через значительное время $\tau_2 \gg \tau_1$ при увеличении величины гравитационного эффекта $\Delta\rho(z)$, исходя из неравенства $|\Delta\rho_b(z > 0)| > |\Delta\rho_n(z < 0)|$, уровень $z = 0$ с критической плотностью вещества будет монотонно подниматься вверх к уровню $z_2 = 0$. В связи с этим ко-

ордината центра массы такой неоднородной системы при температуре $T = T_k$ будет опускаться ниже середины камеры к уровню z_{02} .

При увеличении температуры вещества ($T > T_k$) величина гравитационного эффекта уменьшается, что приводит к уменьшению величины параметра порядка $\Delta\rho(z)$. В этом случае координата с критической плотностью вещества будет смещаться вниз камеры, а координата центра масс неоднородного вещества будет подниматься вверх. При температурах вещества $\Delta T > 10$ К, величина гравитационного эффекта становится пренебрежимо малой. Тогда при $\bar{\rho} = \rho_k$ координата центра масс вещества z_0 будет вновь соответствовать половине высоты камеры $L/2$.

Проанализированная выше на основе равенства (3) высотная асимметрия гравитационного эффекта $|\Delta\rho_v(z > 0)| > |\Delta\rho_n(z < 0)|$ в критическом состоянии вещества подтверждается всеми экспериментальными данными гравитационного эффекта [8, 14, 15], полученными оптическими методами рефрактометрии, а также литературными данными [16, 17].

Основные результаты и выводы.

1. В работе представлен краткий анализ данных гравитационного эффекта, полученных оптическими методами. Эти экспериментальные данные свидетельствуют о высотной асимметрии различных свойств неоднородного вещества: интенсивности рассеянного света $I(z)$, градиента плотности $d\rho(z)/dz$, параметра порядка $\Delta\rho(z)$ и высотной асимметрии химического потенциала вещества $\Delta\mu(h, T_k)$.
2. Исследовано влияние кинетических характеристик неоднородного вещества: коэффициента диффузии D , коэффициента вязкости η на высотную асимметрию химического потенциала $|\Delta\mu(h)|$ в неоднородном КФ и величину гравитационного эффекта $\Delta\rho(z)$. Показано, что в поле гравитации Земли величина параметра порядка подчиняется неравенству $\Delta\rho(z > 0, \rho < \rho_k) > \Delta\rho(z < 0, \rho > \rho_k)$.
3. В связи с этим, при критическом заполнении системы веществом $\bar{\rho} = \rho_k$ при критической температуре вещества уровень $z = 0$ с критической плотностью вещества ρ_k реализуется выше середины образца с неоднородным веществом.

Литература:

1. Паташинский А.З., Покровский В.Л. Флуктуационная теория фазовых переходов. – М.: Наука. 1982, – 382 с.

2. Залепугин Д.Ю., Тилькунова Н.А., Чернышова И.В., Поляков В.С. // Сверхкритические флюиды: Теория и Практика. – 2006. – Т. 1, № 1. – С. 27.
3. Востриков А.А., Федяева О.Н., Фадеева И.И., Сокол М.Я. // Сверхкритические флюиды: Теория и практика. – 2010. – Т.5, № 1. – С. 12.
4. Анисимов М.А. Критические явления в жидкостях и жидких кристаллах. – М.: Наука, 1987. – 271 с.
5. Ван-дер-Ваальс И.Д., Констамм Ф. Курс термостатики – М.: ОНТИ. 1936. – Т.2. – 439с.
6. Шиманская Е.Т., Шиманский Ю.И. Критическое состояние чистых веществ. Киев: Изд. Киевского университета, 1961. – 40 с.
7. Шиманский Ю.И., Шиманская Е.Т. Молекулярная физика. – Киев: Киево-Могилянская академия. 2007. – 462 с.
8. Алехин А.Д., Дорош А.К., Рудников Е.Г. Критическое состояние вещества в поле гравитации Земли. Киев: Политехника, 2013. – 402 с.
9. Булавин Л.А. Свойства жидкостей в критической области. Киев: Изд. Киевского национального университета им. Т. Шевченко, 2002. – 208 с.
10. Артюховская Л.М., Шиманская Е.Т., Шиманский Ю.И. Исследование кривой сосуществования и изотермической сжимаемости бензола вблизи критической точки жидкость - пар // Украинский физический журнал. – 1970. – Т.15, № 2. – С.1974.
11. Артюховская Л.М., Шиманская Е.Т., Шиманский Ю.И. // Журнал экспериментальной и теоретической физики. – 1973. – Т.64, вып.5. – С.1679.
12. Alekhin A.D. Gravity influence on internal field of liquid near the critical point // Journal of Molecular Liquids. – 2006. – Vol. 127. 1–3. – P. 62.
13. Алехин А.Д., Рудников Е.Г. Гравитационный эффект в высокотемпературных жидкостях вблизи критической точки // Журнал физических исследований. – 2004. – Т.8, № 2. – С. 103.
14. Алехин А.Д. Полевая асимметрия уравнения критической изотермы и гравитационного эффекта // Известия вузов. Физика. – 1986. – Вып. 1. – С. 78.
15. Алехин А.Д., Рудников Е.Г. Полевая асимметрия изменения химического потенциала неоднородного вещества в гравитационном поле вблизи критической точки // Украинский физический журнал. – 2002. – Т. 47, № 10. – С. 942.
16. Palmer H.B. // The Journal of Chemical Physics. – 1954. – Vol. 22, № 4. – P. 625.
17. Lorenzen H.L. // Acta Chemica Scandinavica. – 1953. – Vol. 7, № 10. – P. 1335.

Альо́хін О. Д.

Вплив дифузії та в'язкості на польову асиметрію гравітаційного ефекту у критичному флюїді

АНОТАЦІЯ

У роботі за даними методів світлорозсіяння, рефрактометричного, проходження повільних нейтронів представлений короткий огляд результатів досліджень гравітаційного ефекту в неоднорідному речовині в критичному стані - критичного флюїду. На основі цих даних проаналізовано польову-висотну асиметрію різних властивостей неоднорідної речовини: параметра порядку $\Delta\rho(z)$, інтенсивності розсіяного світла $I(z)$, градієнта густини $d\rho(z)/dz$ речовини. Показано, що польова-висотна асиметрія інтенсивності розсіяного світла $I(z) \sim d\rho/d\mu(h)$ та градієнта густини $d\rho(z)/dz \sim d\rho/dh(h)$ речовини є діаметрально протилежними. Різна висотна асиметрія цих величин $d\rho(z)/dz \sim d\rho/dh(h)$ та $I(z) \sim d\rho/d\mu(h)$ пояснюється в роботі висотною асиметрією похідної хімічного потенціалу $d\mu/dh$, а отже - висотною асиметрією хімічного потенціалу $(\Delta\mu(h)) \gg h$ у зовнішньому полі h .

До теперішнього часу фізичний механізм висотної асиметрії гравітаційного ефекту не був досліджений. У зв'язку з цим, в даній роботі механізм утворення висотної асиметрії внутрішнього критичного поля $\Delta\mu(h)$ пропонується пов'язати із кінетичними характеристиками неоднорідного критичного флюїду: коефіцієнтами дифузії $D(h)$ й в'язкості $\eta(h)$, при переході системи з однорідного стану в неоднорідний під дією внутрішнього асиметричного поля $|\Delta U(z)| = |\Delta\mu(z)| \gg |h = \rho_k g z / P_k|$. Для цього у роботі розглянуто комірку високого тиску висотою L , з критичною густиною її заповнення речовиною. Показано, що при критичному заповненні системи речовиною $\bar{\rho} = \rho_k$ при критичній температурі речовини T_c рівень $z = 0$ з критичною густиною речовини реалізується вище середини зразка з неоднорідним речовиною.

На основі літературних даних P-V-T-вимірювань та даних гравітаційного ефекту в бензолі й етані знайдено величину висотної зміни внутрішнього критичного поля та показано, що величина критичного внутрішнього неоднорідного поля у неоднорідному критичному флюїді значно перевищує польову змінну гравітаційного поля Землі $|\Delta U(h, T_k)| = |\Delta\mu(h, T_k)| \gg |h|$. Показано також, що величина цього поля за кубічним законом залежить від критичної температури речовини: $|\Delta\mu(z, T_{k1})| / |\Delta\mu(z, T_{k2})| \approx (T_{k1} / T_{k2})^3$.

Alekhin A.D.

Influence of diffusion and viscosity on the field asymmetry of the effect of gravity in the critical fluid

SUMMARY

A brief review of the results of studies of the effect of gravity in inhomogeneous substance near a critical state of a critical fluid (CF) has been presented in paper, based on the data of light scattering, refractometry, and slow neutron transmission methods.

Based on these data, the field-altitude asymmetry of various properties of an inhomogeneous substance has been analyzed, namely order parameter $\Delta\rho(z)$, scattered light intensity $I(z)$, density gradient $d\rho(z)/dz$ of the substance. It had been shown that the field-altitude asymmetries of the scattered light intensity $I(z) \sim d\rho/d\mu(h)$ and the density gradient $d\rho(z)/dz \sim d\rho/dh(h)$

of the substance are diametrically opposite. The different altitudinal asymmetry of these quantities $d\rho/dh(h)$ and $d\rho/d\mu(h)$ is explained in paper by the altitude asymmetry of the derivative of the chemical potential $d\mu/dh$, and hence with the altitude asymmetry of the chemical potential $\Delta\mu(h) \gg h$ in the external field h .

To the present time, the physical mechanism of the altitude asymmetry of the gravity effect has not been studied. In this regard the mechanism of the formation of the vertical asymmetry of the internal critical field $\Delta\mu(h)$ has proposed in paper to be associated with the kinetic characteristics of the inhomogeneous critical fluid: the diffusion coefficients $D(h)$ and viscosity coefficients $\eta(h)$, when the system passes from a homogeneous state to an inhomogeneous one under the action of an internal asymmetric fields $|\Delta U(z)| = |\Delta\mu(z)| \gg |h = \rho_c g z / P_c|$. For this purpose, a high-pressure cell with a height L , with a critical filling density of the substance is considered in paper.

It has been shown that when the system is under critical density filling by substance $\bar{\rho} = \rho_c$ the critical level of substance $z = 0$ with the critical density ρ_c at the critical temperature T_c is realized above the middle of the sample with an inhomogeneous substance.

Based on the literature data of P-V-T-measurements and the gravity effect in benzene and ethane, the values of the altitudinal change in the internal critical field have been found.

It has been shown that the value of the critical internal inhomogeneous field in the inhomogeneous critical fluid significantly exceeds the variable of the Earth's gravity $|\Delta U(h, T_c)| = |\Delta\mu(h, T_c)| \gg |h|$. It has been also shown that the magnitude of this field according to the cubic law depends on the critical temperature T_c of the substance: $|\Delta\mu(z, T_{c1})| / |\Delta\mu(z, T_{c2})| \approx (T_{c1} / T_{c2})^3$.

УДК 678.01:534+678.046.2

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

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

Вплив модифікації на фізико-механічні та релаксаційні властивості системи полімер – нанодисперсний графіт

В роботі проведено аналіз фізико-механічних та релаксаційних властивостей системи поліхлортрифторетилен (ПХТФЕ) - модифікований нанодисперсний графіт (ТРГ). Показано, що модифікація поверхні провідних карбонових нанопластинок ультрадисперсним діелектричним діоксидом кремнію (SiO_2) (30%) призводить до нетривіального ефекту – зростання електропровідності композиту ПХТФЕ – 2.5% ТРГ/30% SiO_2 більш ніж на два порядки величини у порівнянні з композитом ПХТФЕ – ТРГ, що містить немодифіковані карбонові нанопластинки.

Проведена шляхом обробки поверхні частинок активним розчином хлорсилану в органічному розчиннику функціоналізація карбонових нанопластинок у випадку гідролізації поверхні наповнювача призводить до підвищення порогу перколяції системи. Показано, що спосіб гідролізації поверхні наповнювача може бути високоефективним завдяки направленій зміні деяких, зокрема екрануючих, властивостей полімерних композитів на основі нанокarbonу.

Ключові слова: полімер, поліхлортрифторетилен, терморозширений графіт, модифікація поверхні, модуль пружності, поглинання.

Постановка задачі. Результати попередніх досліджень [1] показують, що для системи поліхлортрифторетилен (ПХТФЕ) – нанодисперсний графіт (ТРГ) характерним є відносно низький поріг перколяції (≈ 0.95 мас. %). Дослідження фізико-механічних та релаксаційних властивостей композитів системи ПХТФЕ – ТРГ показали, що при використанні концентрацій, що значно перевищують поріг перколяції, відбувається коагуляція частинок наповнювача та розрихлення матриці, що негативно впливає на комплекс їх фізико-механічних та експлуатаційних властивостей.

В результаті проведених попередніх досліджень встановлено, що ефективним методом підвищення фізико-хімічних властивостей композитів нанодисперсний графіт - полімер на основі поліхлортрифторетилену наповненого нанодисперсним графітом є спосіб хімічного модифікування карбонових нанопластинок нанодисперсним кремнеземом (SiO_2). Модифікація нанодисперсного графіту наночастинками SiO_2 підвищує рівень міжмолекулярної взаємодії зі збереженням принципової різниці впливу нанонаповнювачів від впливу мікронаповнювачів на полімерну матрицю.

Як відомо, поріг перколяції, у випадку використання мікронаповнювачів складає ~ 18 об. %, тоді як поріг перколяції у випадку нанонаповнювачів у різних варіаціях знижується до $0.5 \div 1$ %. Це, певним чином, змінює властивості полімерної матриці при внесенні в неї модифікованого нанокarbonу, отримано-

го шляхом ультразвукової диспергації та наступної модифікації з використанням SiO_2 .

Для оцінки форми та топології розміщення частинок SiO_2 на поверхні графіту доцільно використати метод електронної мікроскопії. Крім того перспективним може виявитись спосіб функціоналізації (гідролізації) карбонових нанопластинок обробкою поверхні частинок графіту активним розчином хлорсилану в органічному розчиннику.

Як відомо [2-4], релаксацийний характер фізико-механічних властивостей полімерних матеріалів та композитів на їх основі проявляється в труднощі досягнення рівноважного значення високоеластичної деформації, повільному збільшенні деформації при постійному навантаженні (повзучість), зменшенні механічного напруження з часом у деформованому зразку (релаксація напруженості), відмінності у механічній напруженості при одній і тій же величині деформації під час навантаження і під час розвантаження (механічний гістерезис та пов'язані з ним теплові втрати), відставанні деформації від навантаження при періодичному деформуванні і, як наслідок цього, існуванні тангенса кута механічних втрат. Таким чином, для аналізу релаксацийної поведінки є доцільним проводити дослідження фізико-механічних характеристик ПКМ.

Метою даної роботи було з'ясування впливу модифікації нанорозмірного наповнювача, отриманого шляхом ультразвукової диспергації терморозширеного графіту, на фізико-механічні властивості полімерного композиційного матеріалу на основі поліхлортрифторетилену.

Експериментальна частина. Для одержання нанодисперсного терморозширеного графіту було проведено диспергування ТРГ в спиртовому акустичному середовищі. Терморозширений графіт ($m = 1.0$ г) заливали етиловим спиртом (150 мл) і обробляли ультразвуком за допомогою ультразвукового диспергатора УЗДН-А протягом $(5 + 5)$ хв. на частоті 22 кГц з перервою для охолодження суміші до кімнатної температури. Вміст посудини об'ємом 300 мл (скло, конічна форма, шийка діаметром $\sim 3 \div 4$ см) центрифугували за швидкості 500 об/хв. Після охолодження суміш виливали в закриту посудину.

Диспергований ТРГ висушували за температури $T \sim 363$ К до повного видалення спирту і вміщували в герметично закриту посудину. Результати електронної мікроскопії (рис. 1. а) свідчать, що дисперговані частинки ТРГ мають форму пластин ($d \sim 5 - 10$) нм змінної товщини, ефективний розмір яких не перевищує 25 – 40 нм.

Для проведення хімічної модифікації нанодисперсного графіту до отриманої суміші ТРГ та етилового спирту додавали 20% колоїдний розчин гідрозолу (кремнієва кислота, ТУ-02-5-509) з подальшою ультразвуковою обробкою на частоті 22 кГц протягом 1,5 хв. Потім, суміш нагрівали до 363 К і, періодично перемішуючи, висушували до повного видалення спирту. В результаті отримували порошкоподібні композити, що містять 0,7 г нанодисперсного ТРГ та 0,3 г діоксиду кремнію (ТРГ/30% SiO_2) відповідно. Отримані порошкоподібні композити поміщали в герметично закриті посудини для проведення досліджень методами електронної мікро- і рентгенівської фотоелектронної спектроскопії.

Модифікація поверхні провідних карбонових нанопластинок діелектричними нанодисперсними частинками SiO_2 призводить до зростання електропровідності композиту ПХТФЕ + 2.5%ТРГ/30% SiO_2 , що містить 2.5% модифікованого нанодисперсного графіту (ТРГ/30% SiO_2), більш ніж на два порядки величини у порівнянні з відомим композитом, що містить немодифіковані карбонові нанопластинки [2].

Для одержання полімерного композиційного матеріалу (ПКМ) з різним вмістом компонентів після диспергування у суміш модифікованих карбонових нанопластинок та етилового спирту додавали порошкоподібний поліхлортрифторетилен. Суміш, періодично перемішуючи, нагрівали ($T < 363 \text{ K}$) до повного видалення спирту після чого готували зразки ПКМ для дослідження методом термічного пресування.

На основі теоретичних розрахунків для переробки ПКМ у виробі обрано наступний температурний режим: швидкість нагрівання – 3 К/хв; температура пресування $T = 523 \text{ K}$; витримка розплаву при температурі пресування і тиску $p = 30 \text{ МПа}$ – 20 хв.; охолодження – під тиском зі швидкістю 2 К/хв.

Результати та їх обговорення. Електронні мікрофотографії отриманого шляхом ультразвукової диспергації терморозширеного графіту з наступною хімічною модифікацією наночастинками SiO_2 наведені на рис. 1.

У зв'язку з особливостями кристалічної решітки графіту, диспергація ТРГ, приводить до утворення певної “пелюсткової” системи частинок, розміри пелюстки вздовж якої складають порядку $1 \div 5 \text{ мкм}$, а в поперек – $4 \div 5 \text{ нм}$. Частинки SiO_2 мають розміри порядку $10 \div 20 \text{ нм}$. Саме з цим пов'язана особливість впливу такого комбінованого наповнювача на полімерну матрицю та відповідну зміну фізико-механічних властивостей полімерного композиту від вмісту наповнювача.

З урахуванням близькості густини ТРГ і ПХТФЕ густина отриманого композиційного матеріалу залишається практично сталою при різному вмісті наповнювача (табл. 1., рис. 2. а). При досягненні концентрації 0,95 мас. % у композитах спостерігається певна тенденція до зменшення густини, що може свідчи-

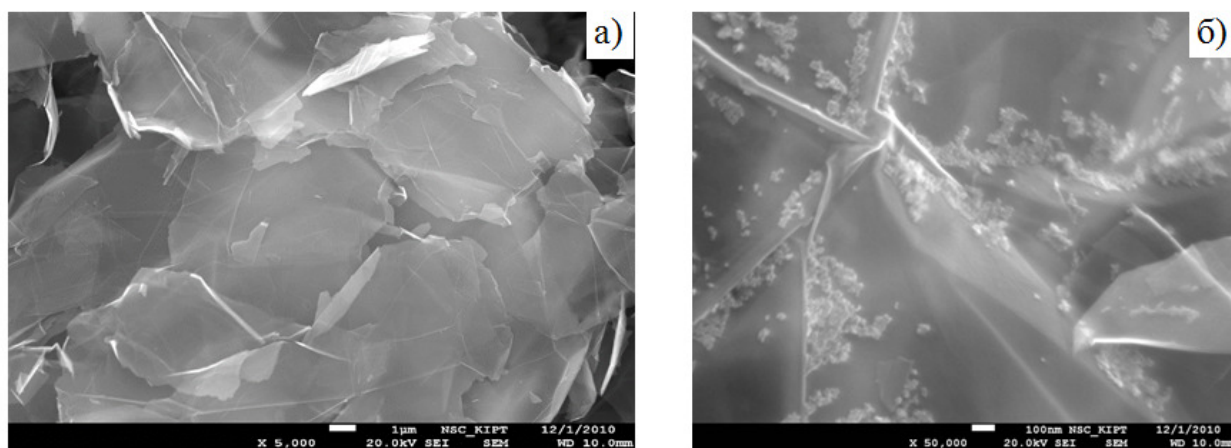


Рис. 1. Електронно-мікроскопічне зображення немодифікованого ТРГ (карбонових нанопластинок) (а) та ТРГ модифікованого частинками SiO_2 (б)

Таблиця 1. Густина композитів (ρ , кг/м³), модуль пружності ($E' \cdot 10^{-9}$, Па), модуль втрат ($E'' \cdot 10^{-8}$, Па) та тангенс кута механічних втрат ($\operatorname{tg} \delta \cdot 10^2$) композитів на основі поліхлортрифторетилену від вмісту модифікованого нанодисперсного графіту

ф, %	ρ , кг/м ³	$E' \cdot 10^{-9}$, Па			$E'' \cdot 10^{-8}$, Па			$\operatorname{tg} \delta \cdot 10^2$		
		5 (МГц)	7.5 (МГц)	10 (МГц)	5 (МГц)	7.5 (МГц)	10 (МГц)	5 (МГц)	7.5 (МГц)	10 (МГц)
0	2142	7.35	6.80	6.73	4.33	2.65	1.95	5.9	3.9	2.9
0.955	2130	7.64	7.22	7.33	3.44	3.03	2.41	4.5	4.2	3.3
1.258	2110	6.79	6.75	6.70	3.34	2.36	1.80	5.0	3.5	2.7
1.5	2099	8.55	7.97	8.44	5.64	3.43	2.95	6.6	4.3	3.5
2	2101	8.88	8.67	8.63	8.60	5.02	3.79	9.7	5.8	4.4
2.528	2114	8.91	8.75	8.82	10.81	6.20	5.03	11.8	7.0	5.3

ти про деяке розрихлення системи після досягнення порогу перколяції. Такий результат в загальному корелює з тенденцію мікронаповнених систем, в яких перевищення порогу перколяції приводить до розрихлення системи у зв'язку з нездатністю об'єму матриці до змочування об'єму наповнювача. Але повної аналогії у даному випадку не прослідковується, враховуючи відносно малу концентрацію наповнювача у випадку нанокомпозитів. Таким чином, залежність густини нанокомпозиту від вмісту диспергованого та модифікованого SiO₂ ТРГ не дозволяє детально судити про зміни в системі при зміні концентрації модифікованого нанонаповнювача.

З метою забезпечення аналізу зміни фізико-механічних властивостей композитів були проведені ультразвукові дослідження суміщеним ультразвуковим методом [3]. Проведені дослідження дозволили визначити дійсну складову модуля пружності E' , уявну складову модуля пружності, або модуль втрат E'' , тангенс кута механічних втрат $\operatorname{tg} \delta$, коефіцієнт поглинання α та “стрибок” поглинання ультразвуку при зміні частоти $\Delta\alpha$.

Результати вимірювань вказаних величин подані в табл. 1, 2 та на рис. 2-4.

Аналіз залежностей дійсної складової модуля пружності E' від концентр(б)ії наповнювача (модифікований діоксидом кремнію нанодисперсний графіт) (табл. 1., рис. 2. б) демонструє чутливість фізико-механічних характеристик (E') до зміни стану системи в інтервалі досягнення та розвитку перколяції (0,95 ÷ 1,25 %). Невелике зростання E' при концентраціях нижчих порогу перколяції (0 ÷ 0,95 %) змінюється достатньо інтенсивним зменшенням відповідних значень дійсної складової модуля пружності в інтервалі розвитку перколяції (0,95 ÷ 1,25 %). Це пояснюється тим, що при відносно малих концентраціях наповнювача 0 ÷ 0,95 % він, являючись центром кристалізації ініціює зростання відносно великих за розміром кристалітів, що призводить до зростання значень дійсної складової модуля пружності системи. При досягненні концентрацій в околі інтервалу перколяції, відстань між частинками наповнювача зменшується і ріст кристалітів на окремих центрах

стає конкуруючим, що призводить до зменшення дійсної складової модуля пружності E' . Подальше зростання значень E' при перевищенні порогу перколяції ($1.25 \div 2$ %) може бути пояснене зв'язком макромолекулярних ланцюгів декількома частинками нанонаповнювача між собою. Це може призводити до утруднення кристалізації матриці, а також до збільшення її пружних властивостей.

Такі припущення підтверджуються зменшенням значення модуля втрат E'' (табл. 1, рис. 3. а) та зменшенням коефіцієнта поглинання α (табл. 2, рис. 4. а) в інтервалі розвитку перколяції ($0.95 \div 1.25$ %).

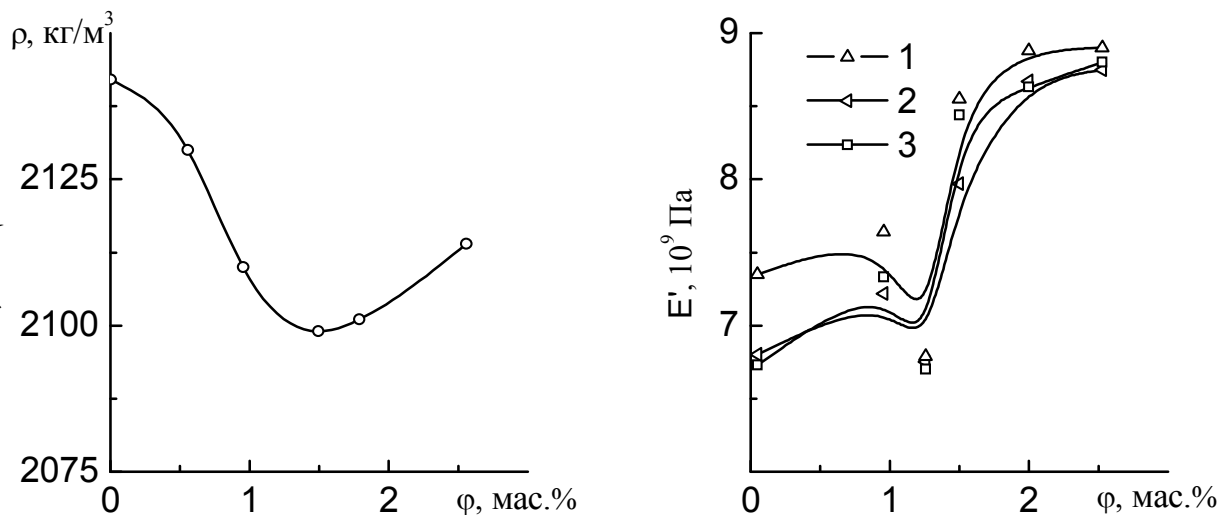


Рис. 2. Концентраційні залежності густини (а) та модуля пружності (E') (б) композитів системи ПХТФЕ - ТРГ/30%SiO₂ на частотах: 1) 5 МГц, 2) 7.5 МГц, 3) 10 МГц, відповідно

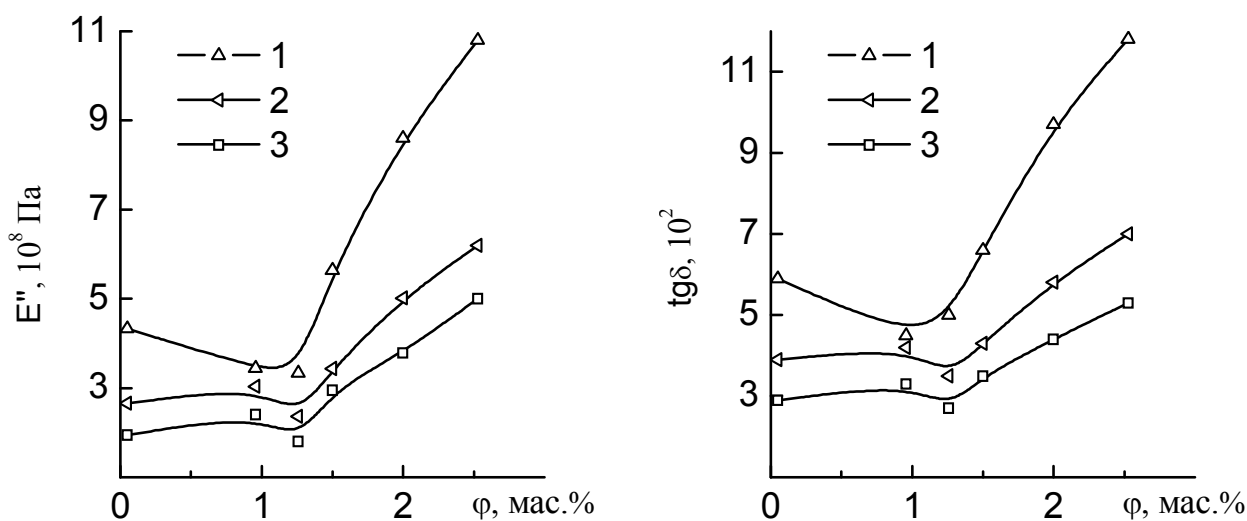


Рис. 3. Концентраційні залежності модуля втрат (E'') (а) та тангенса кута механічних втрат ($\text{tg}\delta$) (б) композитів системи ПХТФЕ - ТРГ/30%SiO₂ на частотах 1) 5 МГц, 2) 7.5 МГц, 3) 10 МГц, відповідно

Таблиця 2. Коефіцієнт поглинання ультразвуку (α , дБ/см) та “стрибок” коефіцієнта поглинання ультразвуку ($\Delta\alpha$, дБ/см) при зміні частот від 5 МГц до 7.5 МГц, від 7.5 МГц до 10 МГц і від 5 МГц до 10 МГц композитів на основі поліхлортрифторетилену від вмісту модифікованого нанодисперсного графіту

φ , %	α , дБ/см			$\Delta\alpha$, дБ/см		
	5 (МГц)	7.5 (МГц)	10 (МГц)	7.5-5 (МГц)	10-7.5 (МГц)	10-5 (МГц)
0	21.80	22.34	22.12	0.54	-0.22	0.32
0.955	19.80	22.15	23.40	2.35	1.25	3.60
1.258	17.80	22.00	24.55	4.20	2.55	6.75
1.5	9.86	19.10	19.10	9.24	0.00	9.24
2	19.89	20.84	23.49	0.95	2.65	3.60
2.528	21.46	20.70	24.84	-0.76	4.14	3.38

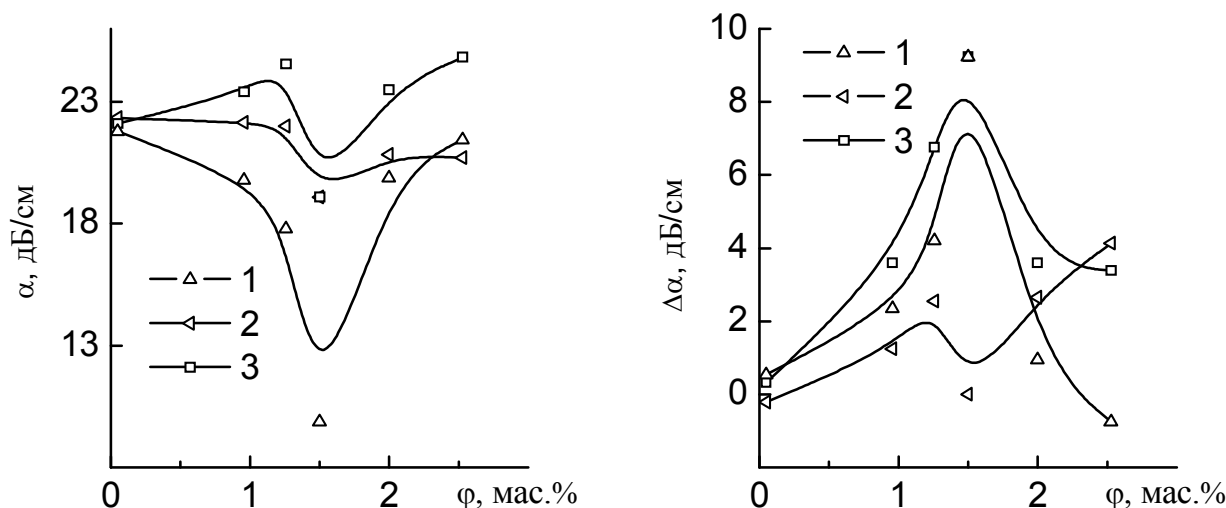


Рис. 4. Концентраційні залежності коефіцієнта поглинання ультразвуку (α , дБ/см) композитів системи ПХТФЕ - ТРГ/30%SiO₂ на частотах 1 - 5 МГц, 2 – 7.5 МГц та 3 - 10 МГц відповідно (а) та “стрибка” коефіцієнта поглинання ультразвуку ($\Delta\alpha$, дБ/см) композитів системи ПХТФЕ - ТРГ/30%SiO₂ при зміні частот 1 - від 5 МГц до 7.5 МГц, 2 - від 7.5 МГц до 10 МГц та 3 - від 5 МГц до 10 МГц, відповідно (б)

Випереджаюче зменшення модуля втрат, порівняно із зменшенням модуля пружності приводить до зменшення тангенса кута механічних втрат в інтервалі розвитку перколяції системи (табл. 1, рис. 3. б). При перевищенні порогу перколяції до значень $\varphi > 1.5$ % спостерігається припинення росту значень дійсної складової модуля пружності E' та випереджаюче зростання модуля втрат E'' , що в свою чергу призводить до зростання тангенса кута механічних втрат. Такий хід відповідних залежностей може бути пояснений тим, що при збільшенні концентрації нанонаповнювача окрім взаємодії нанонаповнювач-полімер стає

імовірною взаємодія наповнювач-наповнювач, тобто певна коагуляція наповнювача в полімерній матриці. Це підтверджується зменшенням густини системи після перевищення порогу перколяції (табл. 1, рис. 2. а).

Підтвердженням даної гіпотези є хід кривих (табл. 2, рис. 4. б) “стрибка” поглинання від зміни частоти, які дають інформацію про зміну розміру неоднорідності структури системи.

Показовим є хід кривої $\Delta\alpha$ для зміни частоти $10 \div 7.5$ МГц. Інверсія ходу кривої $\Delta\alpha$ при переході частоти $10 \div 7.5$ МГц свідчить про досягнення переходу від дифузного розсіювання до релеївського на межі стохастичного. Це може відбуватися у випадку досягнення стохастичного режиму розсіювання, коли розмір неоднорідності близький до довжини хвилі ультразвукового випромінювання. Наближена оцінка такого розміру дає значення порядку 50 мкм. При цьому значення розміру неоднорідності до порогу перколяції та після його перевищення більші ніж вказані. Це може пояснюватись тим, що до порогу перколяції неоднорідністю є відносно великі за розміром кристаліти, а після його перевищення – коагулянти наповнювача.

Висновки. Таким чином встановлено що модифікація диспергованого терморозширеного графіту сприяє збільшенню міжмолекулярної взаємодії наповнювач-матриця. В залежності від концентрації наповнювача структура матриці та системи в цілому демонструє динамічні перетворення за розміром неоднорідності структури.

Ультразвукові дослідження композитів показали, що найменший розмір неоднорідності структури досягається в інтервалі концентрацій розвитку перколяції, а зміна розміру неоднорідності структури системи пов'язана з переходом від неоднорідності, як розміру кристалітів, ріст яких активований нанонаповнювачем при низьких концентраціях, через поріг перколяції, до неоднорідностей, пов'язаних з коагуляцією наночастинок при концентраціях, що перевищують поріг перколяції.

Отже, у випадку нанонаповнювачів, недоцільно використовувати концентрації, що значно перевищують поріг перколяції, оскільки це приводить до коагуляції частинок наповнювача та відносного розрихлення матриці.

Література:

1. Січкара Т.Г., Рокицький М.О., Янчевський Л.К., Рокицька Г.В., Урсул К.В., Шут М.І. Фізико-механічні та релаксаційні властивості системи ПХТФЕ – нанодисперсний графіт // Фізика аеродисперсних систем. – 2020. – № 58. – С. 15-25.
2. Шут М.І., Левандовський В.В., Січкара Т.Г., Кордубан О.М., Міщенко В.М., Мазуренко Р.В., Тульженкова О.С. Електрофізичні властивості композитів на основі поліхлортрифторетилену наповненого диспергованими ТРГ і ТРГ/SiO₂. Матеріали міжнародної науково-практичної конференції “Структурна релаксація у твердих тілах” (26 – 28 травня 2015 р., м. Вінниця). – 2015. – С. 126-127.

3. Шут М.І., Левандовський В.В., Січкарь Т.Г., Янчевський Л.К. Загальна фізика. Спеціальний фізичний практикум К.: НПУ імені М.П. Драгоманова, 017. – 190 с.

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

Влияние модификации на физико-механические и релаксационные свойства системы полимер - нанодисперсный графит

АННОТАЦИЯ

В работе проведен анализ физико-механических и релаксационных свойств системы полихлортрифторэтилен (ПХТФЕ) - модифицированный нанодисперсный графит (ТРГ). Показано, что модификация поверхности проводящих карбоновых нанопластинок ультрадисперсным диэлектрическим диоксидом кремния (SiO_2) (30%) приводит к нетривиальному эффекту - росту электропроводности композита ПХТФЕ - 2,5% ТРГ/30% SiO_2 более чем на два порядка величины по сравнению с композитом ПХТФЕ - ТРГ, содержащим немодифицированные карбоновые нанопластины.

Путем обработки поверхности частиц активным раствором хлорсилана в органическом растворителе проведена функционализация карбоновых нанопластинок в случае гидрофобизации поверхности наполнителя приводит к повышению порога перколяции системы. Показано, что способ гидролиза поверхности наполнителя может быть высокоэффективным благодаря направленного изменения некоторых, в частности экранирующих, свойств полимерных композитов на основе нанокربона.

Ключевые слова: полимер, полихлортрифторэтилен, терморасширенный графит, модификация поверхности, модуль упругости, поглощение.

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

Effect of modification on the physical, mechanical and relaxation properties of the polymer - nanodispersed graphite system

SUMMARY

The paper analyzes the physical, mechanical and relaxation properties of the polychlorotrifluoroethylene (PCTFE) - modified nanodispersed graphite (TEG) system. It has been shown that the modification of the surface of conducting carbon nanoplates with ultradispersed dielectric silicon dioxide (SiO_2) (30%) leads to a nontrivial effect - an increase in the electrical conductivity of the PCTFE - 2.5% TEG/30% SiO_2 composite by more than two orders of magnitude in comparison with the PCTFE - TEG composites, containing unmodified carbon nanoplates.

The functionalization of carbon nanoplates was carried out by treating the particle surface with an active solution of chlorosilane in an organic solvent, that in case of hydrophobization of the filler surface, leads to an increase in the system percolation threshold. It is shown that the method of hydrolyzation of the filler surface can be highly effective due to a directed

change in some, in particular, shielding, properties of polymer composites based on nanocarbon.

It is established that the modification of the nanofiller (dispersed thermoexpanded graphite) increases the intermolecular interaction of the filler-matrix. Depending on the concentration of the filler, the structure of the matrix and the system as a whole demonstrates dynamic transformations in the size of the heterogeneity of the structure.

Ultrasonic studies of composites have shown that the smallest size of structure inhomogeneity is achieved in the range of concentrations of percolation development, and the change in the size of system structure inhomogeneity is associated with the transition from inhomogeneity as the size of crystallites activated by nanofiller at low concentrations associated with coagulation of nanoparticles at concentrations exceeding the percolation threshold.

Thus, in the case of nanofillers, it is impractical to use concentrations that significantly exceed the percolation threshold, as this leads to coagulation of the filler particles and the relative loosening of the matrix.

Key words: *polymer, polychlorotrifluoroethylene, thermally expanded graphite, surface modification, elastic modulus, absorption.*

УДК 532.536.

Алехин А.Д.¹, Билоус О.И.², Рудников Е.Г.¹

¹ Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко Просп. Глушкова 4, физический факультет, 03022, Киев, Украина. E-mail: alekhin@univ.kiev.ua

² Аэрокосмический институт НАУ, пр. Космонавта Комарова, 1, Киев, Украина, 02058, E-mail: o_bilous@ua.fm

Роль критического фактора сжимаемости в уравнении состояния критического флюида

На основе литературных данных PVT-измерений, амплитуды уравнений критической изотермы $D_0(Z_k)$, критической изохоры $\Gamma_0(Z_k)$, границы раздела фаз $B_0(Z_k)$ выражены через критический фактор сжимаемости вещества $Z_k = P_k V_k / RT_k$. Установлена связь этих амплитуд с амплитудами a и k линейной модели системы параметрических масштабных уравнений состояния вещества вблизи критической точки. Полученные соотношения $a(Z_k)$, $k(Z_k)$ позволяют на основании линейной модели системы параметрических уравнений состояния вещества рассчитать термические характеристики ряда молекулярных жидкостей вблизи критической точки.

Ключевые слова: критическая точка, параметрические масштабные уравнения состояния, фактор сжимаемости, критические показатели, предельные критические направления.

В настоящее время не ослабевает интерес к определению параметров уравнения состояния вещества в близкой окрестности критической точки (КТ). Такими параметрами являются величины амплитуд Γ_0 , D_0 , B_0 и критические показатели уравнений состояния вещества [1, 2] вдоль предельных критических термодинамических направлений: критической изохоры $(\Delta\mu = (\mu - \mu_k) / \mu_k \ll [t = (T - T_k) / T_k]^{\beta\delta})$.

$$\Delta\rho = \frac{\rho - \rho_k}{\rho_k} = \Gamma_0 \Delta\mu \cdot t^{-\gamma}; \quad (1)$$

критической изотермы ($t \rightarrow 0$)

$$\Delta\rho = D_0 \Delta\mu^{\frac{1}{\delta}}; \quad (2)$$

границы раздела фаз ($t < 0$)

$$\Delta\rho = B_0 |t|^{\beta}. \quad (3)$$

Здесь ρ_k , T_k , μ_k – критические значения плотности, температуры, химического потенциала; γ , β , δ – критические показатели флуктуационной теории фазовых переходов ФТФП [1].

Уравнение состояния вещества в общем виде, которое описывает все близкое окружение КТ, представляется в параметрической форме [3, 4]

$$h = \Delta\mu = ar^{\beta\delta} \theta(1 - \theta^2); \quad t = r(1 - b^2 \theta^2); \quad \phi = \Delta\rho = kr^{\beta} \theta; \quad (4)$$

$$\frac{d\phi}{dh} = \frac{d\rho}{d\mu} = \frac{k}{a} r^{-\gamma} [1 + (2\gamma b^2 - 3)\theta^2]^{-1}.$$

Здесь $b^2 = (\gamma - 2\beta) / \gamma(1 - 2\beta) = (\delta - 3) / (\delta - 1)(1 - 2\beta)$ – универсальная постоянная, связанная с критическими показателями ФТФП [1].

В уравнениях (1)-(4) амплитуды Γ_0 , D_0 , B_0 , a и k зависят от индивидуальных характеристик исследуемых веществ. Согласно ФТФП [1, 2], параметрами уравнения состояния (1)-(4) являются также и величины критических показателей: γ , β , δ и др.

С точки зрения авторов, необходимость в более точном определении величин параметров Γ_0 , D_0 , B_0 , a и k связана с перспективами практического использования уникальных свойств вещества в критическом состоянии – критического флюида (КФ) в новейших современных технологиях [5-7]. Спектр этих технологий весьма широк: от разнообразных критических экстракций и качественно-го улучшения технологии добычи и переработки нефти до получения новых альтернативных видов топлива и очищения окружающей среды от химического, бактериологического, радиоактивного заражения, получение наночастиц с наперед заданными свойствами, smart materials, при расчетах параметров турбин, в холодильной технике, разработке ракетных топлив и многое другое.

Как правило, прикладное использование особенностей реального сверхкритического и докритического флюида относится к области за пределами флуктуационной области. С точки зрения авторов, главным образом, вследствие трудности попадания внутрь флуктуационной области на практике и отсутствием мотивации для этого. В то же время, экстремальные свойства вещества внутри флуктуационной критической области гораздо более выражены. Согласно ФТФП [1, 2] и экспериментальным данным [8], при подходе к КТ многие свойства системы характеризуются сингулярным поведением: сжимаемость, теплоемкость, теплопроводность, радиус корреляции [1, 2, 8] аномально возрастают. В связи с этим можно предположить, что в будущем эти уникальные свойства КФ в близкой критической окрестности КТ [9] в будущем найдут своё практическое применение.

Актуальным остается интерес к более точному определению величин амплитуд уравнений состояний вещества (1)-(4) и критических показателей ФТФП [1]. В рамках этого направления исследований в работах [11-13] был предложен качественно новый феноменологический метод расчета величин критических показателей ФТФП [1, 2]. На основе введения малых параметров в уравнения ФТФП были предложены два новых уравнения, связывающие между собой критические показатели ν и ξ температурной и полевой зависимости радиуса корреляции ($R_c \sim t^{-\nu}$, $R_c \sim \Delta\mu^{-\xi}$)

$$\nu^2 = \xi, \quad \xi - \beta = \frac{1}{15}, \quad (5)$$

На основании этих уравнений найдены величины критических показателей радиусов корреляции $\nu = 0.636 \pm 0.005$ и $\xi = 0.405 \pm 0.005$.

С помощью (5) и шести уравнений ФТФП [1, 2] найдены величины остальных критических показателей: уравнений состояния вещества (1)-(3) – $\delta = 4.63 \pm 0.004$, $\gamma = 1.23 \pm 0.001$, $\beta = 0.338 \pm 0.003$; температурных и полевых

зависимостей теплоемкости $C_v \sim t^{-\alpha_t}$ ($\alpha_t = 0.09 \pm 0.001$) и $C_v \sim \Delta\mu^{-\alpha_\mu}$ ($\alpha_\mu = 0.0058 \pm 0.001$); корреляционной функции $G(r) \sim 1/r^{1+\eta}$ ($\eta = 0.062 \pm 0.006$).

Как видно, величины этих критических показателей близки к их значениям, полученным на основе методов ренормгрупповых преобразований, ε -разложений и др. [1, 2]. В работах [10, 11] показано, что ошибка их расчета составляет величину менее 1%, что значительно меньше ошибок современных экспериментов [8] или теоретических модельных подходов [1, 2].

Проблемы построения уравнения состояния в близкой окрестности критической точки рассмотрены в [11-14]. В научной литературе широко обсуждаются вопросы, связанные с ролью безразмерной неуниверсальной величины - фактора сжимаемости при построении уравнений состояния вещества в широкой области термодинамических параметров [15-17]. Из обзоров последних лет, посвященных прогнозу термодинамических параметров, можно указать [18-20]. Прогноз свойств вещества в узкой флуктуационной окрестности критической точки, как и ранее, остается [18] наиболее проблемным.

Следует отметить, что в фундаментальном отношении, исследования близкой окрестности критических точек остаются актуальными в связи с исследованием особенных свойств скейлинговых уравнений состояния жидкостей, имеющих определенные качественные отличия от уравнений состояния трехмерной модели Изинга [8]. Например, термические уравнения состояния трехмерной модели Изинга пригодны для количественного описания жидкостей во флуктуационной окрестности критической точки [21]. В то же время, одним из существенных отличий в поведении молекулярных жидкостей является качественное отличие в поведении калорических величин, например неизмеряемой величины - энтропии: для симметричной модели Изинга скачок энтропии на кривой сосуществования отсутствует [2], а температурная зависимость этой величины вдоль кривой сосуществования *во флуктуационной области* определяется критическим индексом $(1-\alpha)$. Но для молекулярных жидкостей этот вывод не может даже качественно быть перенесен на уравнение кривой сосуществования [8] и не может определять вид соответствующих масштабных функций калорических величин. Уравнение кривой сосуществования для энтропии можно получить с использованием соотношения Клапейрона-Клаузиуса, для критической изотермы и критической изохоры можно применить идеи алгебры флуктуирующих величин [1].

Отмечая актуальность исследований термических и калорических величин в близкой окрестности критической точки, в данной работе рассмотрено асимптотическое поведение механических величин плотности и сжимаемости вблизи критической точки жидкость-пар молекулярных жидкостей. Поскольку критические значения фактора сжимаемости измерены либо оценены для большого количества веществ [22], такие исследования должны обеспечить возможность первичного прогноза уравнений кривой сосуществования, критической изотермы, критической изохоры и их дальнейших следствий для флуктуационной критической области.

Как правило, разные авторы при определении критических амплитуд используют в своих работах отличающиеся значения критических показателей. С точки зрения авторов, в этих условиях сравнивать между собой критические амплитуды не совсем корректно. Использование одних и тех же фиксированных величин критических показателей [10] ФТФП для жидкостей, которые относятся к классу универсальности 3-мерной модели Изинга [1, 2], позволяет более обоснованно и с меньшей систематической ошибкой рассчитать амплитуды Γ_0, D_0, B_0 асимптотических уравнений состояния вещества (1)-(3).

Ранее в работах [21, 23, 24] это дало возможность определить величину амплитуды B_0 уравнения (3) широкого класса диэлектрических жидкостей и связать их с критическим фактором сжимаемости вещества $Z_k = P_k V_k / RT_k$. Эти данные $B_0(Z_k)$ представлены в таб. 1 и на рис.1. В этих работах показано также, что амплитуда $B_0(Z_k)$ принимает нулевое значение при факторе сжимаемости $Z_k = 0.5$. Исходя из этого результата величина амплитуды $B_0(Z_k)$ была выражена простым линейным соотношением

$$B_0(Z_k^*) = 3.935 Z_k^*, \quad (6)$$

где $Z_k^* = \frac{0.5 - Z_k}{0.5}$ – относительное значение фактора сжимаемости вещества Z_k .

В настоящей работе на основе экспериментальных данных PVT -измерений широкого класса жидкостей [25-33], используя величины критических показателей [10], определены величины амплитуд Γ_0, D_0 уравнений (1) и (2). Их значения представлены в таблице 1.

Необходимо отметить, что ошибки определения величин амплитуд $D_0(Z_k)$, критической изотермы (2) значительно превышают ошибки определения амплитуд $B_0(Z_k)$ уравнения кривой сосуществования жидкость-пар (3).

Это связано с большими сложностями проведения PVT -измерений $\Delta p(\Delta P)$ в близкой окрестности КТ в области параметров $\Delta P = \frac{P - P_k}{P_k} < 10^{-3}$, $\Delta p < 10^{-2}$, $t < 10^{-4} \div 10^{-5}$. Поэтому таких экспериментальных исследований полевых зависимостей $\Delta p(\Delta P)$ вблизи критической температуры вещества значительно меньше, чем температурных исследований уравнения кривой сосуществования

Таблица 1

Вещество	Z_k	$Z_k^* = \frac{0.5 - Z_k}{0.5}$	B_0	D_0	Γ_0	a	k
Метанол	0.224	0.552	2.16	0.89	0.059	27.1	1.57
Вода	0.229	0.542	2.12	0.88	0.059	26.5	1.54
Гептан	0.263	0.474	1.93	0.77	0.058	24.1	1.41
Бензол	0.271	0.458	1.91	0.77	0.057	23.9	1.39
СО ₀	0.274	0.452	1.87	0.77	0.056	23.4	1.36
Этан	0.285	0.430	1.78	0.76	0.054	22.4	1.30
Ксенон	0.288	0.424	1.78	0.64	0.058	22.3	1.30
Аргон	0.291	0.418	1.77	0.64	0.057	22.1	1.28
Кислород	0.292	0.416	1.77	0.64	0.054	22.0	1.28

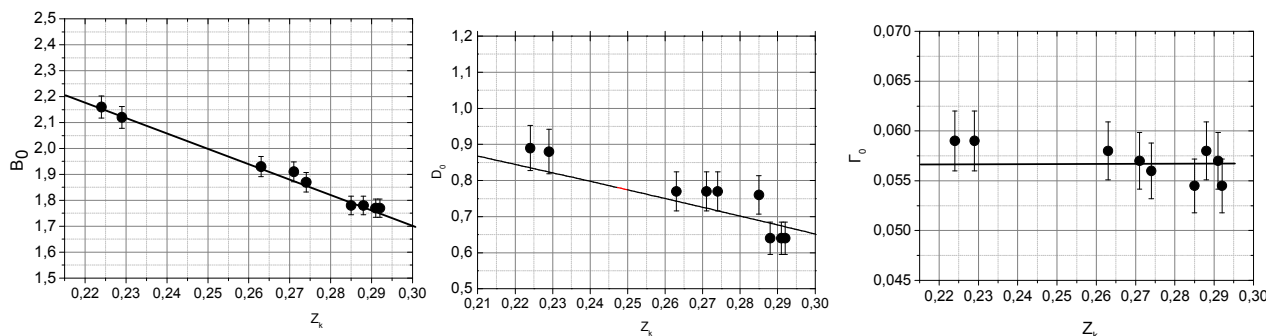


Рис. 1. Зависимость амплитуды B_0 уравнения кривой сосуществования (3) от критического фактора сжимаемости вещества $Z_k = P_k V_k / RT_k$.

Рис. 2. Зависимость амплитуды D_0 уравнения состояния (2) от фактора сжимаемости вещества $Z_k = P_k V_k / RT_k$.

Рис. 3. Зависимость амплитуды Γ_0 уравнения состояния (1) от фактора сжимаемости вещества $Z_k = P_k V_k / RT_k$.

жидкость-газ $\Delta\rho(t)$. Анализ существующих экспериментальных данных PVT -измерений [25-33] в близкой окрестности КТ показывает, что при использовании в этих исследованиях различных значений критических показателей $\delta = 4.2 \div 5$ для различных жидкостей реальная ошибка определения амплитуды $D_0(Z_k)$ составляет величину порядка $(5 \div 10)\%$. Такой же реальной ошибкой характеризуется и величина амплитуды $\Gamma_0(Z_k)$ сжимаемости вещества (1) при использовании различных значений критического показателя ($\gamma = 1.1 \div 1.3$).

Зависимости величин амплитуд $B_0(Z_k)$, $\Gamma_0(Z_k)$, $D_0(Z_k)$ уравнений (1)-(3) от фактора сжимаемости Z_k , показаны на рис. 1-3.

Как видно из рис.2, по аналогии с линейным поведением $B_0(Z_k)$ (рис.1) [21, 23,24], в пределах указанных ошибок зависимость величин $D_0(Z_k)$ также можно признать близкой к линейной. В то же время из рис.3 следует, что в пределах ошибок эксперимента амплитуда сжимаемости $\Gamma_0(Z_k)$ (1) практически не зависит от фактора сжимаемости вещества Z_k . То есть можно считать, что амплитуда Γ_0 практически остается постоянной величиной при всех значениях Z_k .

Определим теперь связь амплитуд $B_0(Z_k)$, $D_0(Z_k)$, $\Gamma_0(Z_k)$ уравнений (1)-(3) с амплитудами a и k параметрического уравнения состояния вещества (4). С этой целью для всех анализируемых веществ использованы в (4) значения критических показателей $\gamma = 1.23 \pm 0.005$; $\beta = 0.338 \pm 0.003$; $\delta = 4.63 \pm 0.01$ [10] и величина параметра $b^2 = 1.39 \pm 0.01$ (4). При этом использованы также величины параметра θ уравнения (4) вдоль направлений: критической изоохоры – $\theta = 0$; критической изотермы – $\theta = b^{-1}$; границы раздела фаз – $|\theta| = 1$. Тогда, исходя из вида соотношений (1) - (4), будет найдена взаимосвязь амплитуд уравнений (1)-(3) с амплитудами a и k уравнения (4) параметрического скейлинга [3, 4]. Полученные результаты показаны на рис.4, 5 и в таблице 1.

На основе (3) и (4) связь амплитуд $k(Z_k)$ и $B_0(Z_k)$ представляется в виде

$$k(Z_k) = (b^2 - 1)^\beta B_0(Z_k) = 0.727 B_0(Z_k) = 2.86 \times Z_k^*, \quad (7)$$

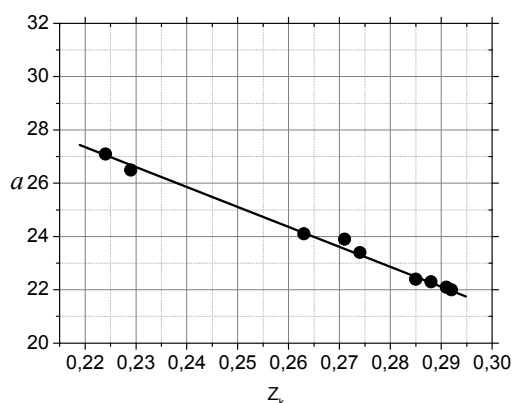


Рис. 4. Зависимость амплитуды a уравнения (4) от критического фактора сжимаемости вещества $Z_k = P_k V_k / (RT_k)$.

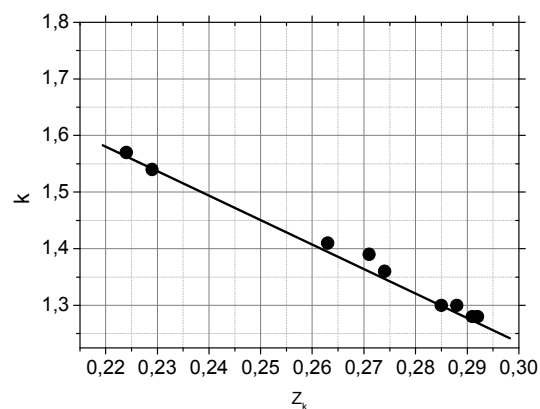


Рис. 5. Зависимость амплитуды k уравнения (4) от фактора сжимаемости вещества $Z_k = P_k V_k / (RT_k)$.

Из (7) следует прямая линейная связь амплитуды $k(Z_k)$ с фактором относительной сжимаемости вещества Z_k^* . Из (7) также следует, что отношение амплитуд $k(Z_k)/B_0(Z_k) = (b^2 - 1)^B = 0.727$ является универсальной постоянной, которая зависит только от величин критических показателей ФТФП [1, 2].

Учитывая практически одинаковые значения амплитуд сжимаемости $\Gamma_0(Z_k)$ для всех анализируемых веществ (табл.1, рис.3), находим величину отношения амплитуд параметрического скейлинга [3, 4]

$$\Gamma_0 = \frac{k(Z_k)}{a(Z_k)_0} = 0.055 \pm 0.005 \approx const. \quad (8)$$

Из соотношений (7) и (8) также следует линейная зависимость амплитуды $a(Z_k)$ от фактора относительной сжимаемости вещества Z_k^* (6),

$$a(Z_k) = 12.5 B_0(Z_k) = 49.2 Z_k^*. \quad (9)$$

На основе (2) и (4) определена также связь амплитуд $D_0(Z_k)$ с амплитудами $a(Z_k)$ и $k(Z_k)$ параметрического уравнения состояния вещества (4):

$$D_0(Z_k) = \left[b^{(\delta-1)} (1 - b^{-2}) \right] \frac{k(Z_k)}{[a(Z_k)]^{\frac{1}{\delta}}}, \quad (10)$$

Подстановкой (7) и (9) в (10) найдена зависимость критической амплитуды $D_0(Z_k)$ от фактора сжимаемости вещества Z_k^* :

$$D_0(Z_k^*) = 0.427 [B_0(Z_k)]^{\frac{\delta-1}{\delta}} = 1.25 (Z_k^*)^{\frac{\delta-1}{\delta}}. \quad (11)$$

Как видно из (11), амплитуда критической изотермы $D_0(Z_k)$ является степенной функцией амплитуды $B_0(Z_k)$ и фактора относительной сжимаемости вещества Z_k^* (6).

Полученная взаимосвязь (6)-(11) амплитуд Γ_0 , D_0 , B_0 , a , k уравнений (1)-(4) полностью согласуется с известным соотношением параметрического скейлинга [3, 4]

$$\frac{\Gamma_0 B_0^{\delta-1}}{D_0^\delta} = \frac{b^{\delta-3}}{(b^2-1)^{\gamma-1}} = 1.63. \quad (12)$$

Таким образом, на основе проведенных исследований впервые найдены численные значения амплитуд $a(Z_k^*)$ и $k(Z_k^*)$ параметрического скейлинга [3, 4], выраженные через фактор сжимаемости вещества $Z_k = P_k V_k / (RT_k)$. Проведенные расчеты позволяют определить такие важные характеристики критического флюида как температурные и полевые зависимости радиуса корреляции

$R_c(\Delta\mu, t) = \left(A^{-1} \frac{d\rho}{d\mu} \right)^{\frac{1}{2-\eta}}$ и флуктуационной части термодинамического потенциала $F_\phi = C_0 \cdot R_c^{-3}(\Delta\mu, t)$, ($C_0 \approx 10^{-22} \text{ см}^3$) [1, 2] во всей флуктуационной области вблизи КТ.

На основе вида флуктуационной части термодинамического потенциала $F_\phi = C_0 \cdot R_c^{-3}(\Delta\mu, t)$, используя найденные величины амплитуд $a(Z_k)$ и $k(Z_k)$,

можно рассчитать термические: $\left(\Delta\rho = \frac{dF_\phi}{d\mu}; \frac{d\rho}{d\mu} = \frac{d^2 F_\phi}{d\mu^2} \right)$ и калорические

$\left(\Delta S = \frac{dF_\phi}{dt}; C_V = \frac{d^2 F_\phi}{dt^2} \right)$ характеристики широкого класса диэлектрических ве-

ществ ($Z_k = 0.2 \div 0.3$) в близкой окрестности КТ ($\Delta P < 10^{-3}$, $\Delta\rho < 10^{-2}$, $t < 10^{-4} \div 10^5$), где проведение прецизионных экспериментов существенно затруднено.

Полученные результаты могут быть использованы при для прогноза свойств жидкостей в асимптотической области при известном факторе сжимаемости [22], а в среднесрочной и долгосрочной перспективе, могут быть использованы при выборе условий практического применения наиболее экстремальных, сингулярных свойств критического, а не только сверх- и до-критического флюида, в промышленных технологиях.

Литература:

1. Паташинский А.З., Покровский В.А. Флуктуационная теория фазовых переходов. – Москва: Наука, 1982
2. Стенли Г. Фазовые переходы и критические явления / Пер. с англ. М.: Мир, 1973. – 419 с.
3. Schofield P. Parametric representation of the equation of state near a critical point // Phys. Rev. Lett. – 1969. – V.22. № 12. – P.606.
4. Schofield P., Lister J.D., Ho J.T. Correlation between critical coefficients and critical exponents // Phys. Rev. Lett. – 1969. – Vol. 23. – P.1098-1103.
5. Сверхкритические флюиды: Теория и практика. – Москва, 2008. – Т.3, № 2. – С.1- 101.
6. Востриков А.А., Федяева О.Н., Фадеева И.И., Сокол М.Я. Образование наночастиц Al_2O_3 при окислении алюминия водой при суб- и сверхкритичес-

- ких параметрах // Сверхкритические флюиды. Теория и практика. – Москва, 2010. – Т.5, № 1. – С. 12-25.
7. Горбатый Ю.Э., Бондаренко Г.В. Сверхкритическое состояние воды // Сверхкритические флюиды: Теория и Практика. – Москва, 2007. – Т.2, № 2. – С.5-19.
 8. Анисимов М.А. Критические явления в жидкостях и жидких кристаллах. – М.: Наука, 1987. – 280 с.
 9. Алехин А.Д. Сверхкритический флюид в поле гравитации Земли // Мониторинг. Наука и технологии. – 2011. – № 1(6). – С. 69-78.
 10. Alekxin A.D. Critical indexes for systems of different space dimensionality // Journal of Molecular Liquids. – 2005. – 120. – P.43-45.
 11. Шиманская Е.Т., Шиманский Ю.И. Критическое состояние чистых веществ. Киев: Изд. Киевского университета, 1961. – 40 с.
 12. Булавін Л.А., Гаврюшенко Д.А., Сисоєв В.М. Критичні явища в неоднорідних системах. – Навчальний посібник. – К.: КНУ 1999. – 89 с.
 13. Иванов Д.Ю. Критическое поведение неидеализированных систем. М. Физматлит. – 2003. – 248 с.
 14. Анисимов М.А., Рабинович В.А., Сычев В.В. Термодинамика критического состояния индивидуальных веществ. Москва. Энергоатомиздат. 1990. – 193 с.
 15. Филиппов Л.П. Подобие свойств веществ. Использование теории термодинамического подобия для описания свойств веществ. – Издательство Московского университета, 1978. – 257 с.
 16. Kostrowicka Wyczalkowska A., Sengers J.V., Anisimov M.A. Critical fluctuations and the equation of state of Van der Waals // Physica A, 2004. – 334. – P. 482-512.
 17. Rogankov Vitaly, Levchenko Valeriy I. Global asymmetry of fluids and local singularity in the diameter of the coexistence curve // Phys. Rev, 2013, E. – Vol. 87, 052141. – P. 1-13
 18. Perry's Chemical Engineers' Handbook, ninth ed. 2019, 5293 P., ISBN: 978-0-07-183409-4
 19. Kleiber Michael Process Engineering, second ed. 2020, 478 P. ISBN 978-3-11-065764-7
 20. Saggion A., Faraldo R., Pierno M. Thermodynamics. Fundamental Principles and Applications. 2019. 444 P. ISBN 978-3-030-26975-3
 21. Алехин А.Д., Дорош А.К., Рудников Е.Г. Критическое состояние вещества в поле гравитации Земли. – Киев: Политехника, 2013, 402 с.
 22. Yaws Carl L. Thermophysical Properties of Chemicals and Hydrocarbons, second ed, 2014. – 991 p.
 23. Алехин А.Д., Остапчук Ю.Л., Рудников Е.Г. Уравнение кривой сосуществования алканов вблизи критической температуры на основе модели ван-дер-Ваальса // Журнал Физической Химии, 2011. – № 4. – С. 613–617.
 24. Alekxin A.D., Abdikarimov B. Zh., Rudnikov E.G., Kovalchuk V.I. Extended equation for the coexistence curve of molecular liquids in the vicinity of a

- critical point // Russian Journal of Physical Chemistry 2017. – A 91. – P. 1401–1407.
25. *Span R., Wagner W.* A New Equation of State for Carbon Dioxide Covering the Fluid Region from the Triple Point Temperature to 1100 K at Pressures up to 800 MPa // J. Phys. Chem. Ref. Data. 1996. – 25, 6. – P. 1509-1596.
 26. *Younglove, B.A.* Thermophysical Properties of Fluids. I. Argon, Ethylene, Parahydrogen, Nitrogen, Nitrogen Trifluoride, and Oxygen. // J. Phys. Chem. Ref. Data, 1982. – Vol. 11, Suppl. 1. – P. 1-11.
 27. *Wagner W., Pruss A.* The IAPWS Formulation 1995 for the Thermodynamic Properties of Ordinary Water Substance for General and Scientific Use // J. Phys. Chem. Ref. Data. 2002. – 31, 2. – P. 387-535.
 28. *Span, R. and Wagner, W.* Equations of State for Technical Applications. II. Results for Nonpolar Fluids // Int. J. Thermophys., 2003. – 24(1). – P. 41-109.
 29. *Span, R. and Wagner, W.* Equations of State for Technical Applications. III. Results for Polar Fluids // Int. J. Thermophys., 2003. – 24(1). P. 111-162.
 30. *Sun, L. and Ely, J.F.*, Universal equation of state for engineering application: Algorithm and application to non-polar and polar fluids // Fluid Phase Equilib. 2004. – 222-223. – P. 107-118.
 31. *Buecker, D. and Wagner, W.* A Reference Equation of State for the Thermodynamic Properties of Ethane for Temperatures from the Melting Line to 675 K and Pressures up to 900 MPa // J. Phys. Chem. Ref. Data, 2006. – 35(1). – P. 205-266.
 32. *Lemmon, E.W. and Span, R.*, Short Fundamental Equations of State for 20 Industrial Fluids // J. Chem. Eng. Data, 2006. – 51. – P. 785-850.
 33. *Thol Monika, Lemmon Eric W., Span Roland* Equation of state for benzene for temperatures from the melting line up to 725K with pressures up to 500MPa // High Temperatures-High Pressures, 2010. – Vol. 41. – P. 81–98.

Альо́хін О.Д., Білоус О.І., Рудніков Є.Г.
Роль критичного фактора стисливості у рівнянні
стану критичного флюїда

АНОТАЦІЯ

У роботі за даними методів світлорозсіювання, рефрактометричного представлений короткий огляд результатів досліджень гравітаційного ефекту в неоднорідному речовині в критичному стані - критичного флюїду. На основі цих даних проаналізовано польову-висотну асиметрію різних властивостей неоднорідної речовини: параметра порядку $\Delta\rho(z)$, інтенсивності розсіяного світла $I(z)$, градієнта густини $d\rho(z)/dz$ речовини. Показано, що польова-висотна асиметрія інтенсивності розсіяного світла $I(z) \sim d\rho/d\mu(h)$ та градієнта густини $d\rho(z)/dz \sim d\rho/dh(h)$ речовини є діаметрально протилежними. Різна висотна асиметрія цих величин $d\rho(z)/dz \sim d\rho/dh(h)$ та $I(z) \sim d\rho/d\mu(h)$ пояснюється в роботі висотної асиметрією похідної хімічного потенціалу $d\mu/dh$, а отже - висотною асиметрією хімічного потенціалу $\Delta\mu(h) \gg h$ у зовнішньому полі h .

При цьому при однакових полях $|h| \sim |z|$ в більш щільній фазі ($h < 0$, $\rho > \rho_c$) висотна зміна хімічного потенціалу менше, ніж у розрідженій фазі. Тоді з висотної асиметрії

стисливості $d\rho/d\mu(h<0)>d\rho/d\mu(h>0)$ слідує протилежна висотна асиметрія градієнта густини речовини $d\rho/dh(h<0)<d\rho/dh(h>0)$,

До теперішнього часу фізичний механізм висотної асиметрії гравітаційного ефекту не був досліджений. У зв'язку з цим, в даній роботі механізм утворення висотної асиметрії хімічного потенціалу пропонується якісно пов'язати із кінетичними характеристиками неоднорідного критичного флюїду: коефіцієнтами дифузії $D(h)$ й в'язкості $\eta(h)$, при переході однорідної перемішаної системи в рівноважний неоднорідний стан – процес встановлення рівноважного гравітаційного ефекту.

Для цього у роботі розглянуто комірку високого тиску висотою L , з критичної густиною її заповнення речовиною. Після перемішування комірки при переході системи в стан рівноваги під дією поля гравітації Землі h почнеться перенос молекул речовини з верхньої частини камери в нижню. Виходячи з нерівностей для коефіцієнтів в'язкості $\eta_1(\rho<\rho_k)<\eta_2(\rho>\rho_k)$ та дифузії $D_2(\rho>\rho_k)<D_1(\rho<\rho_k)$ швидкість руху молекул неоднорідної речовини вертикально униз $v_1(\rho<\rho_k)$ буде перевищувати швидкість $v_2(\rho>\rho_k)$ у нижній частині камери ($v_1(\rho<\rho_k)>v_2(\rho>\rho_k)$). На основі цього зроблено висновок, що величина параметра порядку у верхній частині камери $|\Delta\rho_s|=|\rho_s-\rho_k|/\rho_k$ буде перевищувати цю величину $|\Delta\rho_n|=|\rho_n-\rho_k|/\rho_k$ у нижній частині камери ($|\Delta\rho_s|>|\Delta\rho_n|$). Показано, що при критичному заповненні системи речовиною $\rho=\rho_k$ при критичній температурі речовини T_c рівень $z=0$ з критичною густиною речовини реалізується вище середини зразка з неоднорідним речовиною. Проаналізована у роботі висотна асиметрія гравітаційного ефекту $d\rho/dh(h<0)<d\rho/dh(h>0)$ у навіколокритичному стані речовини підтверджується усіма експериментальними даними гравітаційного ефекту, отриманими оптичними методами рефрактометрії, а також літературними даними.

Alekhin A.D., Bilous O.I., Rudnikov Ye.G.
The role of the critical compressibility factor
in the equation of state for the critical fluid

SUMMARY

Based on the literature data of PVT measurements, the amplitudes of the equations of the critical isotherm $D_0(Z_k)$, the critical isochore $\Gamma_0(Z_k)$, the phase boundaries $B_0(Z_k)$ are expressed in terms of the critical factor of compressibility of the substance $Z_k=P_kV_k/RT_k$ in the entire fluctuation region near the critical point. By doing so, a phenomenological method has been used for calculating the values of the critical exponents of the fluctuation theory of phase transitions based on the introduction of small parameters into the equations of the fluctuation theory.

It has been shown that, within the limits of the PVT measurement errors, these dependences $D_0(Z_k)$ and $B_0(Z_k)$ on the compressibility factor are linear, and Γ_0 practically does not depend on the compressibility factor Z_k .

The relationship of these amplitudes with the amplitudes a and k of the linear model of the system of parametric scale equations of state of substance near the critical point has been established. It has been shown that the dependences $k(Z_k)$ and $a(Z_k)$ are also linear in the entire fluctuation region near the critical point. The obtained dependences $k(Z_k)$ and $a(Z_k)$ agree with the known relationship between the amplitudes of the critical isotherm $D_0(Z_k)$, critical isochore $\Gamma_0(Z_k)$, phase boundaries $B_0(Z_k)$ Aerospace Institute of the National Academy of Sciences of Ukrainewithin the framework of the system of parametric scaling equations.

The relations $a(Z_k)$, $k(Z_k)$ make it possible, on the basis of a linear model of the system of parametric scale equations of state of substance, to determine such important characteristics of the critical fluid as the temperature and field dependences of the correlation length $R_c(T,\mu)$

and the fluctuation part of the thermodynamic potential $\Phi(T,\mu)$ in the entire fluctuation region near the critical point.

Then, based on the form of the fluctuation part of the thermodynamic potential $\Phi(T,\mu) \sim R_c(T,\mu)^{-3}$, the results obtained allow one to calculate the field and temperature dependences of the thermodynamic quantities for a wide class of molecular liquids in the close vicinity of the critical point ($\Delta P < 10^{-3}$, $\Delta \rho < 10^{-2}$, $t < 10^{-4}$), where precision experiments are significantly complicated, and its can also be used when choosing the conditions for the most effective practical application of the unique properties of the critical fluid in the newest technologies.

УДК 655.3

Дорош А. К., Шевчук А.В.

*Національний Університет «Києво-Могилянська Академія»
вул. Сковороди, 2, м. Київ, 04070; Україна
E-mail: dorosh_mpm@ukr.net*

Пружно-в'язкісні властивості ролевої офсетної чорної фарби за даними релаксаційної реометрії

Методами релаксаційної реометрії проведені вимірювання та встановлені якісні закономірності залежностей пружно-в'язкісних характеристик чорної фарби фірми Cibo в інтервалі температур (293-333), а саме: модуля пружності (G') та модуля втрат (G''); кута та тангенса кута втрат; повних реологічних кривих течіння першого та другого (комплексної в'язкості) видів; ступені руйнування структури у залежності від величини: швидкості зсуву; деформації взірця та його температури. Встановлено що: 1) Залежність модуля пружності (G') від напруги при малих значеннях її (0-20)Па не є плавноспадаючою, а S-подібною кривою з плато, яке звужується з ростом температури і вироджується в точку перегину при (42-45) $^{\circ}\text{C}$; 2) При величині відносної деформації 10% і деформуючих напругах (0-10-20)Па величини модуля пружності (G') і модуля втрат (G'') мають приблизно сталі значення, після цього їх величина стрімко зменшується по нелінійній залежності з ростом напруги і температури; 3) Залежність комплексної в'язкості від зсувної напруги при фіксованій температурі має вид різко спадаючої (не експоненціальної кривої), властивої лише для псевдопластичних речовин; 4) Залежність модуля пружності та модуля втрат від температури в інтервалі (0-60) $^{\circ}\text{C}$ є плавно спадаючою (приблизно експоненціальною) кривою, яка прямує до мінімальної величини при 60 $^{\circ}\text{C}$; так якщо при 273K: $G'=2000\text{Па}$; $G''=3500\text{Па}$, то при 333 K: $G'=40\text{Па}$; $G''=70\text{Па}$, але при любых температурах в інтервалі (273-333)K величина модуля втрат завжди більша від модуля пружності фарби; 5) невідповідність експериментальних даних для модуля пружності, отриманих методом релаксаційної реометрії і розрахованих теоретично за даними традиційної реометрії обумовлено: великими похибками вимірювання кривих течіння і визначення їх критичних параметрів в області гранично малих градієнтів швидкостей деформації і величини зсувних напруг методом сталості градієнта швидкості ($\omega=\text{const}$); недосконалістю теоретичних моделей і розрахункових формул існуючих теорій течіння коллоїдних тиксотропних систем.

Постановка проблеми. Новітні методи релаксаційної реометрії дослідження високов'язких коллоїдно-дисперсних систем, які частково описані в роботах [2-5], забезпечують безпосереднє автоматичне вимірювання їх пружно-в'язкісних характеристик. Внаслідок чого отримані результати вимірювань та наукові висновки з їх аналізу набувають особливо важливого як наукового так і практичного значення для фундаментальних та прикладних галузевих напрямків дослідження фарбових коллоїдно-дисперсних систем. Але число таких досліджень і публікацій їх результатів у відомій нам та доступній світовій літературі вкрай обмежене і складає всього декілька одиниць [2, 5, 6]. Як відомо, технологічно-експлуатаційні властивості поліграфічних фарб, включаючи електро та магніточутливі фарби, визначаються, в основному, їх механічними пружно-еластично – в'язкісними характеристиками, залежністю їх від вели-

чини: деформуючої зсувної напруги; градієнта швидкості деформації; величини абсолютної (або відносної у%) їх деформації; частоти деформуючої напруги та її амплітуди; енергетичних теплових втрат внаслідок дії сил тертя, що визначаються комплексною складовою в'язкості (η'') та модуля втрат (G'') при деформації зсуву; температури фарбової речовини. Безпосереднє визначення цих залежностей за результатами вимірювання повної реологічної кривої течіння першого $\Upsilon(P)$ та другого ($\eta(P)$), $\eta(\Upsilon(P))$ видів методами традиційної ротаційної реометрії а саме: методу сталості градієнта швидкості зсуву ($\omega = \text{const}$); та сталості величини зсувної напруги ($P = \text{const}$), не дає упевненості у правильності значень розрахованих рівноважних величин: модуля зсуву D ; молекулярних параметрів фарби та інших її характеристик (часу релаксації ($\Theta(P, T)$), енергії активації течіння E_a , і інших) внаслідок недосконалості механічних модельних та молекулярно-кінетичних теорій і моделей течіння коллоїдно-дисперсних систем наведених, зокрема в оглядових роботах [1-6] та експериментальних методів вимірювання кривих течіння першого та другого видів при гранично малих швидкостях деформації та деформуючої напруги.

Зразки для дослідження. Для дослідження пружно- в'язкістних характеристик коллоїдно-дисперсних фарбових (тиксотропних) систем нами вибрана чорна базова фарба гарячого способу твердіння фірми Cibo (серії Irgastar GF), призначена для промислового ролевого офсетного способу друку, який широко застосовується в Україні. Серед інших трьох базових фарб європейської фарбової системи СМУК (синя, пурпурна, жовта, чорна) цієї фірми вона відрізняється найбільшою структурованістю завдяки утворенню в ній рівноважної гронподібної структури із часточок сажового пігменту в масляному рідкому розчиннику. Точна рецептура цієї фарби невідома і є таємницею фірми-виробника. Як відомо, всі поліграфічні фарби проявляють сильну залежність своїх властивостей від концентрації їх пігменту, часточки якого мають середній розмір від 10 нм до 100-600 нм. Функція їх розподілу за розміром дуже гостра і максимум її, очевидно, припадає приблизно на середину діапазону їх розмірів ($\approx 10\text{-}100\text{ нм}$). Вимірювання пружно-в'язкістних характеристик та повної реологічної кривої течіння цієї фарби проводилось нами в інтервалі температур (293-333) К її технологічної стійкості, що включає і рекомендовану нами температуру її використання у друкарській секції поліграфічних високошвидкісних ролевих машин $\approx(40\text{-}45)^\circ\text{C}$.

Методика вимірювань. Експериментальні результати вимірювань: 1) пружного рівноважного модуля зсуву G' (модуля накопичення); G'' (модуля втрат) та тангенса кута втрат: $\text{tg}\alpha = G''/G'$; 2) повної реологічної кривої першого $\Upsilon(P)$ та другого ($\eta(P)$), $\eta(\Upsilon(P))$ роду-комплексної в'язкості у залежності від величини: зсувної напруги; градієнта швидкості зсуву; величини деформації (відносної, у %) при різних температурах в інтервалі (293-333) К – отримані нами за допомогою високопрецизійного комп'ютеризованого комплексу дослідницького класу на базі модульного релаксаційного реометра фірми Anton Paar типу MCR 102, люб'язно наданого нам для проведення вимірювань фір-



Рис.1. Загальний вигляд реометрів серії MCR: 502; 302; 102.

Таблиця 1. Основні характеристики реометрів серії MCR фірми Anton Paar

MCR серия: Основные характеристики



Anton Paar
GERMANY

Характеристика	Ед.	MCR72	MCR92	MCR102	MCR302	MCR502
Подшипник		механический	воздушный	воздушный	воздушный	воздушный
Мин усилие	μНм	200	1	0,005 / 0,0075	0,001 / 0,0005	
Макс усилие	мНм	125	125	200		230
Разрешение усилия	μНм	0.1	<0.1	0.002	0.001	0.001
Угол поворота	μрад	1 to ∞		1 to ∞	0.05 to ∞	
Угловое разрешение	μрад	614		10	<10	
Мин скорость (CSS)	1/мин	1.0E-03		1.0E-07	1.0E-08	
Мин скорость (CSR)	1/мин	1.0E-03		1.0E-07	1.0E-08	
Макс скорость	1/мин	1500		3000		
Мин частота	рад/с	1.0E-03	1.0E-04	1.0E-08	1.0E-09	
Макс частота	рад/с	628		628		
Осевое усилие	Н	контроль		0.01-50	0.005-50	
Разрешение усилия	мН	-		1	0.5	
Toolmaster™		есть		есть	есть	есть
TruGap™		нет		опция	опция	есть
Т диапазон	°C	^-40 ... +400		^-150 ... +600	^-150 ... +1000	^-150 ... +1800
Аксессуары		CC, CP, PP, лопасти, мешалки		все	все	все

мою ДоНАУлаб Україна у м. Києві, за що автори висловлюють найщирішу подяку її керівництву а також науково-технічному персоналу за допомогу в отриманні числових і графічних масивів результатів досліджень. Загальний вигляд реометрів серії MCR: 102; 302; 502; для ілюстрації, показаний на рисунку 1, а їх порівняльні характеристики представлені у табл.1.

Модульний релаксацийний реометр MCR 102 забезпечує: 1) гарантований інтервал швидкостей зсуву: від 10^{-9} рад/с до 314 рад/с; 2) інтервал величин коливного зсуву від 0.5 нанонанометра до 300 мілінанометра; 3) величину задаваного нормального зусилля від 0.005 до 70 ньютон; 4) інтервал температур у вимірювальній комірці термостата із взірцем: від -150 до +600 °C; похибка тер-

мо-статування складає ± 0.01 °C. При цьому вимірювальний шпіндель оснащується вимірювальними парами різної конфігурації та різних розмірів, а саме: СС(конус-конус); СР(конус-пластина); РР (пластина-пластина); лопатними шпінделями та мішалками різних видів. Вибір частот вібрації рухомої частини вимірювального шпінделя можна здійснювати у діапазоні (10^{-8} - 628) рад/сек , або ($1.592 \cdot 10^{-8}$ – 100) Гц. У процесі вимірювань ми використовували (в основному) вимірювальні пари: пластина-пластина (РР25 та РР50) або конус-пластина (СР25, СР50) та встановлювали частоту вібрації $f = 10$ рад/сек = 1.592 Гц, а інтервал зсуву між послідовними точками вимірювань 1мм. При цьому використання шпінделя СР (конус-плита) дозволяло отримувати повну реологічну криву течіння першого та другого видів до великих значень градієнта швидкості деформації, а шпіндель типу РР (пластина-пластина) дозволяв точніше визначати хід їх при малих градієнтах швидкості деформації та деформуючої напруги. Величина обертового моменту прикладеної сили шпінделем автоматично вимірюється сенсорними датчиками і видруковується вивідним пристроєм вимірювальної системи. Числові масиви результатів вимірювання повних реологічних кривих першого та другого роду були отримані нами раніше за допомогою програмно-керованої системи дослідницького класу з вимірювальною термостатуємою коміркою рідинного типу та шпінделем типу конус-плита на базі ротаційного віскозиметра RotoVisko1. Результати отримані в широкому діапазоні швидкості деформації та величини деформуючих напруг (0-20000) Па по методу сталості градієнта швидкості зсуву з похибкою $\pm 0.1\%$; похибка підтримання температури у вимірювальній комірці складала ± 0.01 °C. Кут конуса у вимірювальному шпінделі був малий і складав 2°. Вимірювальний комплекс і його програмне забезпечення дозволяли автоматично отримувати масиви числових результатів досліджень $\dot{\gamma}(P)$ та $\eta(P)$; $\eta(\dot{\gamma}(P))$ і їх повно-кольорові графічні зображення.

Основні цілі і задачі роботи. На основі аналізів власних результатів вимірювань реологічних пружно-в'язкістних характеристик фарбових систем (на прикладі сильноструктурованої чорної офсетної фарби ролевого способу друку) методами релаксаційної реометрії:

1) Встановити кількісні залежності їх від величини: зсувної напруги; градієнта швидкості деформації; величини відносної деформації; температури; типу вимірювального шпінделя.

2) Отримати масиви кількісних значень величин: модуля пружності G' (модуль накопичення) та модуля втрат G'' (модуль в'язкістних втрат); кута α та тангенса ($\tan \alpha = G''/G'$) кута втрат; повних реологічних кривих течіння першого $\dot{\gamma}(P)$ та другого ($\eta(P)$), $\eta(\dot{\gamma}(P))$ видів у залежності від величини: зсувної напруги P (при малих частотах вібрації ($\nu = 1.579$ Гц) рухомого елемента вимірювального шпінделя); градієнта швидкості деформації зсуву $\dot{\gamma}(P)$; величини відносної (γ %) або абсолютної деформації; температури речовини. 3) Встановити якісні закономірності ходу експериментальних залежностей: G' ; G'' ; α та $\tan \alpha$; повних реологічних кривих течіння першого $\dot{\gamma}(P)$ та другого ($\eta(P)$), $\eta(\dot{\gamma}(P))$ видів від величини: деформуючої напруги; градієнта швидкості деформації; вели-

чини відносної деформації; температури досліджуваної речовини, починаючи з малих величин зсувної деформуючої напруги та величин відносної деформації взірця. 4) Проаналізувати, по можливості, якісну відповідність цих залежностей і кількісних значень пружного модуля зсуву G' , отримуваних розрахунковим шляхом згідно існуючих модельних теорій течіння [1-5] за результатами визначення повної реологічної кривої методом сталості градієнта швидкості деформації тиксотропних фарбових систем та виміряних нами експериментально методом релаксаційної реометрії. 5) Порівняти хід температурних залежностей кута і тангенса кута втрат та степені руйнування пружних та в'язкісних характеристик фарби; встановити якісну відповідність (або невідповідність) отриманих нами результатів з прогнозованими теоретично, тобто з розрахунковими значеннями їх згідно рівнянь існуючих модельних теорій течіння тиксотропних рідинних систем [1-6].

Результати дослідження та їх аналіз. В результаті проведених досліджень отримані масиви числових значень: модуля пружності G' та модуля втрат G'' ; кута і тангенса кута втрат у залежності від величини відносної деформації (в %), зсувної напруги та температури в інтервалі (20-60)°C. Графіки залежності основних пружно-в'язкісних характеристик досліджуваної фарби, а саме: модулів G' і G'' при різних температурах представлені у логарифмічному масштабі на рис.2. Побудовані у цьому масштабі отримані нами експериментальні залежності G' , G'' від зсувної напруги не виявляють суттєвих змін своєї числової величини та характеру ходу своєї залежності в інтервалі напруг (0-10)Па та відносної деформації приблизно (0-10)%, після чого спостерігається їх різке зменшення при будь-якій із температур з інтервалу 20-60 °C.

Як видно з рис.2 величина модуля пружності фарби G' завжди менша за величину модуля втрат G'' (у 3-4 рази при $T = 293$ К) та майже співпадає з нею при $T = 333$ К, як на залежностях G' , G'' від величини деформуючої напруги, так і величини відносної деформації. Це означає, що при зростанні величини деформації; зсувної напруги і температури початково сильно структурована коллоїдно-дисперсна фарбова система зазнає катастрофічного руйнування своєї початкової просторово усередненої структури і переходить в просторово однорідний коллоїдно-дисперсний стан з найменшою (ньютонівською) вязкістю η_m . Цей висновок повністю співпадає з результатами аналізу отриманих нами у даній роботі залежностей зміни комплексної в'язкості та її складових (η' , η''), складових повного модуля зсуву (G' , G''), представлених на рис. 3, та раніше отриманих нами повних реологічних кривих течіння першого та другого видів, степені руйнування пружно-в'язкісних властивостей у залежності від зсувної напруги та температури [7]. З рис.3 видно, що виміряні нами модулі G' , G'' спадають з ростом температури від (0-60) °C і досягають свого практично мінімального значення уже при температурі 45 °C і вище. На основі раніше отриманих нами кривих течіння першого виду ($\dot{\gamma}(P)$), з використанням робочих формул, наведених в [1-6], були розраховані: 1) степені руйнування пружно-в'язкісних $X(P)$; пружних $\mathcal{C}(P)$ властивостей та пружного модуля зсуву $G(P)$ чорної фарби при температурах 20; 30; 40; 50; 60°C.

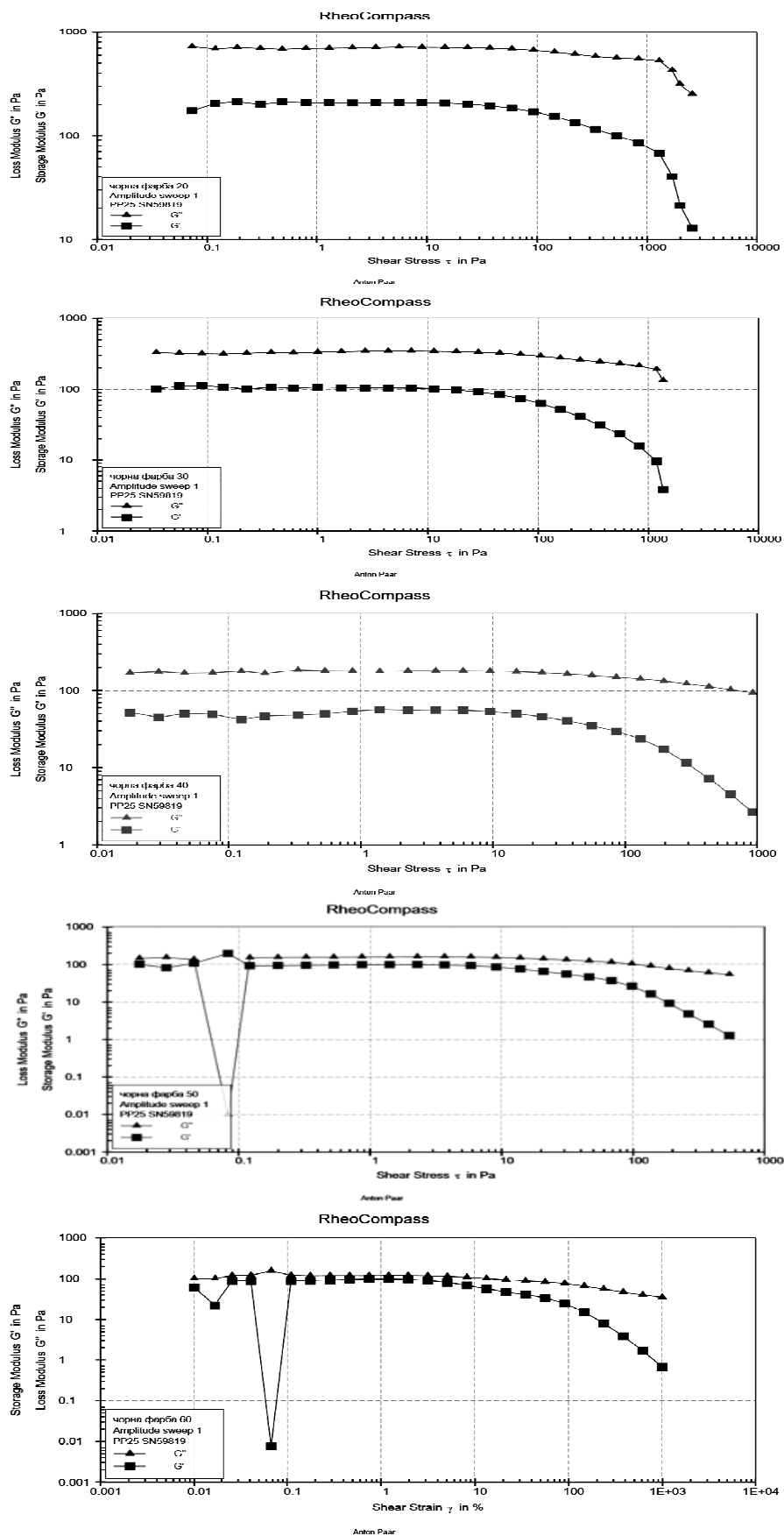


Рис.2. Залежність модулів G' , G'' від зсувної напруги в інтервалі температур (20-60)°C у логарифмічній шкалі (температура та тип вимірювальної пари шпінделя вказані біля назви фарби)

Згідно роботі [1] степінь руйнування пружно-в'язкістних властивостей структури фарби розраховується за формулою:

$$X(P) = (\phi(P) - \phi_m) / (\phi_0 - \phi_m), \quad (1)$$

де $\phi(P)$ – динамічна або кінематична рухомість фарби в залежності від зсувної напруги рівна величині її оберненої в'язкості ($\phi(P) = 1/\eta(P)$; $\phi_0 = 1/\eta_0$; $\phi_m = 1/\eta_m$).

Степінь руйнування пружних властивостей фарби, яка розраховувалась за формулою:

$$Ц(P) = [(G_m/G_0)^{3/2} \cdot (P'_m - P)/(P'_m - P'_r) + (P - P'_r)/(P'_m - P'_r)]^{2/3}, \quad (2)$$

при умові, що

$$Ц(P'_r) = G_m/G_0; \quad Ц(P'_m) = 1, \quad (2')$$

де: G_0 – пружний модуль зсуву в крайній точці початкової лінійної ділянки кривої $\gamma(P)$, яка відповідає границі пружності фарби та зсувній напрузі $P = P'_r$ і розраховується за формулою [1; 6]:

$$G_0 = (\eta_0/(\eta_0 - \eta_m)) \cdot P'_r, \quad (3)$$

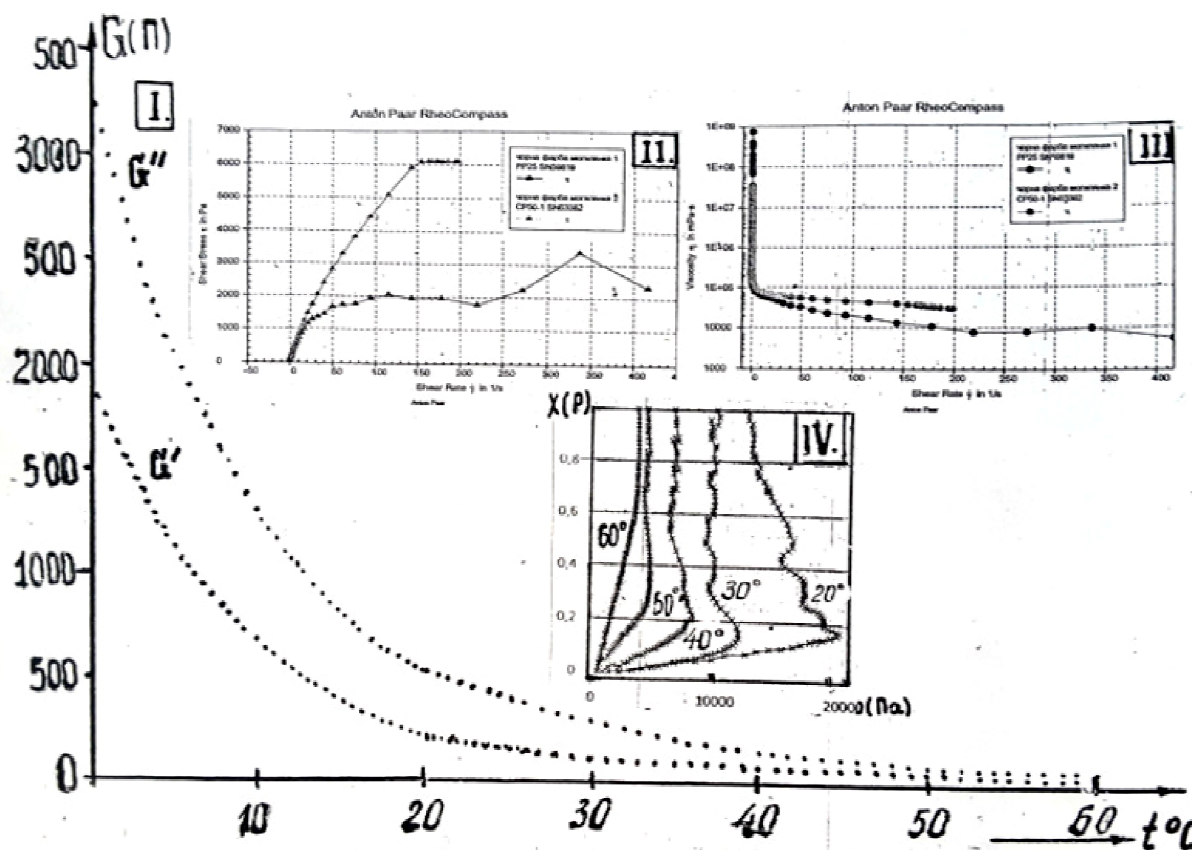


Рис.3 Залежність: I. модуля пружності G' та модуля втрат G'' від температури (°C); II. повної реологічної кривої течіння 1-го виду (1;2) від величини зсувної напруги (Па), отриманих при використанні вимірювальних шпінделів: 1-пара пластин (PP25) діаметром 25мм; 2-конус-пластина (CP50); III. Комплексної в'язкості (Па) від градієнта швидкості зсуву за допомогою шпінделів: 1-PP25; 2-CP50; IV.степені руйнування структури фарби від зсувної напруги (Па) при температурах (20; 30; 40; 50; 60)°C, розрахованих за результатами вимірів кривих течіння 1-го виду на ротаційному реометрі RotoVisco1 методом постійності градієнта швидкості деформації зсуву ($\omega = \text{const}$).

або за формулою [1]:

$$G_0 = 2K_\delta T / \pi d a_0^2, \quad (4)$$

При цьому модуль зсуву G_m у точці кривої $\Upsilon(P)$, де в'язкість фарби досягає мінімальної величини η_m , а зсувна напружка дорівнює P'_m внаслідок повного руйнування її первинної структури, розраховується за формулою [1]:

$$G_m = 2K_\delta T / \pi d a_m^2, \quad (5)$$

де величини в формулах (4); (5): K_δ – стала Больцмана; T – температура речовини; d – середній рівноважний діаметр часточок пігменту, сольватованих розчинником та стабілізуючими домішками фарби; a_0 – відстань між часточками пігменту у їх ланцюжку у напрямку зсуву шару фарби в зоні її пружного стану зі значенням її максимальної величини в'язкості η_0 ; a_m – середня повздовжня відстань між часточками пігменту в їх ланцюгу в точці кривої $\Upsilon(P)$, що відповідає стану повного руйнування первинної структури фарби при напрузці P'_m . Згідно з роботами [1; 6] величини a_0 та a_m можуть бути розраховані за формулами (4) та (5) при відомих G_0 та G_m або за формулою:

$$a_0 \approx \delta_0 = (2K_\delta T / P'_r)^{1/3}, \quad (6)$$

$$P'_r \approx 7.73 \cdot n \cdot P'_r, \quad (7)$$

де: $\delta_0 \approx a_0$ – середня найменша повздовжня відстань між сольватованими розчинником часточками пігменту у ланцюжках, утворених ними у напрямку дії зсувної напружки; n – середнє число поперечних зв'язків часточок у ланцюжках (для фарб $n \leq 2 - 4$). При цьому величина часточок може бути розрахована, згідно [1], за формулою:

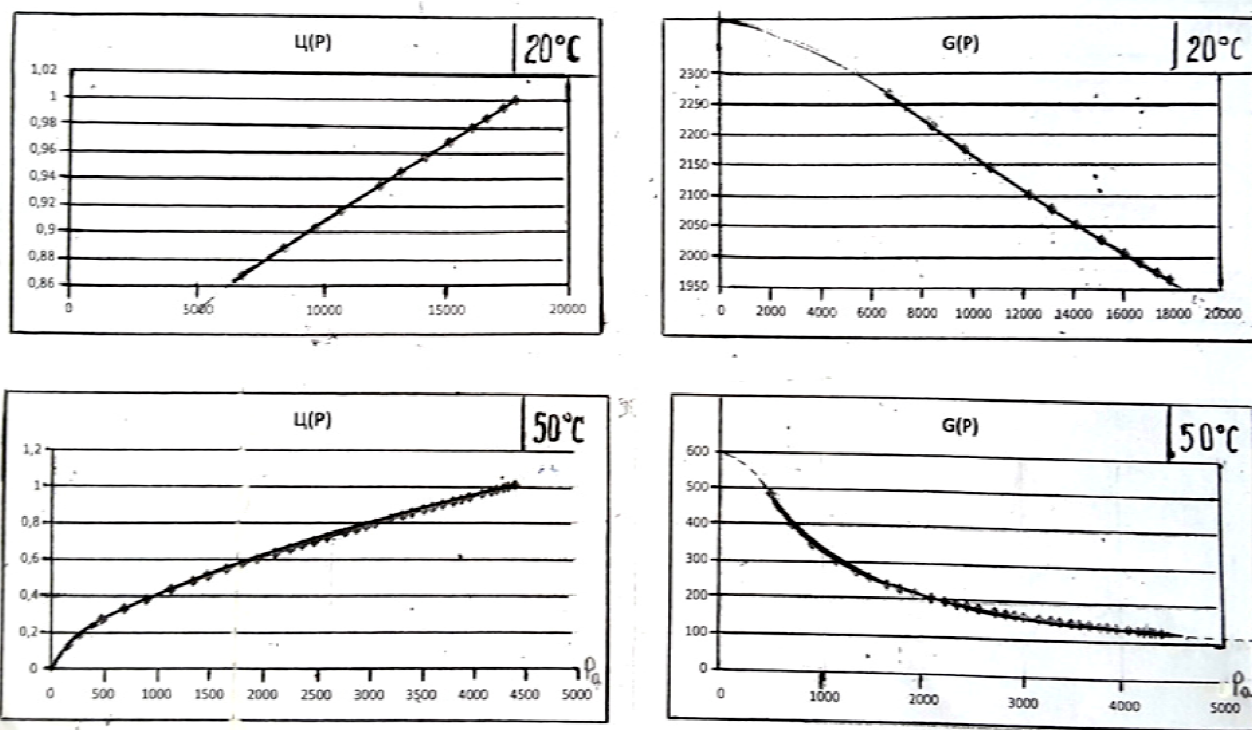


Рис.4. Залежність степені руйнування $\Upsilon(P)$ та величини пружного модуля зсуву $G(P)$ чорної ролевої фарби розрахованих за результатами вимірів та аналізу кривих течіння 1-го виду при температурах (20;50)°C, отриманих за допомогою ротаційного віскозиметра RotoVisko1 та використанням розрахункових формул згідно роботи [1]

$$d = (18 \eta_m K_\theta T / \pi \tau_0 P_i^2)^{1/3} \quad (8)$$

де d – середній діаметр сольватованих часточок («кінетичних одиниць руху»); η_m – в'язкість фарби (при $P_i = P'_m$) на границі повного руйнування первинної структури фарби; τ_0 – середній час релаксації часточок пігменту при мінімальному значенні в'язкості фарби ($\eta(P) = \eta_m$) в стані повного руйнування її первинної структури, може бути, (очевидно, приблизно) оцінений за формулою Максвелла:

$$\tau_0 \leq \Theta \approx \eta_m / G_m(P), \quad (9)$$

де: η_m – мінімальна в'язкість фарби; $G_m(P)$ – пружний модуль зсуву її при $\eta(P) = \eta_m$, яка відповідає граничній напрузі зсуву при $P = P'_m$. Розраховані з використанням формул (1-8) залежності $\zeta(P)$ та величини пружних модулів зсуву $G(P)$ при певних температурах з інтервалу (20-60) °С, для прикладу, представлені на рис. 4. Видно, що розраховані залежності $G(P)$ при фіксованій температурі є плавні спадаючі криві, а степе́нь руйнування пружних властивостей $\zeta(P)$ – є плавна нелінійно зростаюча величина від нуля до одиниці при зміні зсувної напруги від 0 до P'_m , при умові що, в'язкість $\eta(P)$ прямує до величини η_m . Чи відповідають отримані розрахункові значення і хід залежності модуля зсуву $G(P)$ від зсувної напруги з виміряними нами експериментально? Про це можна судити, лише проаналізувавши числові масиви значень G' та G'' при різних температурах (20; 30; 40; 50; 60) °С та розглянувши графічні залежності цих модулів від величини зсувної напруги у лінійній шкалі, які представлені на рис. 5.

З розгляду рис. 5 (I-II) та аналізу одержаних значень числових величин G' та G'' можна констатувати:

1) залежність G' від зсувної напруги не є плавно спадаючою, а S-подібною

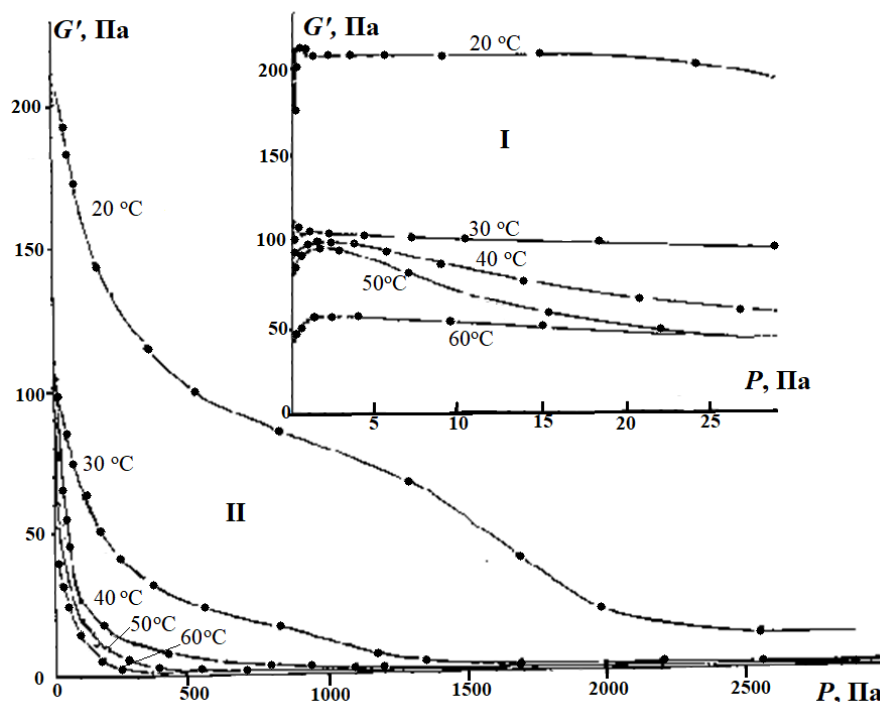


Рис.5 Залежність модуля пружності G' (Па) від величини зсувної напруги (Па) в області малих (I) і великих (II) напруг.

Таблиця 2. Основні рівноважні показники фарби в області їх практичної сталості (на початку і кінці ширини плато)

T, K	G', Pa	G, Pa	$\langle \tan \alpha \rangle$	Зсувна на- пруга P, Pa	Деформація (мм)	Обертальний момент (мНм)
293	202.81	703.77	3.47	0.0727 -59.13	$9.8 \cdot 10^{-5} - 1.2 \cdot 10^{-2}$	0.33 -272.72
303	104.75	332.90	3.18	0.034 -28.73	$9.9 \cdot 10^{-5} - 8.2 \cdot 10^{-3}$	0.16 -206.7
313	96.72	153.43	1.59	0.18 -20.82	$9.9 \cdot 10^{-5} - 1.3 \cdot 10^{-2}$	0.08 - 95.94
323	90.47	113.43	1.25	0.02 -15.32	$9.9 \cdot 10^{-5} - 1.3 \cdot 10^{-4}$	0.05 - 70.58
333	47.28	165.62	3.25	0.017 -23.53	$1 \cdot 10^{-4} - 1.3 \cdot 10^{-1}$	0.018 - 23.53

кривою (з слабо похилим «плато», з серединною точкою, ширина якого звужується з ростом температури від 20 до 60 °С і практично вироджується в точку при температурі 40 °С.

2) В інтервалі деформуючих напруг $P \approx (0-20; 0-10)$ Па та величин відносної деформації $\lambda \approx 10\%$ величини G' та G'' мають приблизно стале середнє значення після чого їх величина круто спадає по нелінійній залежності з ростом температури, а величини сталого значення модулів G' та G'' зменшуються також по нелінійній залежності, при цьому ширина зони їх сталості фактично прямує до нуля при досягненні температури (40-45)°С. Величини цих значень і відповідні їм інтервали зсувних напруг, відносної деформації $\lambda(\%)$ та обертового моменту зсувної сили представлені в таблиці 2.

З розгляду рис.5 видно, що вид залежностей $G(P)$, при певній температурі, розрахованих за теорією [1] (рис.4) за результатами вимірів повної реологічної кривої течіння за допомогою традиційного реовіскозіметра Roto Visco I при температурах (20-60)°С, не відповідають даним, безпосередньо отриманим за допомогою методики релаксаційної реометрії. При температурі більшій (40-60)°С хід залежностей $G(P)$, розрахованих за формулами (3), (4) (див.рис.3,4) отриманих методом релаксаційної реометрії зовні подібний, плавно спадаючий. Але загальний хід залежності $G(P)$ при температурах (20;40)°С на рис.5 має особливість – точку перегину, яка зникає при температурах вище (40-45)°С, що свідчить про складність структурних змін, які відбуваються у фарбі у процесі її нагрівання та зсувної деформації.

Висновки. На основі викладеного можна зробити наступні узагальнюючі висновки, а саме:

1) механізм процесу деформації реальних тиксотропних фарбових систем дуже складний і, очевидно, мало відповідає ідеалізованим моделям течіння [1-6], а кількісні розрахунки модуля пружності за існуючими вищенаведеними формулами цих теорій, отримані з аналізу кривих течіння за даними ротаційної реометрії, лише якісно відповідають залежності від величини зсувної напруги та температури модуля пружності, визначеного методом прямих вимірювань за допомогою релаксаційного реометра;

2) невідповідність отриманих нами кількісних експериментальних даних для модуля пружності за результатами досліджень методом релаксаційної реометрії та розрахованими (згідно існуючих модельних теорій течіння) за даними ротаційної реометрії обумовлена такими основними причинами: а) великими похибками визначення повних реологічних кривих течіння першого та другого видів в області гранично малих зсувних напруг (0-20)Па та градієнтів швидкості деформації зсуву тиксотропних речовин, які отримуються методом сталості градієнта швидкості зсуву; б) недоліками існуючих моделей течіння тиксотропних систем та розрахункових формул для визначення атомно-молекулярних параметрів речовини; в) залежністю кількісного визначення повної реологічної кривої течіння тиксотропної речовини в широкому діапазоні зсувних напруг та градієнта швидкості деформації від типу застосовуваного вимірювального шпінделя (типу вимірювальної пари – РР;СР).

3) Експериментально визначувані повні реологічні криві течіння першого та другого виду, отримані методом релаксаційної реометрії за допомогою різних вимірювальних пар (РР;СР) шпінделя чисельно співпадають між собою лише в області малих градієнтів зсуву та деформуючих напруг, тобто не залежать від типу вимірювальної пари (див. рис.3).

4) розраховані степені руйнування пружно-в'язкісних властивостей фарбової структури у процесі її нагрівання та дії зсувної деформуючої напруги повторює хід залежності повної реологічної кривої першого виду, отриманої методом постійності деформації зсуву у процесі зміни деформуючої напруги і температури і може використовуватись лише для якісної оцінки руйнівної дії силового та температурного впливу на її структурно-енергетичний стан; 5) залежність комплексної в'язкості досліджуваної фарби від деформуючої напруги та температури показує, що вона має вид різко спадаючої кривої в області малих значень зсувної напруги, характер зміни, якої властивий лише псевдопластичним рідиноподібним системам, очевидно, з одним середнім значенням часу максвелівської релаксації. Використовуючи отримані значення складової комплексної в'язкості $\eta'(P, T)$ та значення пружного модуля G' , можна більш точно оцінювати температурну залежність пружно-в'язкісних властивостей фарбових систем від величини зсувної напруги та градієнта швидкості зсуву, особливо при дуже малих їх значеннях, тобто в області їх пружної (гуківської) деформації.

Література:

1. Овчинников П. Ф. Реология тиксотропных систем. /П. Ф.Овчинников, Н.Н. Круглицкий, Н.В. Михайлов. К.: Наукова думка. 1972. – 190с.
2. Малкин А.Я. Реология: концепции, методы, приложения. / А.Я.Малкин, А.И. Исаев. – СПб.: Профессия, 2007. – 560с.
3. Шрамм Г. Основы практической реологии и реометрии./пер. с англ. И.В. Лавыгина; под ред. В.Г.Куличихина. – М.: Колос С. 2003.- 312с.
4. Библик Е.Е. Реология дисперсных систем. Изд-во Ленингр. ун-та, 1981. -172с.

5. Кирсанов Е.А. Матвеев В.Н. Неньютоновское поведение структурированных систем. Москва: Техносфера, 2016. – 384с.
6. Михайлов Н.В., Лихтгейм А.М. Исследование полных реологических кривых и формулы для расчета эффективной вязкости структурированных жидкостей с молекулярно-кинетической интерпретацией входящих в них членов // Коллоид. журн.– 1955. – Т. XVII, №5. – С.364-378.
7. Дорош А.К., Шевчук А.В., Стародуб М.П., Гуцол О.О. Реологічні властивості ролевих офсетних фарб HEATSET серії IRGASTAR GF багатоцільового призначення // Вісник СевНТУ. – Вип.120: Механіка, енергетика, екологія: зб. наук. праць. – Севастополь: Вид.-во СевНТУ, 2011. – С.146-154.

Dorosh A. K., Shevchuk A. V.

The elastics – viscosity properties of printing role offset inks according to relaxation rheometry

Summary

Direct relaxation rheometry methods carried out quantitative measurements and established qualitative patterns of the dependencies of the main elastic-viscous characteristics for the Cybo black ink system in the temperature range of (293-333)°K of its technological resistance, namely : the equilibrium elastic modulus and the angle loss modulus and loss angle tangent; complex viscosity and full rheological flow curves of the first shear rate and second (viscosity) of the species; degree of destruction of elastic and viscous properties depending on the value: shear stress; shear strain rate ; relative or absolute deformation on the sample and its temperature.

Дорош А.К., Шевчук А.В.

Пружно-в'язкісні властивості ролевої офсетної чорної фарби за даними релаксаційної реометрії

АНОТАЦІЯ

Прямими методами релаксаційної реометрії проведені кількісні вимірювання та встановлені якісні закономірності ходу залежностей основних пружно-в'язкісних характеристик для чорної коллоїдно-дисперсної фарбової системи фірми Cybo в інтервалі температур (293-333) °K її технологічної стійкості, а саме: рівноважного модуля пружності (G') та модуля втрат (G''); кута та тангенса кута втрат; комплексної в'язкості та повних реологічних кривих течіння першого (швидкості зсуву) та другого (в'язкості) видів; ступені руйнування пружних та в'язкісних властивостей у залежності від величини: зсувної деформуючої напруги; швидкості деформації зсуву; відносної (або абсолютної) деформації взірця та його температури.

UDK 536.7

Rogankov V.B., Shvets M.V., Rogankov O.V.

*Odessa National Academy of Food Technologies, Department of Physic and mat-hematic Sciences,
Kanatnaya str., 112, 65039 Odessa, Ukraine*

E-mail: vrogankov@yandex.ua

Mesoscopic metastable liquid in congruent vapor-liquid diagram of argon from about zero up to boyle's temperature (review of FT-model).

Such paradigms of the coupled classical metastability and nonclassical criticality as the existence of a unified EOS (common for both gas and liquid phases) with its mean-field (mf), so-called Andrews-van der Waals' critical point (CP) should be questioned to recognize the realistic stratified structure of a mesoscopic liquid phase. It exists supposedly in the wide range of temperatures located between about zero $T \rightarrow 0$, K and up to the singular first Boyle's point $T_B(\rho \rightarrow 0)$. Its opposite, also singular second Boyle's point $\rho_B(T \rightarrow 0, K)$ corresponds to the alternative origin for the crossover continuous bounds separating the specific structural strata of a mesoscopic liquid. The region of a heterogeneous l-phase spanning the whole temperature range can be termed the non-Gibbsian phase (due to its discrete cluster-like structure) without any appeals to the concept of a spinodal decomposition. The respective metastable liquid stratum is formed by three segments of supercritical (T_c, T_B) , subcritical (T_i, T_c) and sublimation $(T \rightarrow 0, T_i)$ metastable states of a formally incompressible liquid constrained by the pair of fixed extensive parameters (N, V) . Its location on the CVL-diagram is restricted by the new introduced here ml-bound and by the known Zeno-line (ZL) bound. Thus, all above-mentioned strata belong to the region of soft fluid with the dominance of interparticle attraction. The remaining parts of CVL-diagram are spanned either by the real gas state-points and solid state-points (crystalline and/or amorphous) or by the region of hard fluid in the classification proposed by Ben-Amotz and Herschbach.

Key words: *mesoscopic liquid, heterogeneous interphase, bounds of metastability.*

I. Introduction. A variety of precise measurements in metastable vapor (v) and liquid (l) pha-ses fail to achieve the classical bounds predicted by the well-known *spinodal* locus. Its concept follows from the idealized notion of a homogeneous fluid (f) Gibbsian phase supplemented by the Gibbs' phase rule and incorporated in the conventional Ehrenfest's classification scheme. For the *first-order equilibrium phase transition*, one assumes that three thermodynamic *fields* (temperature, pressure, chemical potential) of any two coexisting fluid (f), gas (g) or solid (s) phases are strictly equal while the macroscopically uniform *densities* of mass, internal energy, entropy, etc. are discontinuous alongside the classical *binodal*. The classical WMG-phenomenology developed by van der Waals, Maxwell and Gibbs for an *equilibrium transition* implies also the strict thermodynamic reversibility of *condensation* ($v \rightarrow l$) and *vaporization* ($l \rightarrow v$), *solidification* ($l \rightarrow s$) and *fusion* ($s \rightarrow l$) and of the other intermediate types of the transient processes.

These notes concern directly the problem of a realistic metastability in real substances with their *finite-volume locally-inhomogeneous* phases termed below as mesoscopic ones. Any transient processes within them occur during the *finite time-*

intervals, which are unavoidably thermodynamically irreversible. Two conventional theoretical directions cannot be used to attack this complex problem. They are based either on the phenomenology of an equilibrium *unified EOS* [1, 2] or on the its direct simulation adopted in the two-phase region by the special methodology of a *restricted ensemble* [3, 4]. We refer now an interested reader to the above-cited comprehensive investigations of classical i.e. homogeneous macroscopic metastability. The goal of the present work is to emphasize the crucial distinctions of classical concepts from the proposed recently methodology based on the concept of a *congruent vapor-liquid* (CVL) diagram [5, 6]. It will be used in the present work. This non-classical structural model of mesoscopic metastability realizes the previously formulated GFA-principle of *global fluid asymmetry* [7-9].

GFA-principle [5,9] formulated in the framework of FT-model and its FT-EOS (FT-denotes the *fluctuational thermodynamics* [6,7]) *rejects completely the classical WMG-concept* [8] *of a unified EOS* not only at subcritical ($T^- < T_c$) but also at supercritical ($T^+ > T_c$) temperatures. In particular, the direct consequence of the *new fluctuational limit* introduced for a *metastable liquid* (*ml*) in the present work is the unusual *location, shape* and *curvature* of such metastable bound. It seems to be much more realistic in comparison with a classical spinodal due to the much more better correspondence with experiment. We believe that it well-established here continuous extension on the supercritical region and/or the extremely low temperatures will be interested for experimenters and theorists. For formers the revealed novel, more narrow density range of *ml*-states can be useful as a realistic alternative to the classical, experimentally unachievable spinodal. For latters, an argued absence of the traditional vdW-loop (see also simulated results of [4]) in CVL-diagram may be the serious stimulus for the further investigation of realistic non-classical metastability. In Sect. II we compare the traditional macroscopic VLE-diagram and the proposed mesoscopic CVL-diagram as the compatible «working tools» for the interpretation of metastable boundaries. Sects. III, IV provide the most essential details and results of GFA-principle applied, in particular, to argon. Sect. V contains the further discussion of the predictive abilities demonstrated by CVL-diagram in comparison with the most advanced theoretical and simulation methodologies developed recently for *f*-states. The most essential relevant results of the present work can be also found in the papers [68-70] published recently by V.Rogankov et al. in *Physics of Airdispersive Systems* journal.

II. Principle of global fluid asymmetry and concept of unified equation of state. Background of GFA-principle [7-9]. The most general form of FT-EOS contains (T, f) -dependent coefficients determined at any sub- and supercritical (T^-, T^+) temperatures but, separately, for two main *f*-phases of *g*- and *l*-types $(Z_f \equiv P_f / (\rho_f k T_f))$:

$$Z_{FT}^f - 1 = \frac{b_f(T)\rho - c_f(T)}{1 - b_f(T)\rho} - \frac{a_f(T)\rho}{kT}. \quad (1)$$

Their crucial macroscopic distinctive feature is the different signs (+/–) of an *isothermal thermodynamic curvature*. Hence, the presumable definition for their smoothly convergent isothermal *f*-segments corresponds to the bound of zero curvature $(\partial^2 P / \partial \rho^2)_T = 0$. This locus is well-known for a unified EOS as the curve of maxima for the isothermal compressibility $\chi_T(\rho)$ or the so-called fluctuation ridge. At the application of GFA-principle it should be determined alongside the locus of convergence for both *f*-phases. Third FT-coefficient $c_f(T)$ of an underlying *thermodynamic imperfectness* in a real finite-volume (*N, V*)-system takes into account the steady presence of the realistic thermodynamic fluctuations even in the extremely diluted but still real *g*-states. So the usual but physically questionable asymptotics of the deterministic ideal-gas (*ig*) model of a “complete vacuum” ($Z^{ig} \rightarrow 1$ at $\rho \rightarrow 0, P \rightarrow 0$) have been replaced in Eq.(1) by the *f*-dependent trends for the fluctuational about *ig*-states at $\rho \rightarrow 0$:

$$Z_{FT}(\rho \rightarrow 0) = 1 - c_f(T). \quad (2)$$

Thus asymptotic first Boyle’s (*B*) temperature $T_B(\rho \rightarrow 0)$ in FT-EOS becomes singular in opposite to the conventional *B*-point. The latter is defined at the small but finite density. Its (ρ, T_B) -value for which $(\partial Z / \partial \rho)_{T_B} = 0$ as $\rho \rightarrow 0$ [13] corresponds to the condition $B(T_B) = 0$ for the second virial coefficient.

Two asymptotic values of the critical reduced slope A_c (it is the equivalent of Riedel’s similarity factor in the principle of corresponding states (PCS) [10-12]) are admissible by FT-EOS along the single the separate vapor-pressure $P_g(T) \approx P_v(T)$ -branch complemented by the actual liquid-pressure $P_l(T)$ -branch:

$$A_c = \frac{T_c}{P_c} \left(\frac{dP_g}{dT} \right)_c \quad (a) \quad A_c^0 = \frac{T_c}{P_c} \left(\frac{dP_l}{dT} \right)_c = 4 \quad (b) \quad (3)$$

The former corresponds presumably to the onset of condensation at any $T^- \leq T_c$. The latter is the vdW-assumption related to the onset of vaporization in a finite-volume *V* determined for experimental or simulated (*N, V*)-system. The respective “bifurcation” of the critical point’s (CP)-slopes from Eq.(3) is an essential factor for the construction of CVL-diagram in the supercritical region too. Its significance [6] for the correct development of any predictive methodology based on the usage of two asymptotic Boyle’s (*B*) parameters $T_B(\rho \rightarrow 0)$ and $\rho_B(T \rightarrow 0)$ should be now emphasized.

Usually one admits [13-15] the strict linearity of so-called *Zeno-line* (i.e. $Z^{ig} = 1$) in the (*T, ρ*)-plane to postulate then its predictive ability at the estimation of CP-

parameters. Three main ingredients of such predictive (geometric and mean-field (*mf*) by nature) procedure are:

- 1) the supposedly accurate knowledge [16] of both T_B, ρ_B -parameters following from *the precise unified EOS with the long set of empirical coefficients* of the type that [17,18] developed for argon;
- 2) the crucial predictive role of the *mf*-rectilinear CXC-diameter;
- 3) the extrapolation, on the ad hoc basis, of the *B*-correlations derivable [13-15,19] from the original vdW-*unified EOS with its mf-set of CP-parameters* $\{T_c^0, P_c^0, \rho_c^0; Z_c^0 = 3/8, A_c^0 = 4\}$:

$$Z_{vdW} - 1 = \frac{b\rho}{1 - b\rho} - \frac{ab\rho}{bkT} \equiv \bar{\rho} \left(\frac{1}{1 - \bar{\rho}} - \frac{1}{\bar{T}} \right). \quad (4)$$

on the transformed PCS-set of actual Z_c -dependent reduced CP-parameters:

$$\omega = \rho / \rho_c = \bar{\rho} / Z_c, \quad \tau = T / T_c = 9\bar{T} Z_c, \quad \pi = P / P_c = 9\bar{P} / Z_c. \quad (5)$$

Thus, one can recognize the finite $c_f(T_B)$ – coefficient from Eq.(2) as the factor of ZL-nonlinearity. Obviously, that the reliable empirical PCS-correlation [11] proposed long ago by Timmermans and implied by the first equality from the set of Eq.(5) is the necessary condition to connect the other vdW-estimates of reduced *B*-variables with the actual CP-ones:

$$\bar{\rho} = \frac{\rho}{\rho_B^0} = b\rho, \quad \bar{T} = \frac{T}{T_B^0} = \frac{bkT}{a}, \quad \bar{P} = \frac{P}{\rho_B^0 k T_B^0} = \frac{Pb^2}{a}. \quad (6)$$

The noteworthy fact is here that the analogous *mf*-parametrization of the reduced LJ-variables are defined by only two supposedly known molecular parameters of the effective diameter σ and the effective well-depth ε [10,20]:

$$\rho^* = \rho\sigma^3, \quad T^* = \frac{kT}{\varepsilon}, \quad P^* = \frac{P\sigma^3}{\varepsilon}. \quad (7)$$

FT-model goes beyond the PCS-frameworks due to the exact CP-correlations [6-9] established for any *f*-dependent molecular effective parameters:

$$\varepsilon_g = \varepsilon_l = kT_c(1 - Z_c) = kT_c - P_c / \rho_c, \quad (8)$$

$$\sigma_g^3 = \frac{3(A_c - 2)}{4\pi\rho_c(A_c - 1)} \quad (a) \quad \sigma_l^3 = \frac{3(A_c^0 - 2)}{4\pi\rho_c(A_c^0 - 1)} = \frac{1}{2\pi\rho_c} \quad (b). \quad (9)$$

The important conclusion following from GFA-principle and from its basic Table 1 of the linear model-dependent CP-transformations is an unquestionable inherent correspondence between two main *mf*-models of a real *f*-state – vdW- and LJ-ones. We mean here that both ones may impart the underlying structure's features of any *f*-phase. For this aim *one does not impose on its equilibrium with the other f-phase the supposedly necessary requirement of a continuous* (i.e. unified) EOS. Contrariwise, if the whole two-phase (*N, V*)-system is still treated as a homogeneous Gibbsian *f*-phase with the continuously changeable density profile, WMG-phenomenology of a first-order phase transition will always lead to the isothermal vdW-loop below the certain

Table 1. Linear (Z_c, A_c) -dependent GFA-transformation of LJ-, PCS- and B-variables.

f-phase ^{*)}		LJ	PCS	B
g	T^*	$\frac{kT}{\varepsilon}$	$\frac{\tau}{1-Z_c}$	$\frac{9 Z_c \bar{T}}{1-Z_c}$
g	ρ_g^*	$\rho_g \sigma_g^3$	$\frac{3(A_c-2)\omega_g}{4\pi(A_c-1)}$	$\frac{3(A_c-2)\bar{\rho}_g}{4\pi Z_c(A_c-1)}$
g	P_g^*	$\frac{P_g \sigma_g^3}{\varepsilon}$	$\frac{3(A_c-2)Z_c \pi_g}{4\pi(A_c-1)(1-Z_c)}$	$\frac{27(A_c-2)\bar{P}_g}{4\pi(A_c-1)(1-Z_c)}$
g	Z_g	$\frac{P_g^*}{\rho_g^* T_g^*}$	$\frac{Z_c \pi_g}{\omega_g \tau}$	$\frac{\bar{P}_g}{\bar{\rho}_g \bar{T}}$
l	T^*	$\frac{kT}{\varepsilon}$	$\frac{\tau}{1-Z_c}$	$\frac{9 Z_c \bar{T}}{1-Z_c}$
l	ρ_l^*	$\rho_l \sigma_l^3$	$\frac{\omega_l}{2\pi}$	$\frac{\bar{\rho}_l}{2\pi Z_c}$
l	P_l^*	$\frac{P_l \sigma_l^3}{\varepsilon}$	$\frac{Z_c \pi_l}{2\pi(1-Z_c)}$	$\frac{9 \bar{P}_l}{2\pi(1-Z_c)}$
l	Z_l	$\frac{P_l^*}{\rho_l^* T_l^*}$	$\frac{Z_c \pi_l}{\omega_l \tau}$	$\frac{\bar{P}_l}{\bar{\rho}_l \bar{T}}$

T_c^0 -boundary. This conclusion is independent on the accuracy to which the molecular-based imitation of a continuous f -state by the discrete (N, V) -system has been performed. One unavoidably needs (see, for example, polemic rising from the different simulated results of metastability in [3,4]) the explanation, from a physical viewpoint, for the appearance of the so-called *equilibrium unstable f-states* located within a spinodal. This fictitious, to our mind, notion cannot be attributed to a real fluid. However, it is widely discussable in the different PCS- and molecular-based theories [11, 12] as well as in the (essentially *mf*-ones by nature) simulations known under the term of a *spinodal decomposition*.

In the framework of GFA-principle [7-9], any real (N, V) -system should demonstrate the much less dramatic specific features in the entire two-phase range. This conclusion is in accordance with our preliminary *unconstrained* MD-simulations based on the introduced below *short-range FT/LJ-potential* (Sect. IV) with two main effective CP-dependent parameters (ε, σ) from Eqs.(8,9). Both rather narrow metastable ranges of density (in comparison with their spinodal's estimates) are separated by the *relatively wide at low subcritical temperatures and about rectilinear but still slanting* (i.e. non-horizontal in the (P, ρ) -plane) *v,l-segments of T^- -isotherms*. They corresponds naturally to the observable in a real fluid vapor-liquid (v, l) -mixture of

small drops and bubbles. Such inhomogeneities steadily coexist, however, at the positive overall isothermal compressibility in the chosen control volume: $\bar{\chi}_T = (1/\rho)(\partial\rho/\partial P)_T > 0$. We suggest below the term *mesoscopic* FLUID for these realistic *f*-states located *between* the macroscopic GAS and LIQUID regions of gaussian fluctuations. Thus, the negative $\bar{\chi}_T$ -value seems to be the artificial result following exclusively from a concept of unified EOS. In total, the strict WMG-conditions of a phase equilibrium between two Gibbsian *f*-phases cannot be accurately fulfilled in a real finite-volume (N, V)-system. Hence, the saturated pressure of real *l*-phase $P_l(T)$ should be always slightly higher than that in *g*-phase $P_g(T)$. We refer now the reader to the relevant problem of a *thermodynamically small, mesoscopic* (N, V)-system comprehensively studied by Hill [21] (see also Sect. IV).

Background of a unified EOS and classical metastability [1, 2]. The careful analysis of a spinodal's paradigm can be found in two consecutive reviews reported by Lienhard and co-authors [1, 2]. To the best of our knowledge, these relatively old works represent until now the state of the art, at least, in the problem of a unified EOS. We intend to demonstrate below that its discrepancy with the *also unified* scaling EOS of asymptotic criticality [22-24] can be removed not only by the conventional *crossover ll/mf -phenomenology* [25, 26] or by its *global renormalization group* (GRG)-expansion [27-29] on the entire *f*-range. Indeed, this fundamental problem is independently solvable in the framework of CVL-diagram (Sect. IV). The vdW-loop (*inextricably linked to all above-named mf - and non-classical scaling unified EOSs*) never appears in FT-EOS (1) due to the *mesoscopic* [7-9] nature of many real (N, V)-systems (in which a volume V is often less than a correlation one: $V \lesssim \xi_c^3$). Nevertheless, the essential correspondence between the location of a new *ml*-bound revealed below in the present work and that estimated by Fisher and Zinn [30] on the base of Ising-like (*ll*) criticality should be here emphasized. Both loci (i.e. the non-classical spinodal [30] and the new *ml*-bound of CVL-diagram) lie appreciably closer either to the binodal for former or to the real CXC for latter than the original *mf*-spinodal of vdW-EOS.

The most appropriate for comparison and very accurate cubic LSB-EOS proposed by Lienhard, Shamsundar and Biney [1] has to be reduced, first of all, to the certain specific form. The aim is here the further compatibility with the GFA-assumptions of Eq.(3). In terms of original PCS-denotations LSB-EOS is:

$$\pi = \frac{\tau}{r+b} - \frac{a}{\tau^\lambda \left[(r+c)^2 - d^2 \right]}, \quad (10)$$

where the volume *order parameter* $(v-v_c)/v_c$ and the actual Z_c are coupled by the specific reduced density variable:

$$r = Z_c(v-v_c)/v_c = Z_c(1-\omega)/\omega. \quad (11)$$

Since both scaled so dimensional “densities” are coupled too: $P_c/kT_c = \rho_c Z_c$,

one can add these CP-parameters to the adjustable Riedel's PCS-factor α_{Ri} given in [1] by the following linear combination:

$$\alpha_{Ri} = \left. \frac{d\pi_v}{d\tau} \right|_{\tau=1} = \alpha(1+\lambda) - \lambda. \quad (12)$$

All other LSB-coefficients are expressed in terms of the reference α -parameter: $b = 1/\alpha$, $a = (1-b)^3$, $c = (1-b)/2$ and $d^2 = c^2(1-4b)$.

The adjustable meaning of λ -parameter in Eq.(12) has been changed below by *two accepted here FT-identities*: $\alpha_{Ri} \equiv A_c$, $\alpha \equiv A_c^0 = 4$ usable in Eq.(3). This replacement leads to the expressions of parameter λ and LSB-EOS itself in the more appropriate for comparison forms:

$$Z_{LSB} = \frac{4Z_c}{4Z_c(1-\omega) + \omega} - \frac{27Z_c\omega}{64\tau^{\lambda+1} \left[Z_c + \omega(Z_c^0 - Z_c) \right]^2}. \quad (13)$$

Thus the exponent $(\lambda+1)$ of a reduced temperature τ becomes f -dependent and has two distinct f -values (see Eq.(3)):

$$\lambda_g + 1 = (A_c - 1) / (A_c^0 - 1) \quad (a) \quad \lambda_l + 1 = 1 (\lambda_l = 0) \quad (b). \quad (14)$$

To test the predictive capability of both equalities at the given CP-parameters and for the entire range of (g,l) -transition, the precise CXC-data of argon tabulated in [18] have been substituted in Eq.(13). The very informative results of such substitution are represented in two variants by Figs. 1a, 1b. The failure of the *well-constructed, accurate and flexible but unified* LSB-EOS [1] becomes evident from Fig. 1b obtained by substitution of the tabular $\omega_l(\tau)$ -densities for Ar [18]. Even the sign of revealed curvature for the $P_v[\rho_l(T)]$ -functional is wrong in this case because it *resembles a spinodal instead of binodal*.

It is straightforwardly to test also that the accepted and reliable [18] CP-values: $Z_c = 0.2919$ and $A_c = 5.943$ (see Fig. 1b) correspond only to the specific value $\lambda_g = 0.6477$ by the reasonable extrapolation of the critical isochore $\omega = 1$:

$$Z_{LSB} - 1 = 4Z_c - 1 - 3Z_c / \tau^{\lambda_g+1}. \quad (15)$$

It gives the crossing with Zeno-line ($Z_{LSB}^{ig} = 1$) at the B -point $\tau_B = 2.728$ (while the close value $\tau_B = 2.627$ follows from Table 1). On the other hand, the vdW-value of $\lambda_l = 0$ from Eq.(14b) overestimates strongly τ_B by the same Eq.(15). Besides, the trend $\tau \rightarrow 0$ in Eq.(13) does not provide a possibility to obtain the respective ω_B -estimate. It is in contradiction to the simple Timmermans' correlation: $\omega_B = 3.426$ following from Table 1.

To revise the evident failure of a unified EOS at any efforts to describe reasonably and simultaneously both CXC-branches, one should be concerned, firstly, about the predictive description just of a single l -phase with its CP-position in accordance with the concept of CVL-diagram [5,6]. It is based exclusively on the measurable at

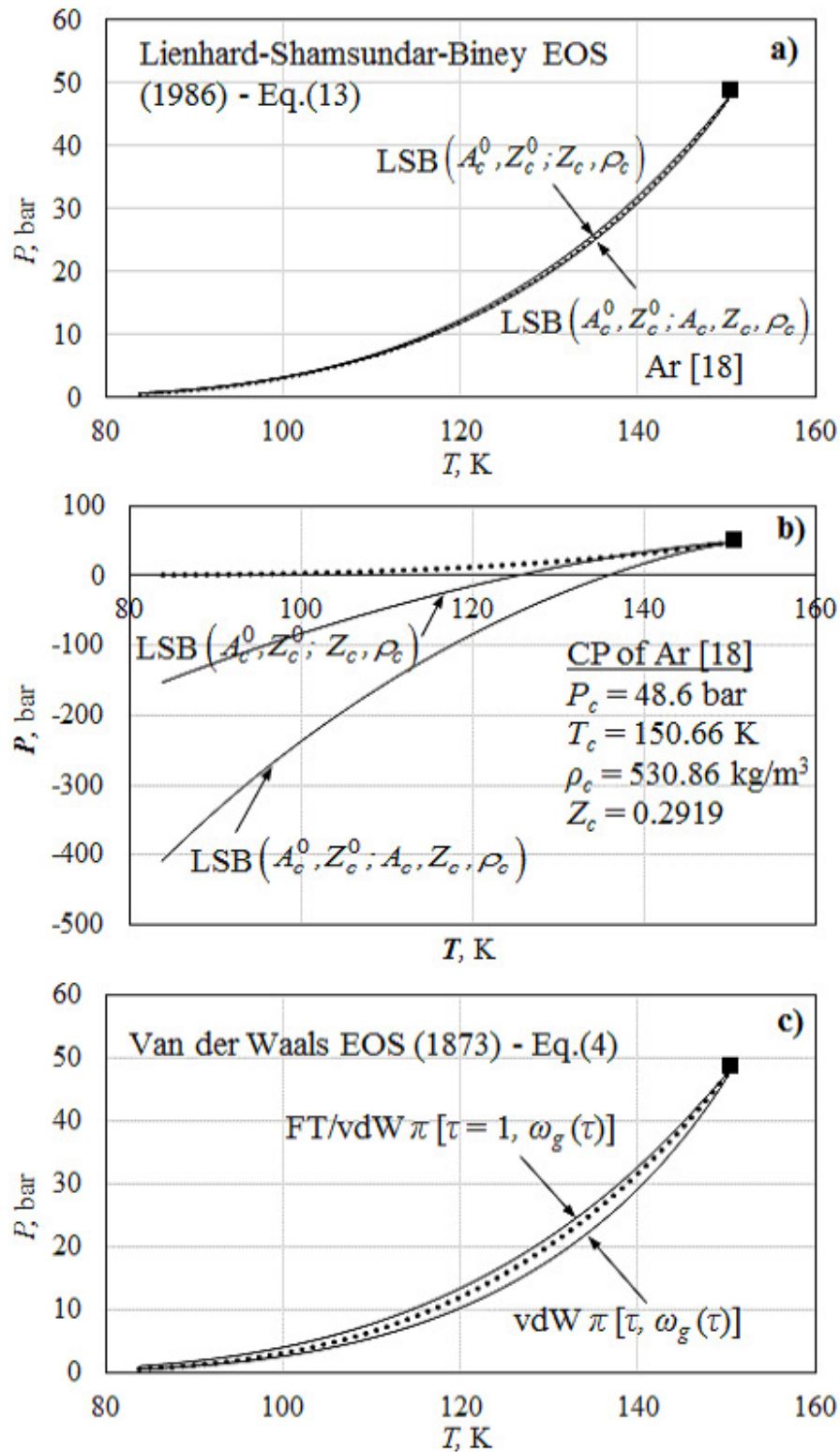


Fig. 1. Test of a vapor-pressure functional of density $P_v[\rho_f(T)]$ carried out either by substitution of saturated vapor $\rho_g(T)$ – tabular data for Ar [18] in the unified LSB-EOS (Fig.1a) or – of saturated liquid $\rho_l(T)$ – tabular data [18] (Fig.1b). Fig.1c compares the original vdW-EOS with its critical reduced isotherm $\tau=1$ used by FT/vdW-EOS to predict the saturated $\rho_g(T)$ -branch [9].

atmospheric pressure P_0 input data of one-phase liquid $\rho(P_0, T)$. Then the more convincing and realistic than a spinodal's hypothesis procedure should be introduced to estimate the new locus of *ml*-limit. At last, the unique feature of the critical vdW-isotherm $\tau = 1$ illustrated by Fig. 1c has to be used to re-establish consistently with the *predicted* CP-position also the remaining *g*-branch.

III. Non-classical bound of metastable liquid (*ml*-limit) in macroscopic gaussian (*g*)-regime of CVL-diagram. *The Gaussian (g)- and mesoscopic (m)-regimes of fluctuations estimated by GFA-principle [5-9].*

The ultimate predicted results of CVL-diagram for the *macroscopic* Gaussian [5] (i.e. thermodynamic) level of a finite-volume scale $V_{(g)} > V_{(c)}$ (its correlation estimate is denoted here by brackets) and for the underlying *mesoscopic* level $V_{(m)} \leq V_{(c)}$ of a discrete (N, V) -system should be in correspondence with the observable (i.e. measurable) thermodynamic properties of any *f*-states. The used subscripts in brackets (*g*) and (*m*) correspond to the above volume's scales termed by FT-model, in brief, *Gaussian* and *mesoscopic* regimes of a fluctuational behavior. Itself existence of the supposed *correlation boundary* $(N_{(c)}, V_{(c)})$ between them for an equilibrium (N, V) -system implies that the given equilibrium *f*-point $(\rho_f = N/V \approx N_{(c)}/V_{(c)}; T_f, P_f)$ belongs to the single-phase EOS-surface [31].

CP itself and its close asymptotic vicinity tend to the enormous numbers of the simultaneously correlated particles $N_{(c)}$ “immersed” in the unknown, a priori, correlation volume $V_{(c)}$. Due to this fundamental constraint of criticality, any thermophysical measurement or simulation near CP is naturally *mesoscopic one* (i.e. it belongs to *m*-regime). Hence, such less correlated *m*-volumes $V_{(m)}$ can be attributed either to stable or to metastable *f*-points of an EOS-surface $P(\rho, T)$ only if their thermodynamic bounds are previously estimated. The well-established results performed by Hill [21], Rowlinson and Widom [32-34], Penrose and Lebowitz [35], Scripov [36], Lienhard and co-authors [1, 2], Corti and Debenedetti [3] and by other investigators [5, 6, 37-43] become relevant. Our aim below is to show that a common “Procrustean bed” of the unified EOS may be the serious restrictive feature of all above considerations especially in the extended CP-vicinity. The non-Gaussian behavior of non-Gibbsian *f*-phases is the most striking feature of *m*-regime. One needs the “tool” to take into account here the locally-heterophase fluctuations in a FLUID.

In particular, authors [3] have developed the appropriate technique of a *restricted* N, V, T -ensemble for the Monte Carlo algorithm in the framework of a standard coarse-grained analysis. Its specific feature is the choice, on the ad hoc basis, of the certain *allowed limit* for density fluctuations: $\delta N \geq \Delta N$ to imitate the *about homogeneous* (i.e. Gaussian by nature) *f*-state inside the metastable and even unstable regions. The upper bound on the severity of the δ -fluctuation constraint has been determined by the statistical fluctuation equality [22, 23]:

$$\delta \equiv \frac{\langle (\Delta N)^2 \rangle}{\bar{N}} = kT \left(\frac{\partial \rho}{\partial P} \right)_T \equiv \rho kT \chi_T. \quad (16)$$

It was derived for an unconstrained single-phase system in the thermodynamic limit. The boundary value ΔN has been calculated by authors [3] for the saturated LJ-liquid branch $\rho_l(T)$ taken from the fundamental EOS constructed by Johnson et al [10]. More accurately, the separately simulated CXC-data for LJ-fluid, obtained previously by Lotfi et al [20], were incorporated in this rather complicated unified EOS as an auxiliary information. These preliminary CXC-data were approximated by the scaling-type empirical correlations, including those for $P_v^*(T^*)$ -function.

We intend to demonstrate that the introduced by GFA-principle the bound *rule of a unit fluctuation compressibility* [5] in Eq.(16)

$$\delta \equiv kT (\partial \rho / \partial P)_T = (\tau / Z_c) (\partial \omega / \partial \pi)_\tau = 1 \quad (17)$$

provides the new very simple estimate of the realistic *ml*-limit. It corresponds to the inverse bulk modulus [44] which is independent on the absolute value of density. We extend this thermodynamic equivalent of the *direct correlation function integral* [5] to any *l*-states including supercritical ones. Their steady existence was corroborated by our FT/LJ-based MD-simulation and by its comparison [37,41] with the available experimental data on *l*-metastability [1, 2, 36]. The subcritical locus of *ml*-limit can be obtained without any appeals to the *unachievable* singular spinodal locus where: $\chi_T \rightarrow \infty$. In a finite-volume (N, V) -system the local isothermal compressibility χ_T and isobaric expansivity α_P should be always the finite quantities. An independent thermodynamic control of admissible metastable *l*-fluctuations has been provided by GFA-principle [5, 6, 9]. It was earlier applied not only to the widely usable for liquids reduced isothermal bulk modulus [44]:

$$\left[\frac{\partial}{\partial \rho} \left(\frac{P_f}{kT} \right) \right]_T \equiv \left[\frac{\partial (Z_f \rho)}{\partial \rho} \right]_T = Z_f + \rho \left(\frac{\partial Z_f}{\partial \rho} \right)_T. \quad (18)$$

but also to its isobaric “counterpart”:

$$\left[\frac{\partial}{\partial \rho} \left(\frac{P}{kT_f} \right) \right]_P \equiv \left[\frac{\partial (Z_f \rho)}{\partial \rho} \right]_P = Z_f + \rho \left(\frac{\partial Z_f}{\partial \rho} \right)_P. \quad (19)$$

Let us note for comparison that the thermodynamic formalism adopted by the different variants of GRG-methodology [27-29, 45] is quite different:

$$Z_{rep} = \frac{\rho}{kT} \left[\frac{\partial}{\partial \rho} \left(\frac{f_{rep}}{\rho} \right) \right]_T \equiv \frac{\rho}{kT} \left[\frac{\partial}{\partial \rho} \left(\mu_{rep} - \frac{P_{rep}}{\rho} \right) \right]_T. \quad (20)$$

It starts [27] from the singular purely repulsive hard-sphere (*hs*-) model Z_{rep} to switch then on the impact of a pair attraction $\phi_{att}(r)$ by the recurrent process. We have added the second identity in Eq.(20) to emphasize that the implied here Legendre transformation: $P(\mu, T) = \mu \rho - f(\rho, T)$ can be fulfilled, in principle, at any arbi-

trary relationship between two *unmeasurable* (i.e. untestable *by experiment*) quantities of the Helmholtz's free energy $f = F / V$ *per unit volume* and the Gibbs' chemical potential $\mu = G / N$ *per particle*. This “element of uncertainty” makes the overall set of GRG-iterations to be implicitly dependent on the choice of input physical model. In this context, the use of any locally-singular imitation of a continuous fluid behavior by the hard- or soft-spheres (*ss-*) the rectangular (square) or triangular wells (*sw-* and *tw-*), the infinitely weak and infinitely long-ranged (Kac's type potential) or finitely strong and short-ranged (Yukawa's type potential) etc. is not a completely satisfactory choice from the physical viewpoint. Such oversimplification leads not only to the artificial “symmetrization” of a GRG-predicted CXC for real fluids [28, 29]. Another undesirable consequence is the serious uncertainty in two main potential parameters (ε, σ) arisen due to the model-dependent appearance of a third parameter (see Sect. IV).

Instead of an approximated free-energy $(f(\rho, T) / \rho)$ -functional of Eq.(20) used to derive the GRG-methodology [27], both introduced by Eqs.(18,19) functionals can be specified along the actual coexisting CXC-branches of a fluid: $Z_g[\rho_g(T)]$ and $Z_l[\rho_l(P)]$. They tend at the parallel trends $\rho_f \rightarrow \rho_c$ to the common CP-value Z_c . Let us note that this main PCS-factor [11,12] was used in GRG-procedure only as the *input known parameter*, at the determination of CP-location. In contrast to all intents and purposes of its authors, the adopted GRG-criterion for finding CP-isotherm $T = T_c$ [27] at the given actual Z_c as the curve with an *inflection point* (it determines CP-density ρ_c) and with *the horizontal tangent CP-isobar* P_c is an *essentially mf-one by nature*:

$$(\partial P / \partial \rho)_{T_c^0, \rho_c^0} = 0 \quad (a) \quad (\partial^2 P / \partial \rho^2)_{T_c^0, \rho_c^0} = 0 \quad (b) . \quad (21)$$

Such classical definition of the so-called *Andrews-van der Waals' CP* [32] is legitimate only if the concept of a unified EOS has been implicitly adopted.

GFA-principle introduces the alternative criterion to determine an unknown CP-location and, mainly, its ρ_c -value [6] by the system of two asymptotically divergent CP-equalities:

$$\chi_{T_c} = \frac{Z_c}{P_c} \cdot \frac{1}{\left[Z_g + (\partial Z_g / \partial \rho)_{T_c} \rho \right]_{\rightarrow 0}}, \quad (22)$$

$$\alpha_{P_c} = \frac{Z_c}{T_c} \cdot \frac{1}{\left[Z_l + (\partial Z_l / \partial \rho)_{P_c} \rho \right]_{\rightarrow 0}}. \quad (23)$$

Hence, the *mf*-CP determined by Eq.(21) never appears in CVL-diagram.

CVL-diagram and locus of *ml-limit* predicted in *g-regime*. In the practical application of the Gibbs' differential thermodynamic forms (for instance, to produce the non-equilibrium trajectories by integration) one needs an adequate EOS in the whole region of *f*-states. It is of great importance to predict with a reasonable accuracy the

experimentally unknown thermophysical properties far away from the well-recognized ranges: (T_c, T_t) and (P_c, P_t) of VLE-diagram. The proposed below methodology of CVL-diagram maps out concrete measures to realize such a promising plan. Its essential ingredient and a first step is the construction of a realistic CVL-sketch in g -regime for its further specification in the whole f -range of interest.

An example of CVL-diagram shown in Fig. 2 for Ar combines the main experimental projections of its VLE-diagram [18] represented by symbols with the respective projections of the following four loci: 1) classical spinodal (sp): $(\partial \bar{P} / \partial \bar{p})_{\bar{T}} = 0$; 2) classical quasi-spinodal [46] (qsp): $(\partial^2 \bar{P} / \partial \bar{p}^2)_{\bar{T}} = 0$; 3) new metastable liquid (ml)-limit: $(\partial \bar{P} / \partial \bar{p})_{\bar{T}} / \bar{T} = 1$; 4) classical Zeno-line (ZL): $\bar{P} / (\bar{p} \bar{T}) = 1$. The use of B -variables (Table 1) and the choice of basic vdW-EOS (4) for l -phase are restricted in g -regime by the equality $A_c^0 = 4$ from Eq.(3b) while Z_c -value is actual ($Z_c^{Ar} = 0.2919$ [18]). The latter is necessary to convert by Eqs.(5) the respective equations of above loci into PCS-variables of Fig. 2:

$$\bar{T}_{sp} = 2\bar{p}(1 - \bar{p})^2 \quad (a) \quad \bar{P}_{sp} = \bar{p}^2 - 2\bar{p}^3 \quad (b), \quad (27)$$

$$\bar{T}_{qsp} = (1 - \bar{p})^3 \quad (a) \quad \bar{P}_{qsp} = \bar{p}(1 - 3\bar{p}) + \bar{p}^3 \quad (b), \quad (28)$$

$$\bar{T}_{ml} = \frac{2(1 - \bar{p})^2}{2 - \bar{p}} \quad (a) \quad \bar{P}_{ml} = \frac{2\bar{p}(1 - 2\bar{p}) + \bar{p}^3}{2 - \bar{p}} \quad (b), \quad (29)$$

$$\bar{T}_{ZL} = 1 - \bar{p} \quad (a) \quad \bar{P}_{ZL} = \bar{p}(1 - \bar{p}) \quad (b). \quad (30)$$

We suppose that the collected here bounds provide a realistic information for the further detailed study of any simple or complicated substances in the whole range of its aggregate g -, l -, f -, s -states. Let us remind, once more, that the final knowledge of CVL-diagram in CP-vicinity should include the peculiarities of m -regime (Sect. IV). Besides, the reliable information about GAS and FLUID regions shown in Fig. 2 cannot be obtained without the asymptotic A_c -slope for $P_g(T) \approx P_v(T)$ -branch and without the additional $P_l(T)$ -branch originating from the actual CP (Sect.II). Therefore, we have depicted the standard VLE-diagram by diamond-symbols and the actual CP – by black-square to outline, in particular, a predictive strategy if these CXC-data are unknown. In this case, the role of CVL-diagram, a priori predicted by Eqs.(27-30), becomes especially valuable.

We consider three congruous domed qsp -, ml -, ZL -loci in the (π, τ) - and (π, ω) -projections as the basic ones for the construction of CVL-diagram. The classical sp -locus is, at best, the subsidiary one. Indeed the formal role of latter is re-stricted by its crossing with qsp -locus to predict the Andrews-van der Waals mf -CP in accordance with its classical definition by Eq.(21). Itself thermodynamic existence of such *point of intersection* became recently the object of an aggressive polemic [47, 48] between Woodcock and some adepts of scaling phenomenology. The first author revealed (erroneously from the viewpoint of GFA-principle but rather plausibly in the context of empirical, very precise unified EOS of the type [17, 18]) an *wide two-di-*

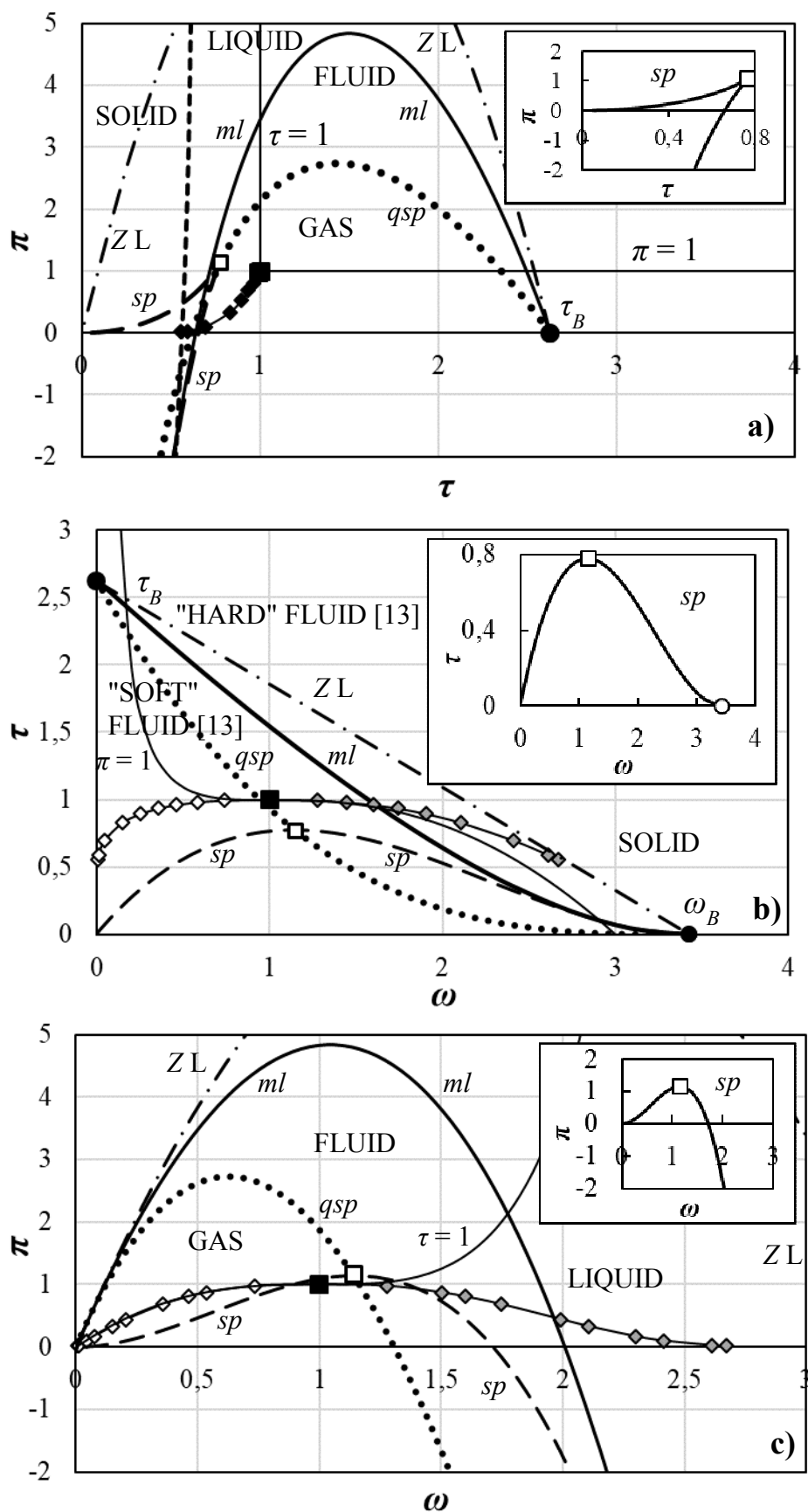


Fig. 2. CVL-diagram for Ar in g-regime formed by its basic loci (qsp , ml , ZL – see comments in text) and comparison with the classical spinodal (sp – see insets and dashed lines) imposed on the experimental VLE-diagram.

mensional region of supercritical *qsp*-states in the (P, ρ) -plane termed the *mesophase* by him [48]. Its “bottom”, in accordance with such phenomenology, corresponds to the *percolation density range of a critical coexistence line* formed by the special set of *sp*-states instead of a single *mf*-CP. This concept has been seriously criticized [48] but, unfortunately, in the same framework of a *unified EOS hypothesis* applied to the non-classical criticality. Just the classic WMG-hypothesis is the main obstacle, from our viewpoint, to reconcile the above controversial arguments in which authors confuse the quite different notions of actual CP and *mf*-CP. In accordance with Fig. 2a) the first point shown by black square is really the *point of intersection* for two critical loci $\tau = 1$ and $\pi = 1$ (Woodcock rejects such a possibility) but it becomes the point in which both curves are *tangent* one to another in two other projections 2b), 2c). At the same time, the Gibbs’ phase rule is really in contradiction (Woodcock is right in this claim) to the fictitious *mf*-CP (white square). Moreover, CVL-diagram provides the evident alternative explanation for the percolation peculiarities called the *supercritical mesophase* in [47, 48]. We have used the more habitual term FLUID for the region of supercritical *f*-states located between *qsp*- and *ml*-loci. In other words, this region with the actually negligible but still finite *positive* curvature $(\partial^2 P / \partial \rho^2)_{T^+} \gtrsim 0$ and the *positive* compressibility $(\partial P / \partial \rho)_{T^+} > 0$ separates in CVL-diagram GAS from metastable (supercritical here) LIQUID. The evident fluctuation flattening of the experimental CXC-top is especially expressive in the (τ, ω) -plane.

There are three fundamental *B*-points of a substance well-established by the asymptotic trends of all basic loci in CVL-diagram. The first is *B*-temperature: $\tau_B = 2.625 (\omega \rightarrow 0)$ which gives the realistic estimate: $T_B = 395.8$ K for Ar [11,16]. The second is *B*-density $\omega_B = 3.426 (\tau \rightarrow 0)$, which corresponds to the value $\rho_B = 1818.6$ kg/m³ for Ar. The mechanical *sp*-locus tends asymptotically to the *B*-point $\omega_B (\tau \rightarrow 0)$ too. At last, the common third asymptotic point of the negative *B*-pressure: $\pi_B = -30.832 (\tau \rightarrow 0; \omega \rightarrow \omega_B)$ corresponds to the quite realistic [36] estimate: $P_B = -149.8$ MPa for Ar. The dashed bold line of *l,s*-transition shown only in Fig. 1a) has been re-constructed in the present work by the semiempirical Simon’s correlation [11] on the base of this P_B -value.

Fig. 3 in which the predicted Z_c -dependent (see Eq.(17)) *ml*-loci are shown for the set of very different substances emphasizes the GFA-universality going beyond the PCS-frameworks [11, 12]. Its another aim is to demonstrate the *indicative value just of l-branch* $\rho_l [P_l(T)]$ represented for comparison by the experimental CXC-data used earlier for its discussion in [9]. In particular, one may see from two variants of the Guggenheim’s type [22] projections on the (τ, ω) - and (π, ω) -planes, that namely the set of *l*-branches is evidently stratified for such groups as the PCS-similar substances Ar and C₂H₆, from one hand, and the molecular H₂O, from the other hand. The fundamental meaning of all *ml*-loci becomes apparent since their about common crossover point (shown in Fig. 3a) by the white circle) *divides accurately l-branch*

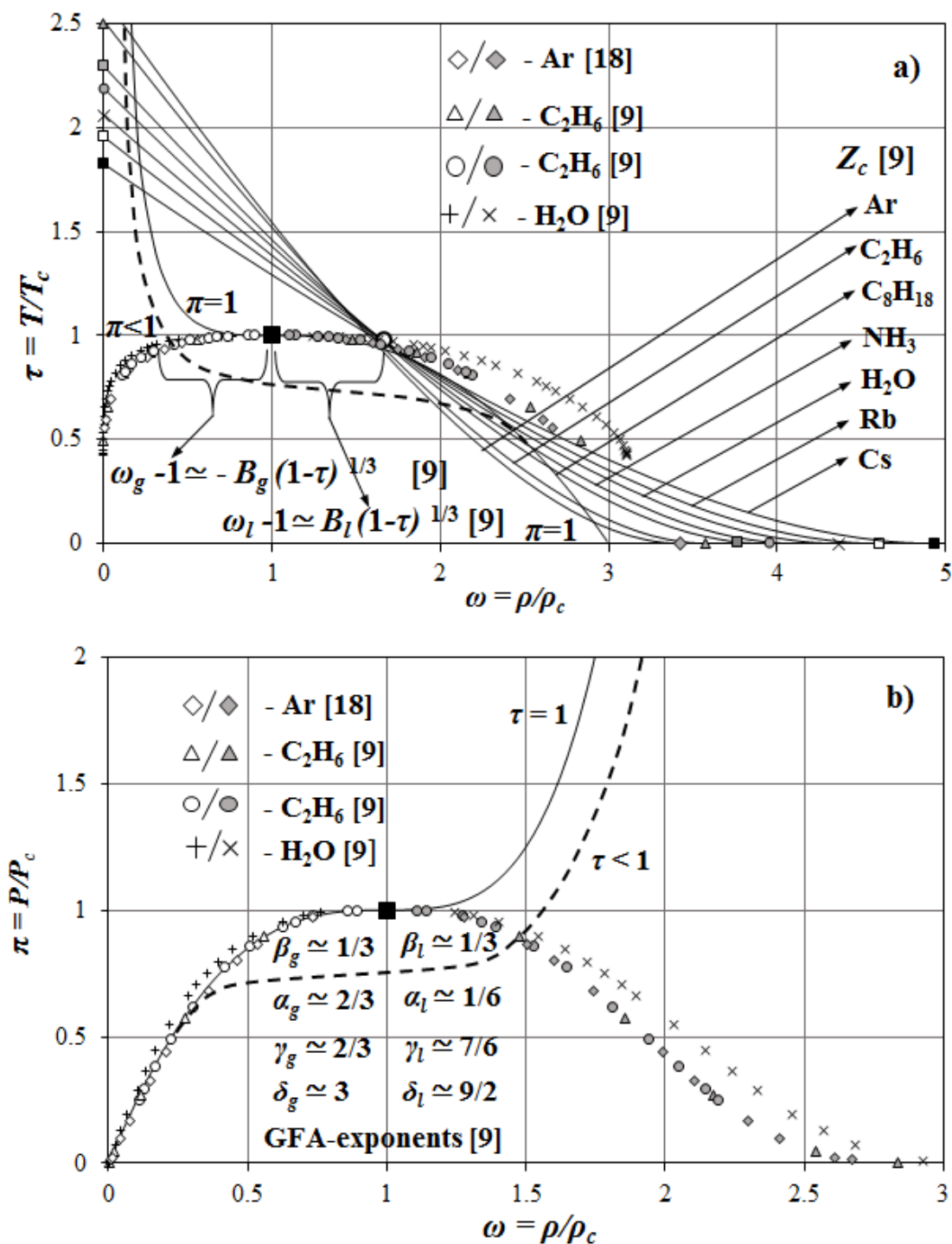


Fig. 3. The predicted by CVL-diagram ml -boundaries of a supercritical ($\tau < 1$), subcritical ($1 \geq \tau \geq \tau_t$) and low-temperature ($0 < \tau < \tau_t$) metastable liquid are compared with the experimental CXC-data for Ar, C_2H_6 , H_2O .

3a) The reduced critical vdW-isobar ($\pi = P/P_c = 1$) is the envelop (caustics) of all subcritical isobars ($\pi < 1$) (one of them is schematically represented in Fig. 3a by the dashed line). 3b) The reduced critical vdW-isotherm ($\tau = T/T_c = 1$) is the envelop (caustics) of all subcritical isotherms ($\tau < 1$) (one of them is schematically represented in Fig. 3b by the dashed line). Any unstable f -states cannot be revealed in a finite-volume closed (N, V)-system by the adequate experiment or simulation (GFA-conclusion).

onto the region of universal criticality and the region of its substance-dependent behavior. Thus, it is naturally to use this feature below to specify any simple or complex molecular force-field. The collected in Fig.3b) GFA-estimates of critical exponents for CXC correspond, in total, to the known Griffiths-Wheeler's classification of near-critical isolines [49, 50].

IV. Peculiarities of pseudo-homogeneous criticality in m-regime and crossover problem. *Existence of non-Gibbsian locally-heterogeneous FLUID-phase in supercritical m-regime and VAPOR-phase in subcritical m- and g-regimes.*

There were many long-standing and recent interesting efforts [13-15, 24-29, 46-59] to specify the different structural types of SCF (supercritical fluid)-behavior in the extended so-called *compressible fluid* region. Even this term seems to be rather elusive. As a rule, the main goal of such specification is a search for the certain line of the thermodynamic supercritical continuation in the (P, T) -plane. It exists supposedly for the unique at subcritical T^- -temperatures vapor-pressure curve $P_v(T)$. There are several well-known “candidates” for this aim related by different authors to the famous names of Semenchenco [46] (*quasispinodal* (*qsp*) or the line of inflection points), Bernal [51] (*hypercritical line* of the maximum for isobaric heat capacity $C_p = (\partial h / \partial T)_p$), Widom [52-54] (generalized *near-critical locus* of the maxima for C_p , isothermal compressibility $\chi_T = (1/\rho)(\partial \rho / \partial P)_T$ and isobaric expansivity $\alpha_p = -(1/\rho)(\partial \rho / \partial T)_p$), Frenkel [55] (*dynamic boundary* between the *rigid liquid* and *nonrigid liquid*). The latter nomenclature resembles formally one introduced by Ben-Amotz and Herschbach [13] to separate “*hard*” *fluid* from “*soft*” *fluid* by Zenoline in (τ, ω) -plane (see Fig. 2b). However, the Frenkel line bears even the more impressive resemblance with the *ml*-locus introduced in the present work. Indeed, both are not related to the actual CP-position. Nevertheless, their slopes in the (τ, ω) -plane are opposite one to another.

The *ml*-locus as well as two other basic curves (*qsp*- and *ZL*-loci) of CVL-diagram realize the GFA-concept of a *longitudinal crossover connecting two asymptotic Boyle's points* (Sec. II) *in all EOS-projections*. The inhomogeneous cluster-like structure of a region constrained by *qsp*- and *ml*-loci in Fig. 2 manifests itself only in *m*-regime at $(T^+ \geq T_c)$ -conditions while in *g*-regime it can be formally considered as the Gibbsian phase. However, the same region demonstrates at subcritical $(T^- < T_c)$ -conditions the steady percolation structure of a vapor-liquid non-Gibbsian phase composed by voids and clusters in *g*-regime too. In contrast, majority of the different crossover variants discussed in above-cited works can be termed a *transversal crossover in which the density becomes the main transformation parameter instead of temperature*.

As a rule, the foundation adopted in this case for the crossover identification is the *model-dependent* and, hence, *non-universal*. More accurately, to specify, for example, the location of dynamic bound between rigid and nonrigid liquid one adopts

[55] the balance condition for the kinetic energy per particle E_{kin} / N and its mean potential energy E_{pot} / N . The latter is determinable only by the nearest N_c particles-neighbors located within the certain cutoff radius: $r \leq r_c$:

$$E_{kin} / N = 3kT / 2 \approx (N_c - 1) \sum_{i,j} \phi_{i,j}(r \leq r_c) / 2. \quad (31)$$

An attempt to confirm the universality of such finding was performed by two antipodal models of f -states: 1) the realistic LJ-fluid with the cutoff radius $r_c = 2.5$; 2) the singular and unrealistic (at least, in a range of “soft” fluid (Fig. 2b) with the dominance of attraction) purely repulsive model of ss -fluid. The serious restrictive feature of ss -model (studied comprehensively long ago by Hoover and co-authors [60]) is an absence of VLE-transition. Supposedly, the similar highly-modelistic absence of VLE-transition should be also demonstrated by the very “narrow and deep” singular attraction of the type that introduced in a combination with hs -model by Yukawa at the description of atomic nuclei [61].

From the viewpoint of CVL-diagram, any molecular-based crossover variants have to be controllable by the realistic thermodynamic EOS-model $P(\rho, T)$ without an appeal to the model-dependent, unmeasurable equilibrium chemical potential $\mu(P, T)$ and free energy $f(\rho, T)$ (Sect. III). In other words, one should prefer to supplement the $P(\rho, T)$ -description with analysis of a crossover problem in terms of the measurable caloric EOS $e(T, P)$ for thermal (internal) energy. This function is expressed in the FT-model, by its non-natural thermodynamic variables because in accordance with the Gibbs’ formalism: $e = e[s = -(\partial\mu / \partial T)_P, v = (\partial\mu / \partial P)_T]$:

$$C_P \equiv \left(\frac{\partial h}{\partial T} \right)_P = \left(\frac{\partial e}{\partial T} \right)_P + P \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_P \equiv \left(\frac{\partial e}{\partial T} \right)_P + P v \alpha_P. \quad (32)$$

Such substitution of an actual measurable enthalpy $h(T, P)$ instead of its entropy-dependent thermodynamic “counterpart”: $h = h(s, P) = e(s, v) + P v$ seems to be highly desirable, especially, in m -regime where the serious problem arises. This is an inherent dependence of all thermodynamic fields $\mu; P, T$ on the arbitrarily chosen extensive parameter (N or V) in such traditional statistical ensemble [23] as the isobaric ($N; P, T$) and/or grand-canonical ($V; \mu, T$) ones. The study of “incompressible (N, V)-systems” alongside the fixed isochore: $\rho = N / V$ becomes, in this context, preferable dust in m -regime.

The FT-model developed earlier [7-9] and used in the present work excludes the itself traditional WMG-notion of an *isotherm-isobar* determined as a line of a phase transition with the continuously variable densities. The latter leads not only to the formal divergences of compressibility χ_T and expansivity α_P everywhere within the classical mf -binodal. Indeed, the choice of the standard grand-canonical ($V; \mu, T$) or isobaric ($N; P, T$)-ensembles *with two fixed coordinate-fields* cannot define comprehensively [32] the state of two-phase or, generally, heterophase assembly. Both pairs

of their conjugated momenta-densities: $\rho, \sigma = \rho s$ or specific (per mole or per particle) quantities: v, s may vary locally within the given limits *without changing of the fixed fields*: μ, T or P, T respectively. In other words, the transformation of the measurable P, v, T EOS-surface into that determined exclusively by the fields: P, μ, T *Gibbsian-surface* (see, for example [48, 49]) might, in principle, "wash off" the realistic heterophase structures of real fluids and their mixtures.

Thermodynamics assumes a possibility of the Gibbsian (i.e. macroscopic) isothermal differentiation in g -regime applied to the thermodynamic *fields* of pressure P and chemical potential μ . The latter is determined for a pure substance as the specific (per particle) Gibbs' uniform function: $G = N\hat{\mu}(T, P)$. The methodology of a unified EOS postulates that its non-natural variable of the mean (i.e. uniform) number density $\rho = N / V = 1 / v$ can be used as independent one. The aim is either to realize the known Maxwell's rule at $T^- < T_c$ or to define the "extensive state function of the mesophase rigidity" R_m , for example, proposed in [48] at $T^+ \geq T_c$:

$$(dP / d\rho)_{T \geq T_c} = \rho(d\mu / d\rho)_{T \geq T_c} = R_m(T^+). \quad (33)$$

This conventional local ρ -parametrization of the Gibbs-Duhem's differential form is based on the implied assumption of a smooth EOS-surface $\rho(P, T)$. It becomes incorrect one (due to the inconsistent choice of independent variable) if the finite-volume *small* (N, V) -systems are composed by the small number of constituent particles within m -regime. In this case, one has to distinct [21] the *uniform* above-mentioned chemical potential $\hat{\mu} = G / N$ from its local differential form $\mu = (\partial G / \partial N)_{T, P}$. Such distinction leads to the N -dependent difference, which one has to take into account at the simulation of two-phase f -states. The Gibbsian description related to the single ("test") particle moving in a homogeneous field $\mu(T, P)$ should be modified in this case by the N -dependent equality accordingly to the Hill's concepts [21]:

$$(\partial \hat{\mu} / \partial N)_{T, P} = (\mu - \hat{\mu}) / N \equiv \Delta \mu / N. \quad (34)$$

Such refinement of the standard *test-particle* methodology proposed by Widom [24], is especially important due to the mesoscopic, in fact, (m -) volumes of the mostly simulated VLE-diagrams. Hill [21] emphasized long ago that *small system effects in the regions of phase transition and criticality are especially noticeable*. In particular, an additional independent variable N (discrete by nature) should be introduced in the following Clausius-Clapeyron's system of equalities. It can be considered as the formal sign of *mesoscopicity* in m -regime:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_N = \frac{s_g - s_l}{v_g - v_l} \equiv \frac{\Delta s}{\Delta v}, \quad (35)$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial N} \right)_P = \frac{\Delta \mu}{N \Delta s} \quad (a) \quad \left(\frac{\partial P}{\partial N} \right)_T = -\frac{\Delta \mu}{N \Delta v} \quad (b), \quad (36)$$

where the left-hand sides and the difference $\Delta v = (\rho_l - \rho_g) / \rho_g \rho_l$ are measurable by experiment or by numerical simulation. Hence, the unmeasurable entropy-dependent differences $\Delta \mu$ and Δs may be appropriately estimated namely by Eqs.(34-36). The implied differential equality between two *uniform chemical potentials* $d\hat{\mu}_g = d\hat{\mu}_l$ taken alongside of the single $P_v(T)$ -curve was adopted in the field space to derive Eqs.(35, 36).

The authors of the dynamic crossover [55] have used the semiempirical interpolation function (we changed in its relaxation times the denotations of the respective densities) for the *thermal energy* $e(T, v = \rho^{-1})$:

$$e \equiv \frac{E}{N} = kT \left[3 - \left(\frac{\rho_0}{\rho} \right)^3 \right]. \quad (37)$$

Let us remind that the gibbsian *internal energy* is a function $e(v, s)$. The following contribution of compressibility at the description of a *simulated* potential energy by Eq.(31) has been also accepted for LJ-fluid [59]:

$$E_{pot} = E_{LJ}(V) - E_{LJ}(V_0) + P_0(V_0 - V), \quad (38)$$

where V_0 corresponds to the volume of minimal possible (negative) pressure P_0 at zero temperature. The advantages of CVL-diagram becomes also obvious in the context of such natural choice for the zero-level of potential energy. Indeed, at any given number of simulated LJ-particles N with a dominance of attraction both above parameters (V_0, P_0) correspond exactly to the B -parameters predicted in Sect. III. Three basic loci of CVL-diagram with the negative slopes *coincide just at this B-point*. Besides, the local definition of the calculated potential energy by Eq.(31) used in [55] is a *uniform* by nature. Hence, it leads sooner to the concept of Zeno-line (with its compensation of attractive and repulsive contributions) than to the presumable compensation of kinetic and potential contributions. The latter was postulated to determine the location of Frenkel's line with its positive slope in the (τ, ω) -plane.

Crossover problem in CVL-diagram. One may note that the accepted in the described procedure definition of the kinetic energy by Eq.(31) is exclusively the T -dependent and ig -one. It is also adopted by any simulation methodology [62-64] at the imitation of an actual fixed temperature. However, the concomitant selection [55] of the “best” critical LJ-parameters recommended in [10, 20] $T_c^* = 1.31$, $\rho_c^* = 0.314$ becomes inconsistent with both GFA-estimates for Ar reported, for example, in [6]: $T_c^* = 1.412$; $\rho_c^*(A_c) = 0.1905$; $P_c^*[\rho_g^*(T^*) \rightarrow \rho_c^*(A_c)] = 0.0785$ and $T_c^* = 1.412$; $\rho_c^*(A_c^0) = 0.1592$; $P_c^*[\rho_l^*(T^*) \rightarrow \rho_c^*(A_c^0)] = 0.0656$. Two variants of LJ-reduced critical density manifest the meso-fluctuations. This significant distinction and the prescribed critical “jump” of the reduced mechanical variables (Sect. II) are easily explainable. The aim of the present work is the usage of the universal realistic short-

range FT/LJ-potential in simulations performed *for any substance with the explicit CVL-diagram*. Oppositely, the above “best” CP-values together with the strongly overestimated semiempirical LJ-estimates [10, 20]: $P_c^* = 0.126$, $Z_c = 0.3063$ describe, at best, the LJ-fluid itself. One obtains the shifted values of parameters for the real Ar with its experimental CXC- [17] and CP-location: $T_c = 150.66$ K; $\rho_c = 0.531$ kg/cm³; $P_c = 4860$ kPa; $Z_c = 0.2919$ [18]. GFA-estimates of the effective molecular parameters for *g*-phase of Ar: $\varepsilon/k = 106.7$ K; $\sigma_g(A_c, P_c) = 0.2877$ nm become essentially less than the conventional [23] ones: $\varepsilon/k = 119.8$ K and $\sigma = 0.3405$ obtained from the theoretical second virial coefficient $B(T)$ [65]. We state now that the latters are systematically overestimated for any other fluids too.

To support this important conclusion the comparison of the short-range FT/LJ-potential [6] with the different ε, σ -estimates is natural. Let us consider those following from the conventional crossover variants based on the methodology of RG-theory. The relevant *ll/mf*-crossover transformation is now widely discussable [25-29] on the base of RG-theory of non-classical criticality. Nevertheless, *the presence of vdW-loop at the predicted CP-temperature T_c* was noticed long ago by Wilson and Fisher. Then this mean-field feature was artificially suppressed by White and Zhang [27] at the development of global RG-expansion (GRG) for fluids. Recently the GRG-methodology with some improvements and modifications has been applied to the *n*-alkanes. The approach was used, firstly, for the rough prediction of VLE-diagram in the relatively simple hydrocarbons CH₄, C₂H₆, C₅H₁₂, C₇H₁₆ [28]. The approach was then used to improve such VLE-predictions in CH₄, C₂H₆, C₂F₃Cl₃, SF₆ [29]. The results of comparison with FT/LJ-predictions are represented in Table 2. In particular, White has demonstrated [45] the following “spectrum of possibilities” for Ar in comparison with the conventional but strongly overestimated values based on the second virial coefficient $B(T)$ -estimates [65]: $\sigma = 0.3405$ nm, $\varepsilon/k = 119.8$ K. One variant leads to the set of similar values $\sigma = 0.3508$ nm, $\varepsilon/k = 117.6$ K. They were obtained, however, by the artificially combined *sw/LJ*-potential with the additional *hs*-diameter: $\sigma_1 = 0.3227$ nm and the following widths of *sw*-well: [0.3938 nm, 0.3227 nm]. White predicted [45] CP- location reasonably, using then the much more wide but, simultaneously, less deep *sw*-potential for Ar: $\sigma_1 = 0.3227$ nm; $\sigma = \lambda_{sw} \sigma_1 = 0.5647$ nm; $\varepsilon/k = 97.1$ K. The similar trends for *sw*-potential: (0.3162 nm; 0.585 nm; $\varepsilon/k = 69.4$ K) and (0.3067 nm; 0.5214 nm; $\varepsilon/k = 93.3$ K) were revealed by the striking disagreement with the recommended $B(T)$ -estimates [65]. We have reported in Table 2 for comparison with GFA-estimates following from Eqs.(8,9) the other GRG-parameters adjusted in [45, 27-29] to the given set of CP-parameters ($T_c, \rho_c, P_c; Z_c$).

One may conclude from the analysis of Table 2 (we do not comment it in detail) that GRG-methodology [27-29, 45] is the rather inaccurate and formidable approach to the problem of a fluid, in total, and to the problem of *f*-criticality, in particular. The very restrictive initial choice of a singular *hs*-model as well as the further usage of an

Table 2. Comparison of the effective sw -potential parameters ($\varepsilon, \sigma, \lambda$) used in the different GRG-variants [27-29, 45] with those (r_c / σ is here unspecified) predicted for the short-range FT/LJ-potential (m – number of HC-segments in [28,29]).

Fluid	Method	m	σ , nm	λ_{sw}	ε / k , K	Z_c	T_c^*	P_c^*	ρ_c^*
Ar	GRG[45]	1	0.3230	1.75	97.1	0.291	1.552	0.1219	0.2698
	FT/LJ	1	0.2877	r_c / σ	106.7	0.292	1.412	0.0785	0.1905
	LJ [20]	1	0.3405	3.0	119.8	0.306	1.310	0.1260	0.3140
CH ₄	GRG[45]	1	0.3550	1.70	138.0	0.288	1.381	0.1075	0.2704
	GRG[28]	1	0.3670	1.44	168.8	0.293	1.129	0.1024	0.3093
	GRG[29]	1	0.3590	1.54	147.9	0.293	1.131	0.1036	0.3130
	exp.[66]					0.291	1.129*	0.0975*	0.2969*
	FT/LJ	1	0.3160	r_c / σ	135.4	0.290	1.407	0.0774	0.1901
C ₂ H ₆	GRG[45]	1	0.4050	1.63	264.0	0.285	1.157	0.0907	0.2750
	GRG[28]	4/3	0.3778	1.45	241.8	0.291	1.263	0.0874	0.2382
	GRG[29]	4/3	0.3670	1.60	188.4	0.288	1.262	0.0877	0.2414
	exp.[66]					0.282	1.263*	0.0793*	0.2226*
	FT/LJ	1	0.3609	r_c / σ	220.1	0.279	1.388	0.0754	0.1946
C ₅ H ₁₂	GRG[45]	1	0.5210	1.49	598.0	0.263	0.786	0.0563	0.2723
	GRG[28]	7/3	0.3931	1.51	265.0	0.302	1.773	0.0676	0.1263
	GRG[29]	7/3				0.301	1.773	0.0678	0.1271
	exp.[66]					0.269	1.773*	0.0560*	0.1176*
	FT/LJ	1	0.4694	r_c / σ	343.1	0.270	1.369	0.0735	0.1992
C ₇ H ₁₆	GRG[28]	3	0.3933	1.56	251.3	0.280	2.150	0.0549	0.0912
	GRG[28]	3	0.3933	1.56	251.3	0.280	2.150	0.0552	0.0918
	exp.[66]					0.282	2.150*	0.0480*	0.0793*
	FT/LJ	1	0.5229	r_c / σ	400.0	0.260	1.350	0.0708	0.2022

*) – the erroneous reduction of experimental CP-parameters taken from [66] arisen due to the inadequate choice of (ε, σ)-parameters in [29].

also singular sw -model to accumulate the attraction contribution are not completely adequate for real fluids. They need the *additional thermodynamic control of GRG-trajectory* to become the reliable predictive “tool” of criticality itself and of its extension by the crossover approach.

Sengers and co-authors [25] have introduced the RG-based adjustable third $c_t(Z_c)$ -coefficient in the original vdW-methodology to compare the crossover II/vdW -predictions of criticality in O₂, Ar, CH₄, C₂H₆, H₂O. For purposes of com-

parison with a near-critical experiment, the reduced “shifts” between the actual $\{T_c, \rho_c, P_c; Z_c\}$ - and the “imaginable” $\{T_c^0, \rho_c^0, P_c^0; Z_c^0 = 3/8\}$ -sets of CP-parameters were expressed [25] in terms of $c_t(Z_c)$ -coefficient:

$$\frac{T_c}{T_c^0} \approx 1 - \frac{c_t}{10} \quad (a) \quad \frac{\rho_c}{\rho_c^0} \approx 1 + \frac{c_t}{54} \quad (b) \quad \frac{P_c}{P_c^0} \approx \frac{Z_c}{Z_c^0} \left(1 - \frac{11c_t}{135} - \frac{c_t^2}{540} \right) \quad (c). \quad (39)$$

To obtain these approximate estimates, it was supposed that:

- 1) far away from CP the real CXC-diameter: $\rho_d(T) = (\rho_g + \rho_l)/2$ of the crossover vdW-EOS with three (a, b, c_t) -coefficients should coincide with the mf -diameter of vdW-EOS specified by only two (a, b) -coefficients;
- 2) the real CP-position belongs to the mf -vapor-pressure $P_v^0(T)$ -locus in the (P, T) -plane (i.e. $P_c = P_v^0(T_c)$).

In spite of the above-mentioned absence of mf -CP itself in the CVL-diagram, it was the informative test for GFA-principle (see its Table 1) to compare the exact FT-correlations [6, 8, 9] with those following from Eq.(39):

$$\frac{T_c}{T_c^0} = \frac{27 A_c^2 (A_c - 2)}{32 (A_c - 1)^3} \quad (a) \quad \frac{\rho_c}{\rho_c^0} = \frac{3(A_c - 2)}{2(A_c - 1)} \quad (b), \quad (40)$$

$$\frac{P_c}{P_c^0} = \frac{27(A_c - 2)^2}{4(A_c - 1)^3} \quad (a) \quad \frac{Z_c}{Z_c^0} = \frac{16(A_c - 1)}{3 A_c^2} \quad (b). \quad (41)$$

The supposed by GFA-principle jump-like trend of asymptotic critical slopes: A_c and $A_c^0 = 4$ corresponds to Eqs.(40,41). For the latter value A_c^0 one obtains the coincidence of actual CP and vdW-CP (Sect. IV). At the same time the distinction of such vdW-CP from the actually mf -one defined by the *Andrews-van der Waals' CP-conditions* of Eq.(21) is crucial for CVL-diagram. *Indeed, it never uses the respective mf-definition for an actual CP* (implied, however, by all discussed here [25, 27-29] and by many other GRG-variants). Hence the above coincidence is a realistic asymmetric feature of the exclusively *actual CP revealed by GFA-principle*. Thus the dimensional CP-parameters $\{T_c, \rho_c, P_c; Z_c\}$ are common for both asymptotic f -branches of CXC *excluding only the values of A_c - and A_c^0 -slopes*. Such “bifurcation” of critical slopes defines the principal distinction between a fictitious mf -CP from Eq.(21) and the non-classical interpretation of vdW-CP introduced by GFA-principle.

We do not comment again the reported predictive capability of RG-based crossover Il/mf -model from [25]. The reason is its obviously unrealistic (see also our recent work [6]) estimates obtained for above “shifts” by Eq.(39). It seems more interesting to emphasize that the systematic underestimation of Z_c -value by Eq.(41b) is related to its non-linear GFA-correlation with the input A_c -parameter. This observation is in contradiction to the usual PCS-assumption [11, 12] about the supposedly linear interrelation between Z_c and Riedel's factor: $A_c \equiv Ri$. Another interesting observation is the striking difference between an about isochoric $\rho_c \approx \rho_c^0$ RG-crossover

Table 3. Comparison of RG-based Ib/mf -crossover transformation [25] with that following from GFA-principle [5, 9].

RG-crossover vdW-fluid [25]					Fluid	
Input	Prediction				Experiment	
c_t	$Z_c^{RG}(c_t)$	$\frac{T_c}{T_c^0}$ Eq.(39)	$\frac{\rho_c}{\rho_c^0}$ Eq.(39)	$\frac{P_c}{P_c^0}$ Eq.(39)	Substance	Z_c [12]
0.0	0.375	1	1	1	Ar	0.291
0.2	0.349	0.977	1.004	0.900	O ₂	0.292
0.5	0.309	0.943	1.009	0.786	CH ₄	0.290
1.0	0.255	0.892	1.019	0.624	C ₂ H ₆	0.279
1.5	0.217	0.853	1.028	0.513	H ₂ O	0.229

GFA-crossover of real fluids [5,9]							
Input			Prediction				
Substance	Z_c [12]	A_c [12]	$Z_c(A_c)$ Eq.(41b)	δZ_c %	$\frac{T_c}{T_c^0}$ Eq.(40a)	$\frac{\rho_c}{\rho_c^0}$ Eq.(40b)	$\frac{P_c}{P_c^0}$ Eq.(41a)
Ar	0.291	5.76	0.287	-1.05	0.976	1.185	0.885
O ₂	0.292	5.92	0.281	-3.85	0.973	1.195	0.871
CH ₄	0.290	5.90	0.282	-2.92	0.974	1.194	0.873
C ₂ H ₆	0.279	6.40	0.264	-5.50	0.966	1.222	0.830
H ₂ O	0.229	7.86	0.222	-3.02	0.946	1.281	0.718

trajectory and the essential “shift” (increase) of the critical density predicted by the GFA-Eq.(40b). The former effect is the obvious consequence of two above-mentioned assumptions about the shape of a real fluid VLE-diagram accepted in [25]. Unfortunately, even the rather sophisticated usage of RG-theory in its alternative GRG-variants shares the first questionable assumption leading to the artificial global “symmetrization” of both CXC-branches. In other words, one obtains (see Figs. represented in [28, 29]) the certain “graphic superposition” of the classical binodal with its mf -CP top and exponent $\beta_0 = 1/2$ (predicted by the known unified SAFT-EOS, for example), from one hand, and the non-classical CXC-variant with its respective fluctuation flattening due to RG-exponent $\beta \approx 0.326$ from another. Such “superposition” is considered, from our viewpoint, *without the correct account for the GFA-nature of real fluids*. The CVL-diagram eliminates this restriction of RG-theory by the simultaneous account for both effects (see also [26]). The notions of mf -CP and classical binodal/spinodal construction never appear in the GFA-methodology. The close location of above lines in the (P, T) -plane well-established by many authors, poses the fundamental supercritical fluids SCF-problem. Could one recognize in this region the common underlying molecular-level peculiarities of f -states in the thermodynamic second derivatives and transport coefficients, which lead to their *recognizable by ex-*

periment or simulation extrema? If the answer is here positive, one can divide the SCF-region onto the subregions of SCF-strata with the certain persistent type of a molecular-based structure, at least, in *m*-regime of criticality.

At the construction of CVL-diagram in *g*-regime (Fig. 2) we have supposed that the rejection from a unified EOS and from its unavoidably *mf*-CP ($T_c^0, P_c^0, \rho_c^0; Z_c^0$) defined by Eqs.(21a,b) is the necessary step. The FT-model let us to separate by *qsp*-locus and by the concomitant *ml*-locus the global *f*-strata at any temperature. They were termed by use of capital letters GAS, FLUID, STABLE AND METASTABLE LIQUID to emphasize the distinction from the traditional location of *g, f, l*-states in the restricted region of VLE-diagram. The latter is completely based on the binodal/spinodal's *mf*-concept rejected by FT-EOS (1). GFA-principle admits [5, 9] the *f*-dependent discontinuity in its well-definable [37-43] *T*-dependent FT-coefficients determined alongside the entire *qsp*-locus.

The underlying discontinuity in the effective molecular diameters of collisions σ_f following from Eqs.(3) and (9a,b) makes the other common for both *f*-phase effective parameter of well-depth $\varepsilon_{g,l}$ in Eq.(8) to be of importance at the universal molecular interpretation of the thermodynamic fluctuations in *m*-regime. It seems naturally to suppose [5, 42, 43] that the only third effective parameter of *well-width* r_c should be also *necessary common for f-phase and enough* to interpret any mesoscopic thermodynamic phenomena. One of the main aims of such *finite-range three-parameter FT/LJ-potential* $\phi_{FT/LJ}^f(r; \varepsilon, \sigma_f, r_c)$ is namely the simulation in SCF-states. The goal is the more precise determination of the *qsp*-location shown in Fig. 2.

These notes actuate the introduction of a normalized PCS-fluctuation variable of the type that introduced by Eq.(11) in LSB-EOS (10) [1]:

$$Z_c \cdot \Delta \equiv Z_c \frac{\langle (\Delta N)^2 \rangle}{\bar{N}} = \tau \left(\frac{\partial \omega}{\partial \pi} \right)_{\tau > 1} = \frac{\Delta \cdot (T_c^* - 1)}{T_c^*}. \quad (42)$$

The last equality based on Eq.(8) is essential to recognize its generalized form. It is accepted [43] to specify the *reference infinite-range* LJ-potential $\phi_{LJ}(r; \sigma_f, \varepsilon, r_c \rightarrow \infty)$ at the unit reduced temperature $T^* = \tau \cdot T_c^* = 1$. It was shown earlier by FT-model that the average LJ-virial $[w]$ determined per a translation degree of freedom leads to the physically-meaningful description of any *f*-states in *g*-regime:

$$Z_{LJ} - 1 = \frac{[W]}{3 N k T} = \frac{[w]}{k T}. \quad (43)$$

This FT-correlation established between the negative average derivative of a potential energy (i.e. force field of the aforementioned attraction) multiplied by the average local interparticle distance, from one hand, and the average kinetic energy, from another, can be related to a single CP-states itself. To our mind, the given coupled FT-correlation of $[w]/kT$ -terms and its thermodynamic manifestation by the fluctuation coefficient $c_f(T)$ from Eq.(2) is somewhat more fundamental notion in comparison with the conventional analysis of LJ-model in terms of potential and ki-

netic energies. The latter is, of course, restricted by the adopted *ig*-model of a simulated temperature ($k\langle T \rangle = m_0 \langle u^2 \rangle / 3$) ($k\langle T \rangle = m_0 \langle u^2 \rangle / 3$) performed in accordance with Eq.(32) at the pseudo-*ig*-constraints of Zeno-line ($Z_{LJ} = 1, [w] = 0$) due to the standard equipartition theorem [21-23]. We have returned to the original vdW-EOS (4) reduced now by its mf-CP-parameters to illustrate the other interesting consequences of GFA-principle by Fig. 4. The obvious advantage of the rejection from the *mf*-constraint introduced by the Andrews-van der Waals' definition in Eq.(21) is a direct possibility to compare the fluctuation contours of vdW-fluid and real fluid Ar:

$$\tau_{\Delta} = \frac{6Z_c \cdot \Delta (3 - \omega)^2}{24Z_c \cdot \Delta - (3 - \omega)^2}. \quad (44)$$

For this aim we have calculated and represented by continuous line the same fixed Δ -values $\Delta = 2.5$ discussed earlier by Nishikawa and co-authors [56] at the *mf*-constraint $Z_c^0 = 3/8$. The added dashed lines correspond to the choice $Z_c = 0.2919$ for Ar. The *qsp*-locus termed *the fluctuation ridge* by above authors remains invariable in all projections of Fig. 4.

Conclusion. The predictive superiority of FT-model has been demonstrated by this review in the step-by step manner. The detailed explanation of the mesoscopic fluctuation concepts is represented. The numerical results corroborate the approach of FT-model globally without the restrictions of non-classical criticality or the specially mean-field low-temperature behavior predicted by any unified EOS-type.

References:

1. Lienhard J.H., Shamsundar N. and Biney P.O. Spinodal lines and equations of state: a review // Nucl.Eng. and Design. –1986. – Vol. 95. P. 297-314.
2. Shamsundar N. and Lienhard J.H. Equations of state and spinodal lines - a review // Nucl.Eng. and Design. – 1983. – Vol. 141. – P. 269-287.
3. Corty D.S. and Debenedetty P.G. A computational study of metastability in vapor-liquid equilibrium // Chem.Eng.Sci. – 1994. – Vol. 49. – P. 2717-2734.
4. Kido A., Kitao O. and Nakanishi K. Can the “van der Waals loop” vanish? // Chem.Phys.Lett. – 1992. – Vol. 199. – P. 403-407.
5. Rogankov V.B. Fluctuational-thermodynamic interpretation of small angle X-ray scattering experiments in supercritical fluids // Fluid Phase Equilibria. – 2014. – Vol. 383. – P. 115-125.
6. Rogankov O.V., Rogankov V.B. Can the Boyle and critical parameters be unambiguously correlated for polar and associating fluids, liquid metals, ionic liquids? // Fluid Phase Equilibria. – 2017. – Vol. 434. – P. 200-210.
7. Rogankov V.B., Fedyanin V.K. Fluctuational theory of media with essential spatial-temporal inhomogeneity // Theor. and Math. Phys. – 1993. – Vol. 97, №1. – P. 1-21.
8. Rogankov V.B., Boshkov L.Z. Gibbs solution of the van der Waals-Maxwell problem and universality of the liquid-gas coexistence curve // Phys.Chem.Chem.Phys. – 2002. – Vol. 4. – P. 873-878.

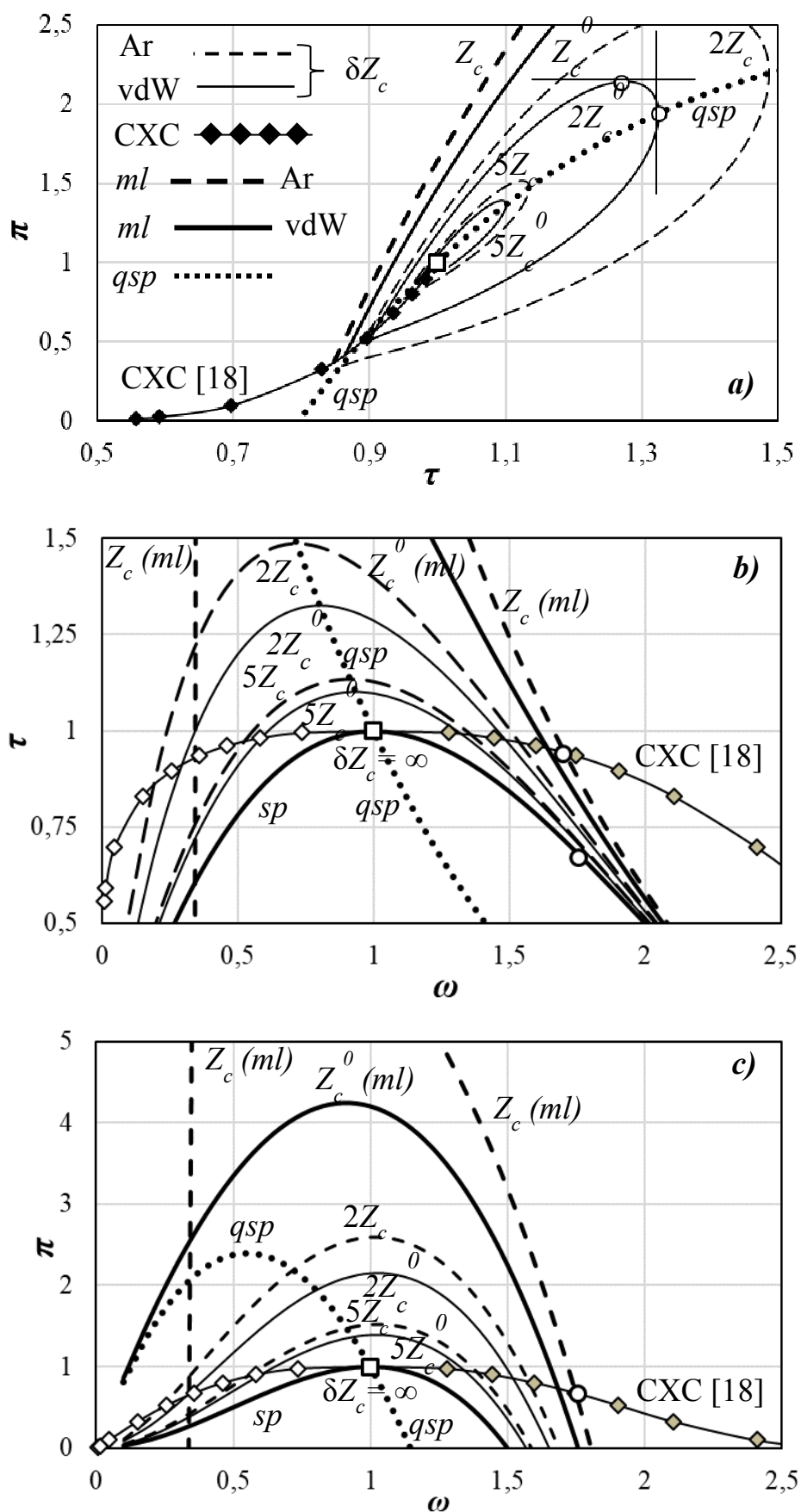


Fig. 4. The forced elimination of the crossover range (see Fig. 2) between the actual CP and the fictitious *mf*-CP by their artificial matching for Ar and vdW-fluids leads, as a rule, to the popular speculations [46-59] about the *supercritical third-order (g,l)*-transition.

9. *Rogankov V.B., Levchenko V.I.* Global asymmetry of fluids and local singularity in the diameter of the coexistence curve // *Phys.Rev.E* – 2013. – Vol. 87. – P.052141.
10. *Johnson J.K., Zollweg J.A., Gubbins K.E.* The Lennard-Jones equation of state revisited // *Mol.Phys.* – 1993. – Vol. 78 (3). – P. 591-618.
11. *Filippov L.P.* Methods of Calculation and Prediction for Thermophysical Properties, – Moscow Univ. Publ., 1988.
12. *Sterbaček Z., Biskup B., Tausk P.* *Calculation of Properties using Corresponding-States Methods.* – Elsevier Science Publishing Company, Amsterdam, Oxford, New-York, 1979.
13. *D.Ben-Amotz and D.R.Herschbach* Correlation of Zeno ($Z=1$) line for supercritical fluids with vapor-liquid rectilinear diameters // *Israel J. of Chemistry* (online). – 1996. – Vol.30(1-2).
14. *Apfelbaum E.M., Vorob'ev V.S., Martynov G.A.* Universal triangle of states for liquid and vapor // *Russ.J.Struct.Chem.* – 2006. – Vol.47. – P. 113-121.
15. *Kulinskii V.L.* The critical compressibility factor value. Associative fluids and liquid alkali metals // *J.Chem.Phys.* – 2014. – Vol. 141. – P. 054503.
16. *Estrada-Torres R., Iglesias-Silva G.A., Ramos-Estrada M., Hall K.R.* Boyle temperatures for pure substances // *Fluid Phase Equil.* – 2007. – Vol. 258. –P. 148-154.
17. *Gilgen R., Kleinrahm R., Wagner W.* Measurment and correlation of the (pressure, density, temperature) relation of argon: I The homogeneous gas and liquid regions in the thermodynamic range from 90 K to 340 K at pressures up to 12 MPa // *J.Chem.Thermodyn.* – 1994. – Vol. 26. – P. 383-398; II Saturated liquid and saturated-vapor densities and vapor pressures along the entire coexistence curve, *ibid.* – 1994. – Vol. 26. – P. 399-413.
18. *Stewart R.B., Jacobsen R.T.* Thermodynamic properties of saturated argon // *J.Phys.-Chem.Ref.Data.* – 1989. – Vol. 18. – P. 679-683.
19. *Umirzakov I.H.* The method to define critical volume of one-component substance using Boyle temperature and critical pressure // *Butlerov Communications.* – 2015. – Vol. 44. – P. 118-121..
20. *Lotfi A., Vrabec J., Fischer J.* Vapour liquid equilibria of the Lennard-Jones fluid from NPT plus test particle method // *Mol.Phys.* – 1992. – Vol. 76. – P. 1319-1333.
21. *Hill T.L.* Thermodynamics of Small Systems. – Dover Publ. Inc., New York, 1994.
22. *Stanley H.E.* Introduction to Phase Transition and Critical Phenomena. – Clarendon Press, Oxford, 1971.
23. *Balescu, R.* Equilibrium and Nonequilibrium Statistical Mechanics. – Eds. J.Wiley&Sons, New York-London-Sydney-Toronto, 1975.
24. *Widom B.* Some topics in theory of fluids // *J.Chem.Phys.* – 1963. – Vol. 39. – P. 2808-2813.
25. *Wyczalkowska A.K., Sengers J.V., Anisimov M.A.* Critical fluctuations and the equation of state of van der Waals // *Physica A334.* – 2004. – P.482.
26. *Wang J., Anisimov M.A.* Nature of vapor-liquid asymmetry in fluid criticality // *Phys.Rev.* – 2007. – Vol. E75. – P. 051107.
27. *White J.A., Zhang S.* Renormalization group theory for fluids // *J.Chem.Phys.* – 1993. – Vol. 99. – P. 2012-2019.
28. *Zhao W., Wu L., Wang L., Li L., Cai J.* Critical asymmetry in renormalization group theory for fluids // *J.Chem.Phys.* – 2013. – Vol. 138. – P. 234502.

29. Wang L., Zhao W., Wu L., Li L., Cai J. Improved renormalization group theory for critical asymmetry of fluids // J.Chem.Phys. – 2013. – Vol. 139. – P. 124103.
30. Fisher M.E., Zinn S.-Y. The shape of the van der Waals loop and universal critical amplitude ratios // J.Phys. A Math.Gen. – 1998. – Vol. 31. – P. L629-L635.
31. Fedyanin V.K., Rogankov V.B. Scaling equation of the thermodynamical surface of a fluid. I Close vicinity of the equilibrium state // Phys.Lett. A160– 1991. – Vol.3.
32. Rowlinson J.S. Liquids and Liquid Mixtures. – London, Batherworths Sci. Publ., 1959. – 360 p.
33. Rowlinson J.S., Widom B. Molecular Theory of Capillarity. – London, Oxford University Press, 1982.
34. Rowlinson J.S. van der Waals revisited // Chem.Brit. – 1980. – Vol. 16. – P. 32-35.
35. Penrose O., Lebowitz J.L. Towards a rigorous molecular theory of metastability// Fluctuation Phenomena (edited by E.Montroll and J.Lebowitz). Chapt. 5, North-Holland, Amsterdam, 1987.
36. Skripov V.P. Metastable Liquids. – Wiley, New York, 1974.
37. Rogankov V.B. Asymmetry of heterophase fluctuations in nucleation theory // Nucleation Theory and Applications (edited by J.W.P.Schmelzer, G.Röpke and V.B.Priezjev) Chapt. 22, Dubna, JINR, 2011.
38. Mazur V.A., Rogankov V.B. A novel concept of symmetry in the model of fluctuational thermodynamics // J.Mol.Liq. – 2003. – Vol. 105/2-3. – P. 165-177.
39. Rogankov V.B., Byutner O.G., Bedrova T.A., Vasiltsova T.V. Local phase diagram of binary mixtures in the near-critical region of solvent // J.Mol.Liq. – 2006. – Vol. 127. – P. 53-59.
40. Rogankov V.B. Equation of state for ionic liquids // High Temperatures. – 2009. – Vol. 47. – P. 656-663.
41. Rogankov V.B., Levchenko V.I., Kornienko Y.K. Fluctuational equation of state and hypothetical phase diagram of superheated water and two imidazolium-based ionic liquids // J.Mol.Liq. – 2009. – Vol. 148, №1. – P. 18-23.
42. Rogankov V.B., Levchenko V.I. Towards the equation of state for neutral (C₂H₄), polar (H₂O), and ionic ([bmim][Bf₄], [bmim][Pf₆], [pmmim][Tf₂N]) liquids // Journal of Thermodynamics. – Volume 2014, Article ID 496835, 15 pages.
43. Rogankov V.B. Scaling model of low-temperature transport properties for molecular and ionic liquids // Journal of Thermodynamics, Volume 2015, Article ID 208486, 11 pages.
44. Huang Y.-H., O'Connell J.P. Corresponding states correlation for the volumetric properties of compressed liquids and liquid mixtures // Fluid Phase Equil. –1987. – Vol. 37. – P. 75-84.
45. White J.A. Volumetric properties of fluids calculated by Renormalization Group theory // Proceedings of the Twelfth Symposium on Thermophysical Properties, Boulder, Colorado, USA, 1994.
46. Semchenko V.K. Selected chapters of theoretical physics. – Education Publ., M., 1966.
47. Woodcock L.V. Observation of a thermodynamic liquid-gas critical coexistence line and supercritical fluid phase bounds from percolation transition loci // Fluid Phase Equilibria. – 2013. – Vol. 351. – P. 25-33.

48. *Woodcock L.V.* Gibbs density surface of water and steam: 2nd debate on the absence of van der Waals' "Critical point" // *Natural Science*. – 2014. – Vol. 6. – P. 411-432.
49. *Griffiths R.B., Wheeler J.C.* Critical points in multicomponent systems // *Phys.Rev. A2*. – 1970. – P. 1047-1063.
50. *W.F. van Gunsteren, H.C.Berendsen* Computer simulation of molecular dynamics: methodology, applications, and perspectives in chemistry // *Angew.Chem.Int.Ed.Engl.* – 1990. – Vol. 29. – P. 992-1023.
51. *Bernal J.D.* The structure of liquids // *Proceedings of the Royal Society (London)*. – 1962. – A280. – P. 299-322.
52. *Widom B.J.* Phase Transitions and Critical Phenomena. – Eds. *C.Domb and M.S.Green*, Phase Transitions and Critical Phenomena, v.2, Academ. Press, Waltham.
53. *Simeoni G.G., Bryk T., Gorelli F.A., Krisch M., Ruocco G., Santoro M., Scopigno T.* The Widom line as the crossover between liquid-like and gas-like behavior.
54. *Brazhkin V.V., Fomin Y.D., Lyapin A.G., Ryzhov V.N., Tsiok E.N.* Widom line for the liquid-gas transition in Lennard-Jones system // *J. Phys. Chem.* – 2011. – B115. – P. 14112-14115.
55. *Brazhkin V.V., Fomin Y.D., Lyapin A.G., Ryzhov V.N., Trachenko K.* Two liquid states of matter: a dynamic line on a phase diagram // *Physical Review E*85. – 2012. – P. 031203.
56. *Nishikawa K, Morita T.* Fluid behavior at supercritical states studied by small-angle X-ray scattering // *J. of Supercritical Fluids*. – 1998. – Vol. 13. – P. 143–148.
57. *Arai A.A., Morita T., Nishikawa K.* Investigation of structural fluctuation of supercritical benzene by small-angle X-ray scattering // *J. Chem. Phys.* – 2003. – Vol. 119. – P. 1502–1509.
58. *Nishikawa K., Kusano K., Arai A.A.* Density fluctuation of a van der Waals fluid in supercritical state // *J. Chem. Phys.* – 2003. – Vol. 118. P. 1341–1346.
59. *Ma T., Wang S.* Third-order gas-liquid phase transition and the nature of Andrews critical point // *AIP Advances*. – 2011. – Vol. 1. – P. 042101.
60. *Hoover W.G., Stell G., Goldmark E., Degani G.D.* Generalized van der Waals equation of state // *J.Chem.Phys.* – 1975. – Vol. 63. – P. 5434-5438.
61. *Hagen M.H.J., Frenkel D.* Determination of phase diagram for the hard-core attractive Yukawa system // *J.Chem.Phys.* – 1994. – Vol. 101. – P. 4093-4097.
62. *W.F. van Gunsteren, H.C.Berendsen* Computer simulation of molecular dynamics: methodology, applications, and perspectives in chemistry // *Angew.Chem.Int.Ed.Engl.* – 1990. – Vol. 29. –P. 992-1023.
63. *Panagiotopoulos A.Z.* Molecular Simulations of Phase Equilibria // *Supercritical Fluids*. / Eds. *E.Kiran, J.M.H. Levelt-Sengers*, Kluwer Academic Publishers, Netherlands, 411-437, 1994.
64. *B.Smit, Ph. de Smedt and D.Frenkel* Computer simulations in the Gibbs ensemble // *Mol.Phys.* – 1989. – Vol. 68. – P. 931-950.
65. *Hirschfelder J.O., Curtiss C.F., Bird B.B.* Molecular Theory of Gases and Liquids. – J.Wiley and Sons, N.Y., 1954.
66. *Vargaftik N.B.* Handbook of physical properties of liquids and gases. – Hemisphere, Washington, 1983.

67. Pitzer K.S. Some Interesting Properties of Vapor-Liquid or Liquid-Liquid Coexistence Curves for Ionic and Non-Ionic Fluids // *Thermochimica Acta*. – 1989. – Vol. 139. – P. 25-32.
68. Rogankov O.V., Shvets M.V., Kalinchak V.V., Sergeeva A.E., Rogankov V.B., Levchenko V.I. Elongate coexistence curve and its curvilinear diameter as factors of global fluid asymmetry // *Physics of Aerodisperse Systems*. – 2017. – № 54, С. 8-29.
69. Rogankov V.B., Shvets M.V., Rogankov O.V., Chikunkova T.A. Supercritical heterogeneous nanostructure of fluids 1. Diagram of fluctuation transitions in non-gibbsian phases // *Physics of Aerodisperse Systems*. – 2019. – №56. – С. 14-29.
70. Rogankov V.B., Shvets M.V., Rogankov O.V., Chikunkova T.A. Supercritical heterogeneous nanostructure of fluids 2. Its potential impact on creation of coupled stirlings with intermediate regeneration of heat // *Physics of Aerodisperse Systems*. – 2019. – №56. – С. 30-48.

Роганков В.Б., Швець М.В., Роганков О.В.

Мезоскопічна метастабільна рідина в конгруентній пара-рідинній діаграмі аргону (огляд ФТ-моделі)

АНОТАЦІЯ

Традиційне об'єднання понять класичної метастабільності і неklasичної скейлінгової критичної області в рамках єдиного рівняння стану з середньо-польовою, т. зв. Ендрю - ван-дер-Ваальсівською, критичною точкою повинне бути піддане додатковому аналізу. Його метою є встановлення реалістичної розширеної структури мезоскопічної рідкої фази. Вона, імовірно, існує в широкому інтервалі температур, локалізованих між майже нульовою і бойлівською точками Р,Т-діаграми. Запропоновано альтернативне прийня-тому обґрунтування наявності безперервних кросоверних границь діаграми. Вони розділяють окремі структурні підобласті. Район гетерогенної рідкої фази, який покриває глобально весь такий інтервал, доречно назвати не-гіббсівською фазою. Це пояснюється її дискретною гетерогенно-інтерфазною структурою і не вимагає посилення на явище спінодального розпаду. Відповідна область метастабільного розширення утворена трьома підобластями: 1) надкритичною; 2) підкритичною і 3) сублімаційної конденсованої фази для формально нестисливої рідини. Остання визначена одночасною фіксацією двох екстенсивних масштабів об'єму і числа частинок. Її розташування на конгруентній пара-рідинній діаграмі обмежене введеною новою границею флуктуаційної метастабільності, а також відомою Зено-лінією. Таким чином, всі підобласті включають область м'якого флюїду з переважанням міжчастинкового притягання. Решта конгруентної діаграми відповідає газовій і твердій підобластям (кристалічній або аморфній фаз) в твердому флюїді по класифікації, запропонованій Бен Амоцем і Хершбахом.

Ключові слова: мезоскопічна рідина, гетерогенна інтерфаза, границі метастабільності.

УДК 655.3

Дорош А. К., Білько Н. М., Білько Д. І.

Національний Університет «Києво-Могилянська Академія», вул. Сковороди, 2, м. Київ,
04070; Україна

E-mail: dorosh_mpm@ukr.net

Пружно-в'язкісні властивості гелеподібного 2-пропенаміда акрилової кислоти.

Методами релаксаційної реометрії визначені реологічні властивості гелеподібного матеріалу, мономером якого є зшитий та модифікований 2-пропенамід акрилової кислоти. Визначені величини його пружного модуля і модуля втрат та комплексної в'язкості у залежності від: деформуючої напруги і її частоти; відносної деформації; температури в інтервалі (20-100)°C та відмічені закономірності цих залежностей. Встановлено, що: 1) залежності модуля пружності (G'); модуля втрат (G'') та комплексної в'язкості від: відносної деформації; напруги; температури; частоти свідчать, що у лінійній шкалі вони змінюються за нелінійними залежностями, а при переході до логарифмічної шкали містять платоподібні ділянки; 2) аналітичні залежності вищеперерахованих параметрів від напруги, частоти деформації і температури складні і встановити їх важко; 3) в інтервалі (20-80)°C та відносних деформацій (10-100)% гідрогель має практично незмінне значення модуля (G') в десяти рази більшого за модуль (G''), що і визначає унікальність його реологічних та біофізичних властивостей; в інтервалі (85-100)°C спостерігається збільшення по нелінійній залежності модулів (G') та (G''), що обумовлено частковим висиханням речовини, поступовим плавленням її і підвищенням здатності до хрупкого руйнування; при (85-100)°C гідрогель до регенерації і повторного використання непридатний; 4) в області (20-80)°C гідрогель за показниками модуля пружності і тангенса кута втрат близький до абсолютно пружного тіла; 5) при досягненні частоти деформуючої напруги більше 15.8 Гц і відносної деформації $\geq 100\%$ гель хрупко деформується; при цьому модуль його пружності стрибкоподібно спадає а модуль втрат стрімко зростає з ростом частоти деформуючої напруги. 6) залежності пружно-в'язкісних характеристик взірців відмитого і невідмитого в фізіологічному розчині геля в інтервалі температур (20-80)°C мало відрізняються між собою і свідчать про те, що рівноважна структура гідрогеля 2-пропенаміда акрилової кислоти відноситься до типової коллоїдно-дисперсної структури драглистих речовин.

Постановка проблеми. Вивчення реологічних пружно-в'язкісних властивостей хімічно та температурно високостійких матеріалів, які знаходять широке застосування у практичній медицині та лабораторній практиці і мають, внаслідок недостатньої вивченості їх пружно-в'язко-еластичних властивостей прямими методами релаксаційної реометрії, велике наукове і практичне значення.

Основна мета і задача дослідження. Метою та задачами даного дослідження було: 1) прямими методами релаксаційної реометрії отримати значення пружно-в'язкісних характеристик полімерного гелеподібного матеріалу (який знаходить широке практичне застосування) у залежності від величини прикладеної до нього деформуючої зсувної напруги, величини деформації, в

області комфортних (20-36)°C та екстремальних (40-100)°C і вище температур, його функціонування як високоефективного сита для підтримки довготривалої культури гемопоетичних стовбурових клітин *in vitro*.

Зразки для дослідження У якості зрізів для дослідження були вибрані свіжо синтезовані та ретельно відмиті у фізіологічному розчині гелеподібні препарати полімеру 2-пропенаміду акрилової кислоти, які застосовуються у технологіях клітинної біотехнології як біологічно інертний матеріал, що забезпечує довготривалу культуру гемопоетичних стовбурових клітин *in vitro* та характеризується хорошою оптичною прозорістю, біологічною інертністю, задовільним коефіцієнтом дифузії мікро та макромолекул. Гідрогель добре переноситься тваринами при імплантації та завдяки характеристикам своєї об'ємно-просторово розгалуженої пористої поверхні, підтримує поліферацію та диференціювання гемопоетичних стовбурових клітин *ex vivo*.

Методика досліджень. Вимірювання основних пружно-в'язкісних характеристик гелів було проведено за допомогою високопрецизійної дослідницької установки на базі релаксаційного реометра MCR102 фірми Anton Paar, люб'язно наданої нам ДоНАУ лаб Україна, у м. Києві. за що автори виносять щире подяку її керівництву та науково-технічному персоналу за допомогу у отриманні та оформленні результатів досліджень. Основні характеристики та загальний вигляд реометра представлені на рис.1. та таблиці 1.

Результати дослідження і їх аналіз. В результаті проведених досліджень гідрогеля зшитого та модифікованого 2-пропенаміду акрилової кислоти, нами установлені його найбільш важливі реологічні, пружно-в'язкісні властивості і



Рис. 1. MCR Реометр

Таблица 1. Основные характеристики реометрів

MCR серия: Основные характеристики



Anton Paar

GERMANY

Характеристика	Ед.	MCR72	MCR92	MCR102	MCR302	MCR502
Подшипник		механический	воздушный	воздушный	воздушный	воздушный
Мин усилие	μНм	200	1	0,005 / 0,0075	0,001 / 0,0005	
Макс усилие	мНм	125	125	200		230
Разрешение усилия	μНм	0.1	<0.1	0.002	0.001	0.001
Угол поворота	μрад	1 to ∞		1 to ∞	0.05 to ∞	
Угловое разрешение	град	614		10	<10	
Мин скорость (CSS)	1/мин	1.0E-03		1.0E-07	1.0E-08	
Мин скорость (CSR)	1/мин	1.0E-03		1.0E-07	1.0E-08	
Макс скорость	1/мин	1500		3000		
Мин частота	рад/с	1.0E-03	1.0E-04	1.0E-08	1.0E-09	
Макс частота	рад/с	628		628		
Осевое усилие	Н	контроль		0.01-50	0.005-50	
Разрешение усилия	мН	-		1	0.5	
Toolmaster™		есть		есть	есть	есть
TruGap™		нет		опция	опция	есть
Т диапазон	°C	`-40 ... +400		`-150 ... +600	`-150 ... +1000	`-150 ... +1800
Аксессуары		CC, CP, PP, лопасти, мешалки		все	все	все

8

www.anton-paar.com

їх залежність від: температури; величини деформації; величини і частоти деформуючої напруги в інтервалі можливих температур (20– 100)°С його використання, а саме: рівноважного пружного модуля зсуву та модуля втрат G'' ; тангенса кута втрат $\tan \delta = G''/G'$; не відмитих у фізіологічному розчині та ретельно відмитих упродовж 36 годин взірців даного матеріалу.

При цьому у якості вимірювального шпінделя в дослідницькому реометрі використовувалась пара пластин діаметром 25 мм; частота коливань рухомої пластини складала 1.75 Hz, але могла змінюватись при потребі автоматично, в інтервалі від 1.75 до 100 Hz включно у процесі дослідження обраної характеристики речовини. За результатами вимірювань нами були побудовані графічні залежності основних реологічних характеристик досліджуваної речовини, умовно названої « хрящова тканина », які представлені на рис. 2 (1-8) у порядку їх слідування.

З аналізу масиву їх числових величин та графічних залежностей представлених у логарифмічному масштабі на рис. 2 (1-8) випливає, що: речовина досліджуваної гелеподібної субстанції характеризується практично незмінним (слабомаліючим) рівноважним модулем пружності G' в інтервалі відносних деформацій від 10 до 100% в десятки разів більшим за модуль втрат G'' який відповідає за в'язкісні властивості матеріалу (його текучість). При цьому модуль втрат (текучість геля) G'' дуже слабо збільшується з ростом температури аж до температури 85°C, що і визначає унікальність та неординарність реологічних та біофізичних властивостей даного матеріалу.

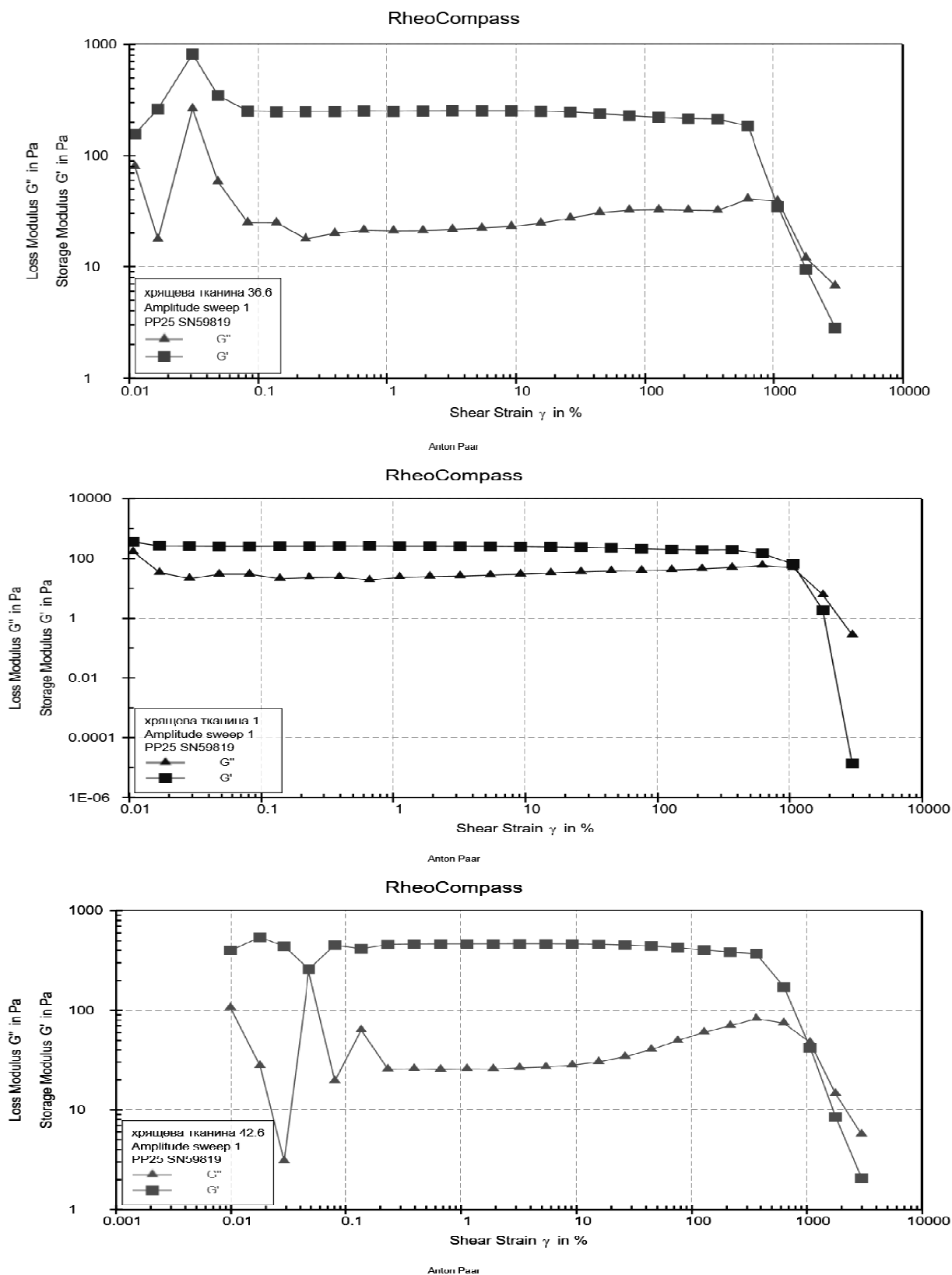


Рис.2 (1-3). Залежність величини модуля пружності (G') та модуля втрат (G'') (в паскалях) від відносної величини зсувної деформації $\gamma(\%)$ при різних температурах (вказані на рисунках біля назви візрця) невідмитих (хрящова тканина) та відмитих у фізіологічному розчині (хрящова тканина чиста) візрців 2-пропенаміда акрилової кислоти при амплітуді коливань рівній 1.

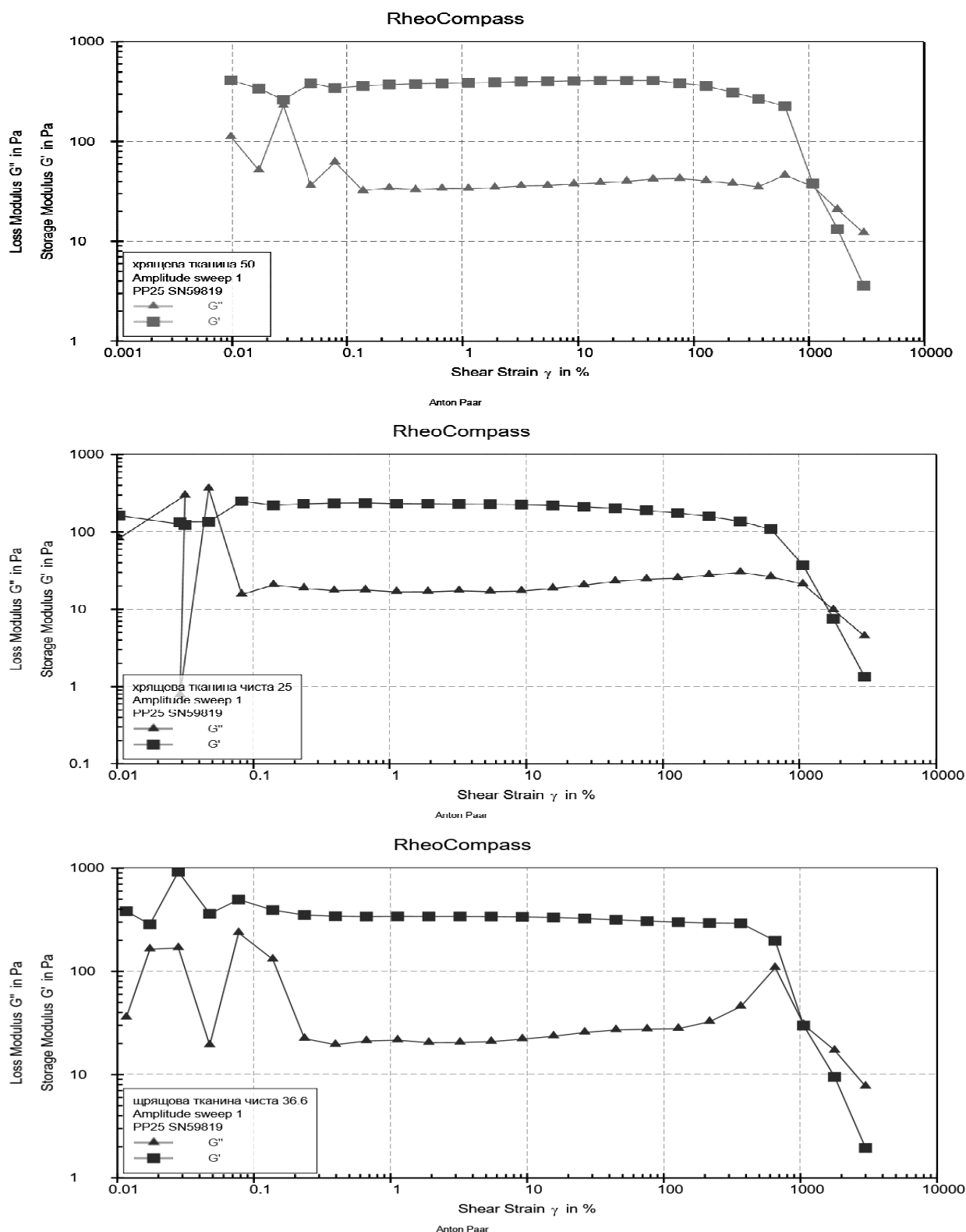


Рис.2 (4-6). Залежність величини модуля пружності (G') та модуля втрат (G'') (в паскалях) від відносної величини зсувної деформації $\gamma(\%)$ при різних температурах (вказані на рисунках біля назви взірця) невідмитих (хрящова тканина) та відмитих у фізіологічному розчині (хрящова тканина чиста) взірців 2-пропенаміда акрилової кислоти при амплітуді коливань рівній 1.

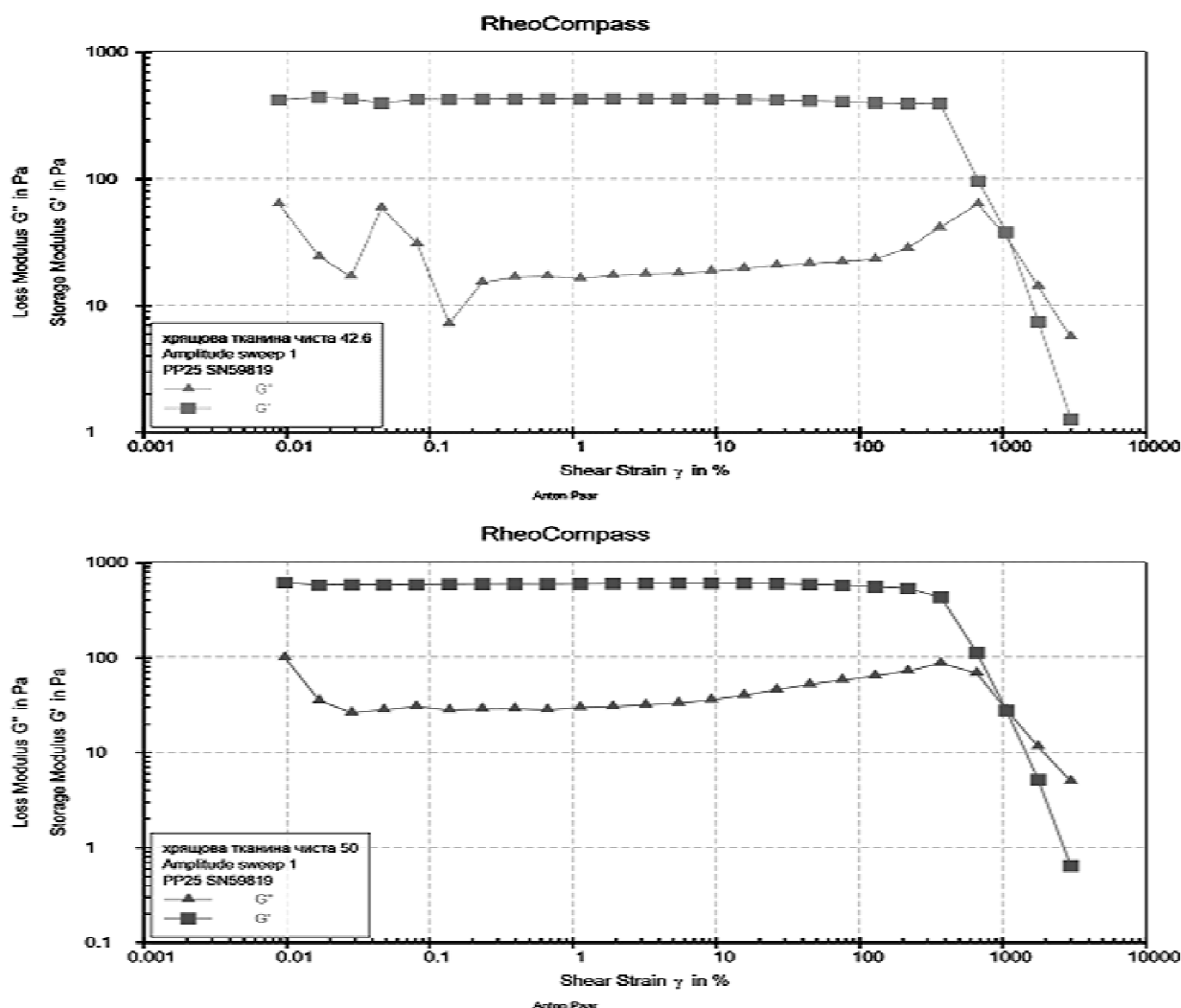


Рис.2 (7-8). Залежність величини модуля пружності (G') та модуля втрат (G'') (в паскалях) від відносної величини зсувної деформації γ (%) при різних температурах (вказані на рисунках біля назви взірця) невідмитих (хрящова тканина) та відмитих у фізіологічному розчині (хрящова тканина чиста) взірців 2-пропенаміда акрилової кислоти при амплітуді коливань рівній 1.

Однак в інтервалі температур (85-100)°C спостерігається різке збільшення (по не- лінійній залежності) модулів G' та G'' , що, очевидно, обумовлене спостережуваним експериментально висиханням та явищем плавлення і повного хрупкого руйнування матеріалу бувшої гелеподібної речовини при температурі в околі (до) 100°C.

Отже, досліджуваний нами гелеподібний матеріал, нагрітий до температур $\geq(85-100)^{\circ}\text{C}$ до повторного використання (регенерації) практично не придатний. В області температур (20-80)°C гідрогеля, кут втрат α та тангенс α у ньому малі ($\alpha = 2^{\circ}-3^{\circ}$ кутових), а це означає, що речовина цього матеріалу за механічними властивостями близька до властивостей «абсолютно пружного» твердоподібного тіла. Але, як видно з рис. 2(1-8), де представлена залежність модулів зсуву G' та втрат G'' та комплексної в'язкості (η' ; η'') від: частоти деформуючої зсувної напруги; величини відносної деформації при температу-

рах (25, 36.6, 42.6, 50)°C при досягненні частоти деформуючої напруги більше 100 рад/с (15.8 Hz) і деформації $\geq 100\%$, досліджуваний матеріал (практично миттєво) хрупко деформується (крихко розсипається), тобто проявляє себе у структурному плані як драглиста речовина.

При цьому модуль пружності G' , як видно з рис. 2(1-8), стрибкоподібно і різко зменшується, а модуль втрат стрімко зростає. Аналогічне явище стрімкого хрупкого руйнування цієї гелеподібної речовини ми спостерігали при досягненні градієнту швидкості зсуву його шарів в ротаційному віскозиметрі при градієнті швидкості деформації $\leq (200-400)$ за кімнатної температури.

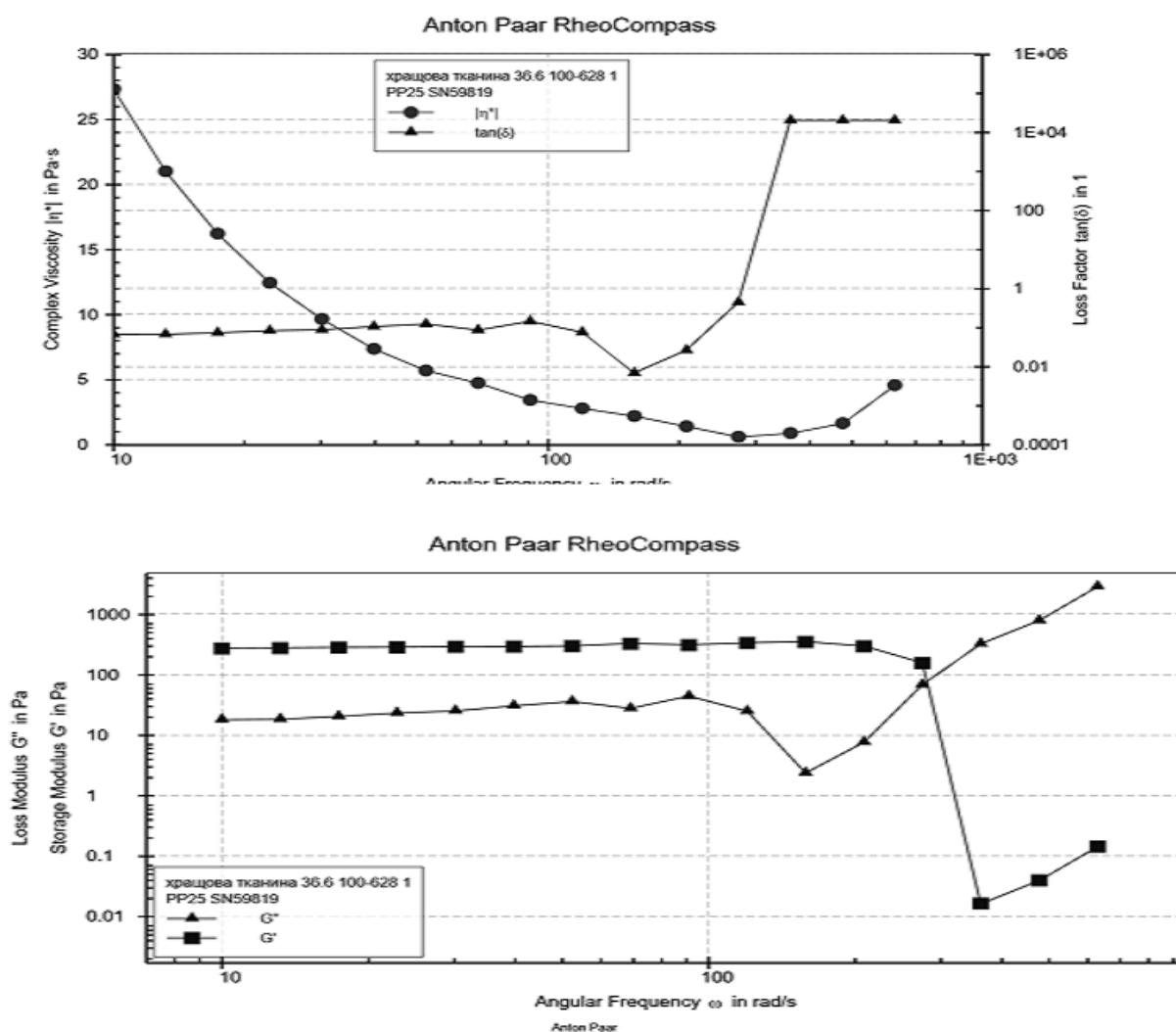


Рис.3(1-2). Залежність: 1. Модуля пружності (G') та модуля втрат (G'') 2.Комплексної в'язкості (η^*) та фактора втрат від частоти (в рад/сек) 2-пропенаміда акрилової кислоти (хрящової (чистої) тканини) при температурі 36.6°C.

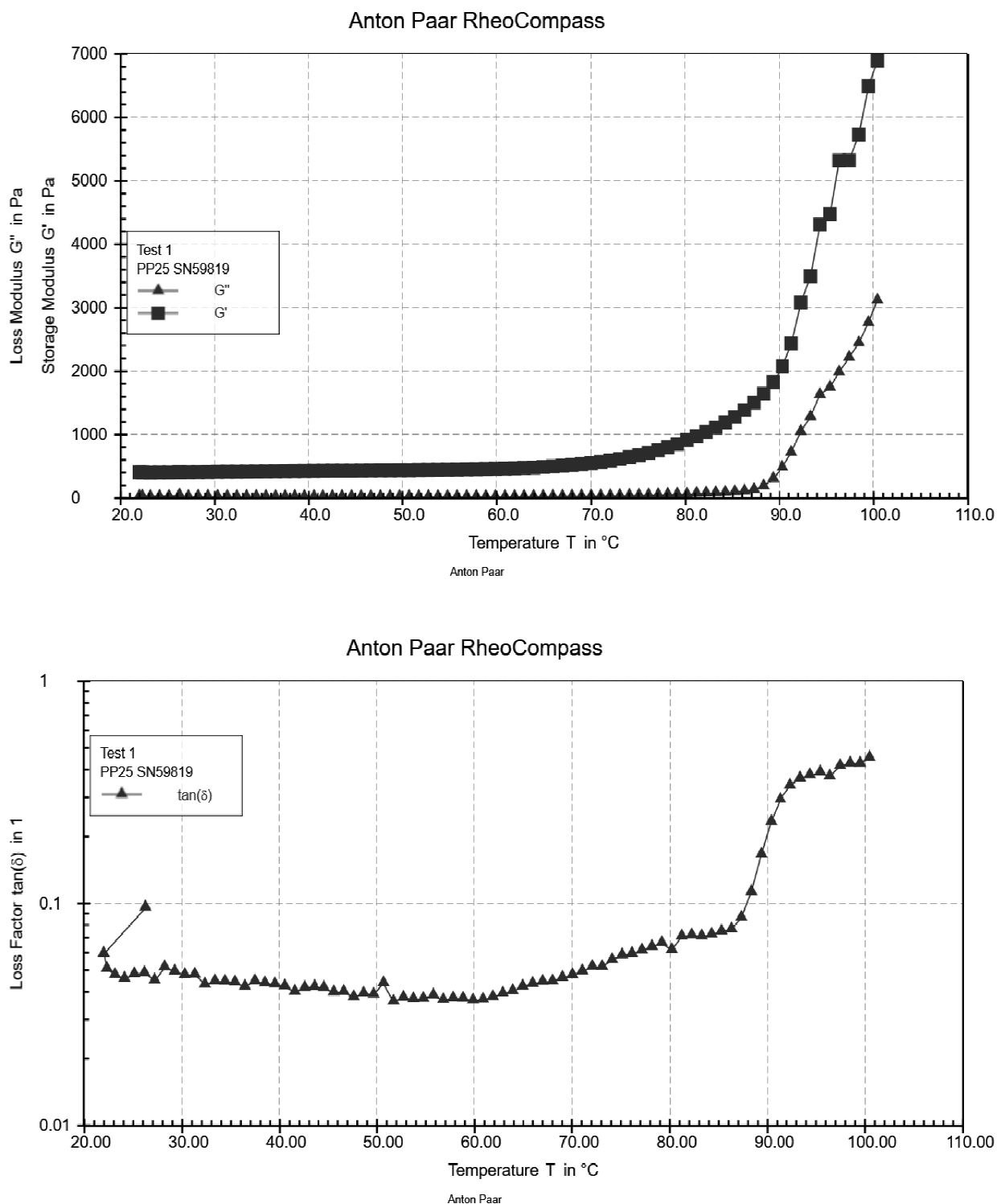


Рис. 4 (1-2). Залежність: 1. Модуля пружності (G') та модуля втрат (G''); 2. Фактора втрат – від температури (°C) гелеподібного 2-пропенаміда акрилової кислоти.

На основі викладеного, можна зробити наступні **узагальнюючі висновки, а саме:**

– **отримані числові масиви значень і графічні залежності** модуля пружності; модуля втрат та комплексної в'язкості від величини відносної деформації; деформуючої напруги; температури; частоти деформації, свідчать про те, що у лінійній шкалі вони змінюються за складними нелінійними залежностями, які при переході до логарифмічної шкали містять протяжні платоподібні ділянки;

– встановлені аналітичні математичні залежності вище перерахованих пружно-в'язкісних параметрів є складною математичною проблемою, нами не проводилось і не було задачею даного дослідження. Як нам відомо, дані про такі дослідження у світовій літературі відсутні і можуть стати окремим предметом науково-пошукових робіт;

– в достатньо широкій області деформуючих напруг, амплітуд і частот деформації, досліджувана гелеподібна речовина близька за своїми властивостями до майже ідеально пружного тіла, які блискавично втрачаються при досягненні температури $\geq (85-90)^\circ\text{C}$; частот деформації більше 100 рад/с; величини відносної деформації $\geq 100\%$ (або величини зсуву 1мм); градієнту швидкості зсуву більше 200с^{-1} (при цьому настає миттєве крихке механічне руйнування гелеподібного матеріалу);

– за своїми реологічними пружно-в'язкісними числовими показниками кута втрат α та $\text{tg}\alpha$ свіжосинтезовані (не відмиті) гелі 2-пропенаміду акрилової кислоти, та ретельно відмиті у фізіологічному розчині дещо (лише чисельно) відрізняються між собою;

– встановлені експериментальні залежності пружно-в'язкісних характеристик гелеподібної речовини від величини деформуючої напруги, частот та величини відносної деформації і температури свідчать про те, що просторова усереднена рівноважна структура її відноситься до **типових структур драглистих речовин**.

Література:

1. Овчинников П. Ф. Реология тиксотропных систем. / П. Ф. Овчинников, Н.Н. Круглицкий, Н.В. Михайлов. К.:— Наукова думка. 1972. – 190с.
2. Малкин А.Я. Реология: концепции, методы, приложения / А.Я. Малкин, А.И. Исаев. – СПб.: Профессия, 2007. – 560с.
3. Шрамм Г. Основы практической реологии и реометрии./пер. с англ. И.В. Лавыгина; под ред. В.Г. Куличихина. – М.: Колос С. 2003.- 312с.
4. Библик Е.Е. Реология дисперсных систем. – Изд-во Ленингр. ун-та, 1981. – 172с.
5. Кирсанов Е.А. Матвеев В.Н. Неньютоновское поведение структурированных систем. – Москва: Техносфера, 2016. – 384с.

Dorosh A.K., Bilko N.M., Bilko D.I.

Elastic-viscous properties of acrylic acid 2-propenamide gel

SUMMARY

The rheological properties of the gel-like material, the monomer of which is a crosslinked and modified 2-propenamide of acrylic acid, were determined by relaxation rheometry methods. The values of its elastic modulus and modulus of losses and complex viscosity depending on: deforming stress and its frequency are determined; relative deformation; temperature in the range (20-100) ° C and the regularities of these dependences are noted. It is established that: 1) the dependence of the modulus of elasticity (G'); modulus of loss (G'') and complex viscosity from: relative deformation; voltage; temperature; frequencies indicate that in the linear scale they change according to nonlinear dependencies, and in the transition to the logarithmic scale contain plateau-like areas; 2) analytical dependences of the above parameters on stress, strain rate and temperature are complex and difficult to establish; 3) in the range (20-80) ° C and relative deformations (10-100)% hydrogel has a virtually unchanged value of the modulus (G') ten times greater than the modulus (G''), which determines the uniqueness of its rheological and biophysical properties; 4) in the region (20-80) ° C hydrogel in terms of modulus of elasticity and tangent of the angle of loss is close to a completely elastic body; 5) when the frequency of the deforming voltage is more than 15.8 Hz and the relative deformation $\geq 100\%$, the gel is brittlely deformed; while the modulus of its elasticity decreases abruptly and the modulus of losses increases rapidly with increasing frequency of the deforming stress. 6) the dependence of the elastic-viscosity characteristics of the samples washed and unwashed in saline gel in the temperature range (20-80) ° C differ little and indicate that the equilibrium structure of the hydrogel 2-propenamide acrylic acid belongs to the typical colloidal dispersed structure of gelatinous substances.

УДК 544.012/971+621.564

Желєзний В.П., Корнієвич С.Г., Хлієва О.Я., Івченко Д.О.

Одеська національна академія харчових технологій, вул. Канатна 112, Одеса, 65036, Україна
e-mail: khliyev@ukr.net

Експериментальне дослідження тиску насиченої пари пропану в сумішах з компресорними мастилами в присутності домішок фулерену C₆₀

В роботі представлені результати дослідження тиску насиченої пари розчинів пропану в двох типах промислових компресорних мастил ProEco®RF22S та RENISO SP46, а також в мастилі ProEco®RF22S зі вмістом $6,837 \cdot 10^{-4}$ кг·кг⁻¹ фулерену C₆₀. Вимірювання тиску насиченої пари були виконані статичним методом в діапазоні температур (273... 333) К та масових часток пропану (0,11... 0,595) кг·кг⁻¹.

Аналіз показав, що розширена невизначеність вимірювання тиску насиченої пари не перевищує $0,0419 \cdot 10^5$ Па для розчину пропан/ProEco®RF22S; $0,0716 \cdot 10^5$ Па для розчину пропан/RENISO SP46 та $0,0095 \cdot 10^5$ Па для розчину пропан/ProEco®RF22S, зі вмістом C₆₀. Проаналізовано температурні і концентраційні залежності тиску насиченої пари для об'єкта дослідження. Перевищення тиску насиченої пари для розчину пропану у мастилі ProEco®RF22S над тиском розчину пропану у мастилі RENISO SP46 досягає $1,5 \cdot 10^5$ Па при температурі 330 К та частці пропану 0,1 кг·кг⁻¹ та знижується зі зменшенням температури та збільшенням частки пропану. Показано, що добавка фулерена C₆₀ збільшує тиск насиченої пари розчину пропан/ProEco®RF22S на $0,4 \cdot 10^5$ Па при низькій температурі і низькій масовій частці пропану в розчині.

Отримані результати підтверджують доцільність впровадження в промисловість розчину компресорного мастила ProEco®RF22S зі вмістом фулерену C₆₀ в пропані в якості робочого тіла парокомпресійної холодильної системи. Здатність присадки C₆₀ в мастилі збільшувати тиск насиченої пари розглянутого робочого тіла сприятиме підвищенню енергетичної ефективності холодильних систем.

Ключові слова: пропан; промислове компресорне мастило; фулерен C₆₀; розчин; тиск насиченої пари

Вступ. В останні тридцять років в галузі холодильного машинобудування спостерігається справжня технологічна революція. Замість хлорфторвуглецевих та гідрохлорфторвуглецевих холодоагентів все ширше застосовуються речовини, екологічні властивості яких задовольняють вимогам Монреальського протоколу (регулює використання озоноруйнівних речовин) доповненого Кігалійської поправкою (регулює використання речовин з високим потенціалом глобального потепління). До числа перспективних холодоагентів насамперед відносять вуглеводні. Такі речовини як пропан (холодоагент R290) і ізобутан (холодоагент R600a) мають сприятливі термодинамічні і екологічні характеристики, низьку вартість, сумісність з конструкційними матеріалами, які використовуються у холодильному машинобудуванні.

Реальним робочим тілом парокомпресійної холодильної машини є розчин холодоагенту в компресорному мастилі, який циркулює по контуру системи [5, 19]. Домішки масла в робочому тілі сприяють зменшенню тиску насиченої пари холодоагенту, що призводить до зменшення теоретичної масової витрати холо-

доагенту, і, як наслідок, до зменшення теоретичної холодопродуктивності і холодильного коефіцієнта [5, 6, 19]. З урахуванням викладеного очевидна необхідність якісної інформації про вплив домішок різних компресорних мастил на тиск насиченої пари речовин, перспективних в якості холодоагентів.

В останні роки опубліковано чимало робіт присвячених вивченню доцільності застосування нанотехнологій при створенні та подальшому впровадженні у промисловість робочих тіл пароконденсійних холодильних машин з метою збільшення їх енергетичної ефективності [12, 13]. В наявних роботах в основному розглядають перспективи добавок наночастинок оксидів металів в компресорні мастила. Істотним недоліком такого технологічного напрямку є недостатня колоїдна стійкість таких присадок в мастилах. Значно більш перспективним є застосування в якості добавок до компресорних мастил фулеренів [7, 10, 11]. Розчини фулерену C_{60} у мастилах утворюють стабільні до кластеризації та осадження системи (які фактично є молекулярними розчинами) [14, 15]. Крім того наявність домішок фулерена C_{60} у змащувальних мастилах сприяє зменшенню втрат на тертя в сполучених деталях компресора та зменшенню їх зносу [14, 16-18].

Незважаючи на практичне застосування пропану в якості холодоагенту в холодильному обладнанні, теплофізичні властивості розчинів пропану в мастилах вивчені недостатньо. Є лише кілька публікацій присвячених дослідженню тиску насиченої пари розчинів пропану у різних технічних мастилах [20-24]. У даний час недостатньовиконаних досліджень, щоб зробити висновки впливу застосування різних марок мастила на тиск насиченої пари пропану, хоча вплив типу мастила на параметри ефективності холодильного обладнання з пропаном в якості холодоагенту притягує увагу дослідників [6, 7, 9]. Питання доцільності застосування фулерену C_{60} в якості домішок до компресорного мастила і впливу їх присутності в мастилах на тиск насиченої пари розчинів мастила з пропаном залишаються не вивченими.

З урахуванням викладеного, метою виконаної роботи є експериментальне дослідження температурної залежності тиску насиченої пари розчинів пропану в різних за хімічним складом компресорних мастилах, а також вивчення впливу домішок фулерену C_{60} у мастилі на тиск насиченої пари цих розчинів.

1.1 Об'єкти дослідження. При проведенні експериментальних досліджень було використано наступні речовини:

- пропан (C_3H_8 , холодоагент R290) CAS № 74-98-6, з чистотою 98 %;
- промисловий зразок компресорного масла ProEco®RF22S фірми BASF виробництва Emgard®;
- промисловий зразок компресорного масла RENISO SP46 фірми FUCHS (fuchspetrolubSE);
- фуллерен C_{60} (SigmaAldrich, CAS № 99685-96-8, чистота 99,5мас. %)

В таблиці 1 наведено більш детально основні характеристичні параметри двох мастил (за даними виробників).

Таблиця 1. Характеристичні параметри компресорних мастил
ProEco®RF22S та RENISO SP46

Основні параметри	ProEco®RF22S	RENISOSP46
Тип мастила	поліефірне	алкілбензольне
В'язкість при 20°C, мм ² ·с ⁻¹	-	170
В'язкість при 40°C, мм ² ·с ⁻¹	22,26	46
В'язкість при 100°C, мм ² ·с ⁻¹	4,08	5,1
Густина при 15°C, кг·м ⁻³	949	872
Температура спалаху, °C	204	175
Температура застигання, °C	-57	-42
Число нейтралізації, мгКОН/г	0,01	0,03
Число омилення, мгКОН·г ⁻¹	2,7	1,1
Вміст води, мг·кг ⁻¹	40	<30
Молярна маса*, кг·кмоль ⁻¹	453	777
Розчинність у пропані**	Повна розчинність при температурах (-56...58)°C та концентрацій мастила до 0,71 кг·кг ⁻¹	Повна розчинність при температурах (-58...62)°C та концентрацій мастила до 0,78 кг·кг ⁻¹

* визначено авторами[4] за допомогою ебуліоскопічного метода с розширеною невизначеністю 2%,

** визначено авторами [4].

Попередньо проведені дослідження показали, що фулерен C₆₀ має кращу розчинність в компресорному мастилі ProEco®RF22S. Концентрація насичення дорівнює $0,223 \cdot 10^{-4}$ кг·кг⁻¹ фулерену C₆₀ для мастила **RENISO SP46** та $6,837 \cdot 10^{-4}$ кг·кг⁻¹ C₆₀ для мастила **ProEco®RF22S** при температурі 20 °C [7]. При приготуванні розчинів фулерену C₆₀ в мастилі ProEco®RF22S застосовувалася обробка зразків ультразвуком протягом 2 годин у ванні Codison CD 4800 (частота 42 кГц, потужність 0,07 кВт) з подальшою витримкою мастила 3 доби.

Для оцінки стійкості до кластеризації та осідання фулерену у зразку мастила використовувалася здатність фулерену C₆₀ поглинати світло певної довжини хвилі пропорційно його концентрації в розчині. Вимірювання коефіцієнта поглинання світла з довжиною хвилі 397 нм зразком масла ProEco®RF22S зі вмістом $6,837 \cdot 10^{-4}$ кг·кг⁻¹ C₆₀ проводилося з використанням спектрофотометра Shimadzu UV-120-02 в плоскопаралельних кюветах з довжиною оптичного шляху 1,1 мм. Довжина хвилі була обрана відповідно до рекомендацій [8] для розчинів фулерену C₆₀ в промислових мастилах. Результати спостережень протягом 6 місяців показали відсутність зміни показника поглинання, що говорить про відмінну стабільність до кластеризації та осадження фулерену C₆₀ в мастилі.

Вимірювання тиску насиченої пари зразків розчинів пропану з мастилами були виконані при наступних концентраціях пропану:

- розчин пропан/мастило ProEco®RF22S -0.5102; 0.2970; 0.1800 та 0.1103 кг·кг⁻¹ (далі на рисунках та в тексті позначений як Розчин 1);
- розчин пропан/мастило RENISOSP46 -0.5188; 0.3957; 0.3004 та 0.1504 кг·кг⁻¹ (далі на рисунках та в тексті позначений як Розчин 2);
- розчин пропан/мастило ProEco®RF22S / фулерен C₆₀ (6.837·10⁻⁴ кг·кг⁻¹ C₆₀ кг·кг⁻¹ мастила) -0.5943; 0.5032; 0.3274 та 0.1801 кг·кг⁻¹ (далі на рисунках та в тексті позначений як Розчин 1+C₆₀).

1.2 Методика проведення експериментального дослідження. Дослідження тиску насиченої пари об'єктів дослідження виконано статичним методом на установці, докладний опис якої наведено в роботах [1, 2].

Об'єм вимірювальної комірки дорівнював 70.1 см³. З метою зменшення впливу маси парової фази пропану на величину невизначеності концентрації компонентів зразків об'єм рідкої фази в вимірювальній комірці перевищував 75%. Вимірювальна комірка була занурена в термостат, оснащений системою автоматичного регулювання температури. Коливання температури в термостаті не перевищували 0,02 К. Вимірювання тиску здійснювалося за допомогою перетворювача тиску WKA A-10, який був розташований в термостаті в герметичному кармані для його захисту від рідини, що термостатує. Вихідний сигнал перетворювача тиску - сила струму (від 4 до 20 мА) - вимірювався мультиметром Picotest M3511A 6½ Digits з невизначеністю вимірювання вихідного сигналу у діапазоні до 20 мА не більш ніж 0.016 %.

Для перетворювача тиску WKA A-10 було виконане індивідуальне градування з використанням даних про тиск насичених парів чистого пропану [3] – рис. 1. За результатами виконаного градування було отримане наступне рівняння

$$P = -6.53297 + 1.59035 \cdot I, \quad (1)$$

де P – тиск, 10⁵ Па; I – сила струму, мА.

По закінченню досліджень тиску насичених парів об'єктів дослідження була проведена повторна градування перетворювача тисків, яка показала незмінність отриманої градувальної залежності.

Атмосферний тиск вимірювався інспекторським сифон-чашковим ртутним барометром з невизначеністю вимірювання 7 Па.

Вимірювання температури рідини в термостаті здійснювалося платиновим термометром опору WKA марки TR10-A. Для даного термометра була отримана індивідуальна градувальна залежність з використанням платинового термометру опору ПТС 10 (невизначеність вимірювання температури 0.02 К). Термометр підключався до мультиметру за чотирьохдротовою схемою. Невизначеність вимірюваних значень опору в діапазоні до 200 Ом для мультиметра Picotest M3511A 6½ Digits не перевищувала 0.022 %. Виконаний аналіз показує, що розширена невизначеність вимірювання температури не перевищувала 0.05 К.

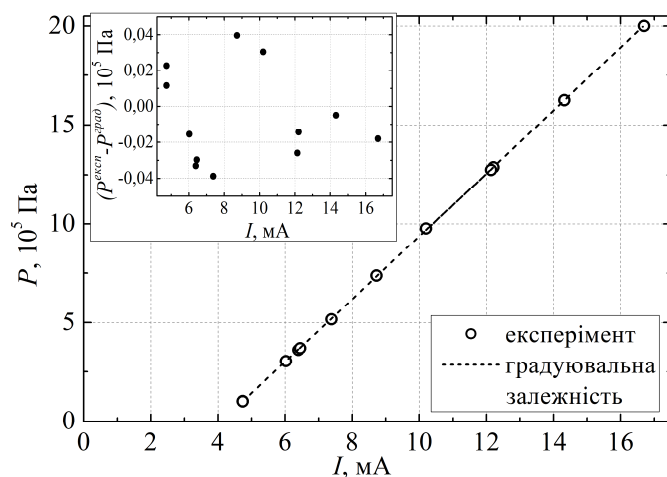


Рис. 1. Градувальна залежність перетворювача тиску і відхилення вимірюваного перетворювачем значення тиску і розрахованого по рівнянню (1)

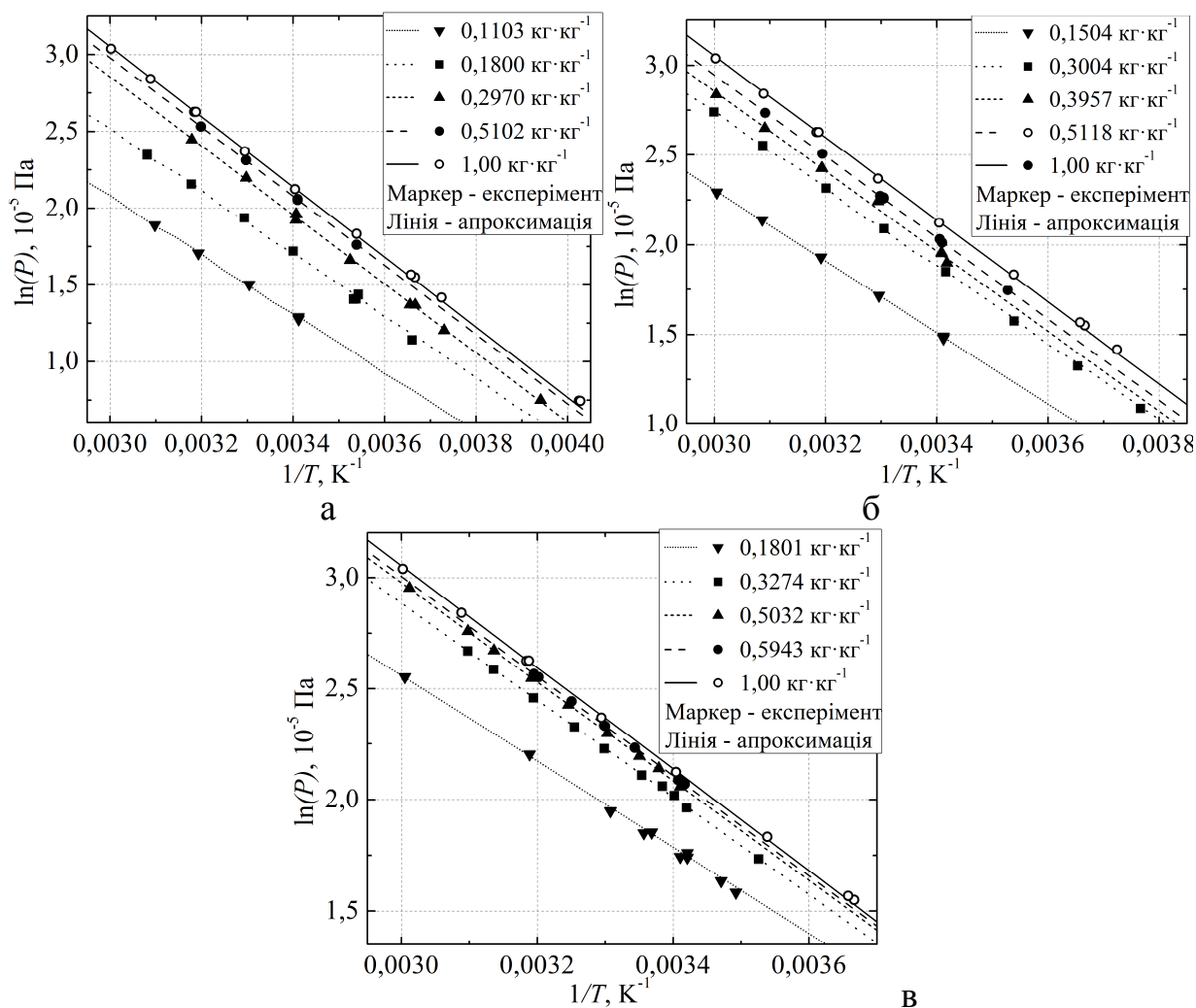


Рис. 2. Температурна залежність тиску насиченої пари об'єктів дослідження: а – розчин 1; б – розчин 2; в – розчин 1+ C_{60}

Таблиця 2. Коефіцієнти апроксимаційного рівняння (3)

	<i>A</i>		<i>B</i>	
Коефіцієнти рівняння (3)	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>a</i>	<i>b</i>
Розчин 1	9.92763	0.107921	-2294.01	-19.5033
Розчин 2	9.897022	0.133699	-2284.99	-24.1729
Розчин 1+С ₆₀	9.910103	0.160447	-2285.94	-36.3049

При приготуванні об'єктів дослідження необхідна кількість компонентів зважувалася за допомогою електронних ваг GR 300 з інструментальною похибкою 0.5 мг. Виконаний аналіз показав, що невизначеність визначення концентрації пропану в розчині з компресорним мастилом не перевищувала 0.3%, а невизначеності концентрації фулерену С₆₀ не перевищували 1.0%.

3. Результати експериментального дослідження. Отримані експериментальні дані про тиск насиченої пари об'єктів дослідження наведено на рис. 2.

Експериментальні дані з тиску насичених парів об'єктів дослідження в прийнятому для експерименту діапазоні температур і концентрацій були апроксимовані рівнянням (2). Слід звернути увагу, що при проведенні експерименту з ростом температури зразків в вимірювальній комірці збільшувалася маса парової фази. Тому виникла методична похибка, яка обумовлена зміною концентрації пропану в рідкій фазі при високих температурах. Тому при апроксимації експериментальних даних більша статистична вага надавалася даними, отриманим при низьких температурах інтервалу експериментальних досліджень.

$$\ln(P) = A + \frac{B}{T}, \quad (2)$$

де P – тиск насиченої парів об'єктів дослідження, 10^5 Па; T – температура, К; A та B – апроксимаційні коефіцієнти, значення яких залежать від концентрації компресорного масла в об'єктах дослідження.

Концентраційна залежність коефіцієнтів A та B апроксимаційного рівняння (2) для об'єктів дослідження була описана рівнянням (3), де коефіцієнти a і b наведені в табл. 2. Інтервал концентрацій пропану у розчинах, для якого отримане рівняння (3) – $(0.1 \dots 0.8) \text{ кг} \cdot \text{кг}^{-1}$

$$A(B) = a + b \frac{\ln(T)}{T}. \quad (3)$$

Відхилення отриманих експериментальних даних з тиску насиченої пари від розрахованих за рівняннями (2) і (3) демонструє рис. 3.

Проведений аналіз показав, що розширена невизначеність вимірювання тиску не перевищувала $0,0419 \cdot 10^5$ Па для розчину пропану у мастилі ProEco®RF22S; $0,0716 \cdot 10^5$ Па для розчину пропану у мастилі RENISOSP46S та $0,0095 \cdot 10^5$ Па для розчину пропану у мастилі ProEco®RF22S зі вмістом $6,837 \cdot 10^{-4} \text{ кг} \cdot \text{кг}^{-1}$ фулерену С₆₀.

4 Аналіз отриманих результатів. Температурна та концентраційна залежність тиску насиченої пари об'єктів дослідження, яка отримана з використанням рівнянь (2) та (3) наведена на рис. 4.

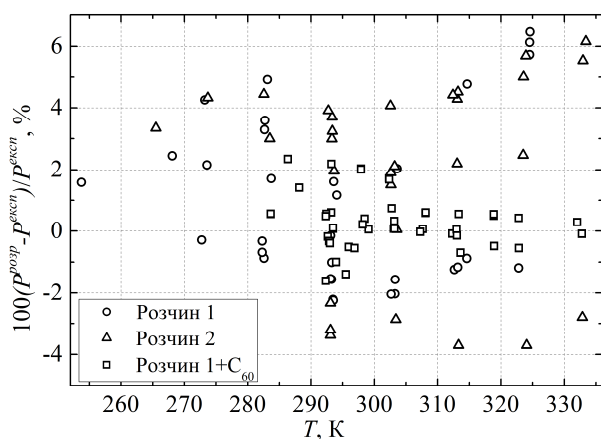


Рис. 3. Відносні відхилення експериментальних даних з тиску насиченої пари від розрахованих за рівняннями (2) та (3)

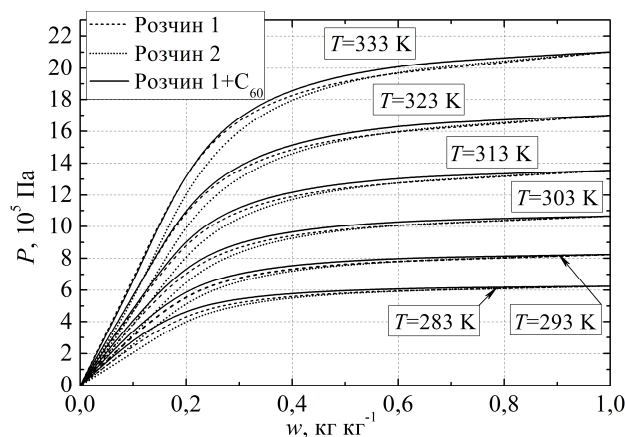


Рис. 4. Температурна та концентраційна залежність тиску насиченої пари об'єктів дослідження (w – частка пропану у розчині)

З інформації наведеної на рис. 2 і 4 випливає, що домішки компресорного мастила істотно впливають на тиск насиченої пари пропану. Ефект впливу домішок масла найбільш сильно проявляється при високих температурах в діапазоні концентрацій пропану у розчинах до $0,5 \text{ кг} \cdot \text{кг}^{-1}$. Вибір марки компресорного мастила також впливає на тиск насичених парів пропану, що, як наслідок, може істотно впливати на густину пару пропану (як холодоагенту) в картері компресора, масову витрату робочого тіла і холодопродуктивність холодильної компресорної системи.

Вплив домішок фулерену C_{60} на зміну тиску насиченої пари розчину пропану в компресорному мастилi ProEco®RF22S додатково демонструє рис. 5.

Аналіз інформації наведеної на рис. 4 та 5 можна зробити висновок, що домішки фулерену C_{60} в розчинах пропану в маслі ProEco®RF22S сприяють збільшенню тиску насичених парів. Позитивний ефект збільшення тиску насичених парів в найбільшій мірі проявляється при параметрах даного розчину в

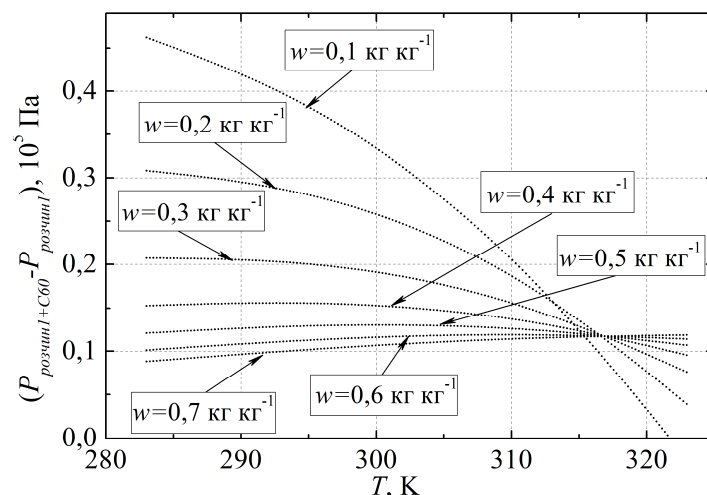


Рис. 5. Температурна залежність абсолютних відхилень значень тиску насиченої пари для об'єктів дослідження Розчин 1 та Розчин 1+ C_{60} при різному вмісті пропану w

картері компресора холодильної машини (при великій концентрації компресорного масла в розчині).

Висновки. В роботі виконано експериментальне дослідження температурної та концентраційної залежності тиску насиченої пари розчинів пропану в трьох мастилах для парокомпресійного холодильного обладнання: ProEco®RF22S, RENISOSP46 та ProEco®RF22S зі вмістом $6,837 \cdot 10^{-4}$ кг·кг⁻¹ фулерену C₆₀.

Показано, що при вирішенні задач підвищення енергетичної ефективності парокомпресійного холодильного обладнання вибір компресорного мастила має істотне значення. Фізико-хімічні характеристики компресорного мастила в значній мірі впливає на тиск насиченої пари розчинів пропан/мастило (реальних робочих тіл холодильних машин) у всьому інтервалі робочих параметрів. Перевищення тиску насиченої пари для розчину пропану у мастилі ProEco®RF22S (у порівнянні з розчином у RENISOSP46) досягає $1.5 \cdot 10^5$ Па при температурі 330 К та частці пропану 0.1 кг·кг⁻¹ та знижується зі зменшенням температури та збільшенням частки пропану.

Результати дослідження доцільності використання нанотехнологій при створенні реальних робочих тіл парокомпресійного холодильного обладнання показують, що використання домішок фулерена C₆₀ в компресорному мастилі ProEco®RF22S сприяють збільшенню тиску насиченої пари розчинів пропан/мастило (близько $0,4 \cdot 10^5$ Па при великій долі мастила у розчині та у інтервалі температур (280...310) К). Такий ефект буде сприяти покращенню параметрів ефективності парокомпресійної холодильної машини.

Список використаних джерел:

1. Zhelezny V., Motovoy I., Khanchych K., Sechenyh V., HlekYa. Temperature and concentration dependencies of the saturated vapor pressure for the solutions of nanoparticles AL₂O₃ in isopropanol and fullerenes C₆₀ in o-xylene // Journal of Molecular Liquids. – 2020. – Vol. 319. – P. 114362. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.114362>
2. Zhelezny V. P., Lukianov N. N., Khliyeva O. Y., Nikulina, A. S., Melnyk A. V. A complex investigation of the nanofluids R600a-mineral oil-AL₂O₃ and R600a-mineral oil-TiO₂. Thermophysical properties // International journal of refrigeration. – 2017. – Vol. 74. – P. 488-504. <https://doi.org/10.1016/j.ijrefrig.2016.11.008>
3. REFPROP: Reference fluid thermodynamic and transport properties, NIST standard reference database 23, Version 8.0 / E. W. Lemmon, M. L. Huber, M. O. McLinden. - Gaithersburg: National Institute of Standard and Technology, 2007.
4. Корнієвич С. Г., Нестеров П. С., Дмитрієв Е. Д., Хлієва О. Я., Желєзний В. П. Експериментальне дослідження середньої молярної маси компресорних масел та розчинності холодоагента R290 у них // Холодильна техніка та технологія. – 2020. – Т. 56, №. 1-2. – С. 60-68. <https://doi.org/10.15673/ret.v56i1-2.1830>
5. ASHRAE. Handbook of Fundamentals. American Society of Heating, Refrigerating, and Air Conditioning Engineering, Inc. Atlanta: ASHRAE. 2017.

6. *Martínez-Galván I., González-Maciá J., Corberán J. M., Royo-Pastor R.* Oil type influence on the optimal charge and performance of a propane chiller // International journal of refrigeration. – 2011. – Vol. 34, №. 4. – P. 1000-1007.
<https://doi.org/10.1016/j.ijrefrig.2011.01.012>
7. *Korniievych S., Zhelezny V., Khliyeva O., Shymchuk M., Volgusheva, N.* A Study of the Influence of the Fullerene C₆₀ Additives in Compressor Oils of Various Viscosities on the Refrigerator Performance Parameters //Eastern-European Journal of Enterprise Technologies. – 2020. – Vol. 5, №. 8. – P. 107.
<https://doi.org/10.15587/1729-4061.2020.213968>
8. *Hwang Y., Lee J., Lee C., Jung Y., Cheong S., Lee C., Ku B., Jang S.* Stability and thermal conductivity characteristics of nanofluids // Thermochim. Acta. – 2007. – Vol. 455. P. 70–74. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2006.11.036>
9. *Chen R., Wu J., Duan J.* Performance and refrigerant mass distribution of a R290 split air conditioner with different lubricating oils //Appl. Therm. Eng. - 2019. – Vol. 162. – P. 114225. <https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2019.114225>
10. *Xing M., Wang R., Yu J.* Application of fullerene C₆₀ nano-oil for performance enhancement of domestic refrigerator compressors // Int. J. Refrig. - 2014. - Vol. 40. – P.398-403. <https://doi.org/10.1016/j.ijrefrig.2013.12.004>
11. *Zhelezny V., Chen G., Khliyeva O., Lukianov M., Shestopalov K., Korniiievich S.* An experimental investigation of the influence of fullerene C₆₀ additives in compressor oil on the coefficient of performance of the refrigeration system //Proc. 25th IIR International Congress of Refrigeration. Montreal, Canada, 2019, August 24-30. <https://doi.org/10.18462/iir.icr.2019.682>
12. *Bhattad A., Sarkar J., Ghosh P.* Improving the performance of refrigeration systems by using nanofluids: a comprehensive review //Renewable and Sustainable Energy Reviews. – 2018. – Vol. 82. – P. 3656-3669.
<https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.10.097>
13. *Sidik N. A. C., Halim N. F. C.* Nanorefrigerants: A Review on Thermophysical Properties and Their Heat Transfer Performance //Journal of Advanced Research in Applied Sciences and Engineering Technology. – 2020. – Vol. 20, Iss. 1. – P. 42-50. <https://doi.org/10.37934/araset.20.1.4250>
14. *Zhelezny V., Khliyeva O., Lukianov M., Motovoy I., Ivchenko D., Faik A., Grosu Y., Nikulin A., Moreira A.L.* Thermodynamic properties of isobutane/mineral compressor oil and isobutane/mineral compressor oil/fullerenes C₆₀ solutions // Int. J. Refrig. –2019. - Vol. 106. - P. 153-162.
<https://doi.org/10.1016/j.ijrefrig.2019.06.011>
15. *Ku B.C., Han Y.C., Lee J.E., Lee J.K., Park S.H.* Tribological effects of fullerene (C₆₀) nanoparticles added in mineral lubricants according to its viscosity // Int. J. Precis. Eng. Man. – 2010. - Vol. 11. – P. 607-611. <https://doi.org/10.1007/s12541-010-0070-8>
16. *Ginzburg B. M., Shibaev L. A., Kireenko O. F., Shepelevskii A. A., Baidakova M. V., Sitnikova A. A.* Antiwear effect of fullerene C₆₀ additives to lubricating oils // Russ. J. Appl. Chem., - 2002. - Vol. 75, Iss. 8. – P. 1330-1335.
<https://doi.org/10.1023/A:1020929515246>

17. Zhai W., Srikanth N., Kong L. B., Zhou K. Carbon nanomaterials in tribology // Carbon. – 2017. – Vol.119. – P. 150-171.
<https://doi.org/10.1016/j.carbon.2017.04.027>
18. Gulzar M., Masjuki H. H., Kalam M. A., Varman M., Zulkifli N. W. M. Mufti R. A., Zahid R. Tribological performance of nanoparticles as lubricating oil additives // J. Nanopart. Res. – 2016. – Vol. 8, Iss.223. <https://doi.org/10.1007/s11051-016-3537-4>
19. Youbi-Idrissi M., Bonjour J., Marvillet C., Meunier F. Impact of refrigerant-oil solubility on an evaporator performances working with R-407C // Int. J. Refrigeration. - 2003. Vol.- 26 (3). – P. 284-292. [https://doi.org/10.1016/S0140-7007\(02\)00129-9](https://doi.org/10.1016/S0140-7007(02)00129-9)
20. Gao Y. He, G., Chen, P., Zhao X., Cai D. Energy and exergy analysis of an air-cooled waste heat-driven absorption refrigeration cycle using R290/oil as working fluid // Energy. – 2019. – T. 173. – С. 820-832.
<https://doi.org/10.1016/j.energy.2019.02.117>
21. Czubinski F. F., Sanchez C. J. N., da Silva A. K., Neto M. A. M., Barbosa Jr J. R. Phase equilibrium and liquid viscosity data for R-290/POE ISO 22 mixtures between 283 and 353 K // International Journal of Refrigeration. – 2020. – Vol. 114. – P. 79-87. <https://doi.org/10.1016/j.ijrefrig.2020.02.029>
22. Wang X., Jia X., Wang D. Experimental investigation on the solubility of R290 in two mineral oils // International Journal of Refrigeration. – 2021. – Vol. 124. – P. 13-19. <https://doi.org/10.1016/j.ijrefrig.2020.12.021>
23. Fernando W., Han H., Palm B., Granryd E., Lundqvist P. The solubility of propane (R290) with commonly used compressor lubrication oils // International Conference on Compressors and Their Systems. London, England, Sep. 07-10, 2003. – Vol. 4. – P. 157-166.
24. Fukuta M., Yanagisawa T., Iwata H., Tada K. Performance of compression/absorption hybrid refrigeration cycle with propane/mineral oil combination // International journal of refrigeration. – 2002. – Vol. 25, Iss. 7. – P. 907-915. [https://doi.org/10.1016/S0140-7007\(01\)00102-5](https://doi.org/10.1016/S0140-7007(01)00102-5)

Железный В.П., Корниевич С.Г., Хлиева О.Я., Ивченко Д.А.

Экспериментальное исследование давления насыщенного пара пропана в смеси с компрессорными маслами в присутствии примесей фуллерена C₆₀

АННОТАЦИЯ

В работе представлены результаты исследования давления насыщенного пара растворов пропана в двух типах промышленных компрессорных масел ProEco®RF22S и RENISO SP46, а также в масле ProEco®RF22S содержащем $6.837 \cdot 10^{-4} \text{ кг} \cdot \text{кг}^{-1}$ фуллерена C₆₀. Измерения давления насыщенного пара были выполнены статическим методом в диапазоне температур (273... 333) К и массовых долей пропана (0.11...0.595) кг·кг⁻¹.

Анализ показал, что расширенная неопределенность измерения давления насыщенного пара не превышает $0.0419 \cdot 10^5 \text{ Па}$ для раствора пропан/ProEco®RF22S; $0.0716 \cdot 10^5 \text{ Па}$ для раствора пропан/RENISO SP46 и $0.0095 \cdot 10^5 \text{ Па}$ для раствора пропан/ProEco®RF22S, содержащего C₆₀. Проанализированы температурные и концен-

трационные зависимости давления насыщенного пара для объекта исследования. Превышение давления насыщенного пара для раствора пропана в масле ProEco®RF22S над давлением раствора пропана в масле RENISO SP46 достигает $1.5 \cdot 10^5$ Па при температуре 330 К и содержании пропана $0.1 \text{ кг} \cdot \text{кг}^{-1}$ и снижается с уменьшением температуры и увеличением содержания пропана. Показано, что добавка фуллерена C_{60} увеличивает давление насыщенного пара раствора пропан/ProEco®RF22S на $0.4 \cdot 10^5$ Па при низкой температуре и низкой массовой доле пропана в растворе.

Полученные результаты подтверждают целесообразность внедрения в промышленность раствора компрессорного масла ProEco®RF22S содержащего фуллерен C_{60} в пропане в качестве рабочего тела парокомпрессионной холодильной системы. Способность присадки C_{60} в масле увеличивать давление насыщенного пара рассматриваемого рабочего тела будет способствовать повышению энергетической эффективности холодильных систем.

Ключевые слова: пропан; промышленное компрессорное масло; фуллерен C_{60} ; раствор; давление насыщенного пара

Zhelezny V., Korniiyevych S., Khliyeva O., Ivchenko D.O.

An experimental investigation of the saturated vapor pressure of solutions propane in compressor oils in the presence of fullerene C_{60} in oil

Summary

An investigation of the saturated vapor pressure for the solutions of propane in the two type of industrial compressor oils ProEco®RF22S and RENISO SP46, also as in oil ProEco®RF22S containing fullerene C_{60} $6.837 \cdot 10^{-4} \text{ kg} \cdot \text{kg}^{-1}$ is presented in this paper. The measurement of the saturated vapor pressure was conducted using a static method in a temperature range (273...333) K and the propane mass fraction ($0.11 \dots 0.595$) $\text{kg} \cdot \text{kg}^{-1}$.

An analysis revealed that the expanded uncertainties of the measured saturated vapor pressure do not exceed $0.0419 \cdot 10^5$ Pa for solution propane/ProEco®RF22S, $0.0716 \cdot 10^5$ Pa for solution propane /RENISO SP46, and $0.0095 \cdot 10^5$ Pa for solution propane/ProEco®RF22S containing C_{60} . The temperature and concentration dependences of the saturated vapor pressure for the object of study have been discussed. The excess of saturated vapor pressure for the solution of propane in oil ProEco®RF22S over the pressure of the solution of propane in oil RENISO SP46 reaches $1.5 \cdot 10^5$ Pa at a temperature of 330 K and propane fraction of $0.1 \text{ kg} \cdot \text{kg}^{-1}$. This effect decreases with temperature decreasing and propane fraction increasing. It was proven that the additive of the fullerene C_{60} increase the saturated vapor pressure of the solution propane/ProEco® RF22S up to $0.4 \cdot 10^5$ Pa at low temperature and low propane mass fraction in solution.

The results obtained proved the expediency of the introduction in the industry the solution of propane/compressor oil ProEco® RF22S containing the fullerene C_{60} as working fluid of vapor compression refrigeration system. The ability of C_{60} additive in oil to increase the saturated vapor pressure of considered working fluid will contribute to increasing the energy efficiency of refrigeration systems.

Keywords: propane; industrial compressor oil; fullerene C_{60} ; solution; saturated vapor pressure

ФІЗИКА ГОРІННЯ

УДК: 621.791; 533.9

Шевчук В.Г.¹, Полетаев Н.И.¹, Нимич А.В.², Шингарёв Г.Л.³

¹ Институт горения и нетрадиционных технологий, Одесский национальный университет
им. И.И. Мечникова (ОНУ), ул. Дворянская 2,
г. Одесса, Украина, 65026, E-mail: incomb@ukr.net

² Военная академия, ул. Фонтанская дорога 10, г. Одесса, Украина, 65026

³ НИИ физики, ОНУ им. И.И. Мечникова, ул. Дворянская 2, г. Одесса.

Радиационные свойства горящих облаков металлической пыли.

3. Модификация спектра излучения

Исследованы спектры излучения продуктов сгорания малообъёмных пылевых облаков ($V = 5$ л) алюминия (АСД-4), а также смесевых составов алюминия с неорганическими порошкообразными окислителями (NaNO_3 , NaCl , $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, KNO_3 , CuSO_4 , $\text{CuSO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) и горючими (В, AlB_2 , Си). Рассмотрены возможности целенаправленной модификации спектра излучения базового состава с помощью различных инертных и оптически активных дисперсных добавок, смещающих максимум спектра излучения горючего состава в область более длинных волн или вызывающих локальное изменение спектра излучения в соответствующих областях спектра. Установлено, что введение добавок в базовый состав дисперсного горючего существенно не меняет динамические характеристики взвеси, однако приводит к снижению температуры (примерно на $100 \div 200\text{K}$ при наличии добавки до 25 % по массе) и к соответствующему смещению максимума спектра излучения. Экспериментально показана возможность существенной локальной модификации спектра в жёлтой области с помощью неорганических добавок к горючему солей натрия с невысокой температурой разложения (добавки $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$). К значительному увеличению светимости пламени в зеленой области спектра с максимумом излучения в диапазоне $\Delta\lambda = 530 \div 580$ нм приводят добавки бора и соединений бора (В, AlB_2). Приведены светотехнические характеристики (силы света, светосуммы) больших облаков ($V \geq 10 \text{ м}^3$) смесевых составов на основе алюминиевой пудры ПАП-2. Установлено, что введение неорганических добавок к базовому горючему не приводит к заметному изменению светотехнических характеристик, но несколько увеличивает время свечения облака как в видимой, так и в инфракрасной части спектра.

Ключевые слова: горящие облака металлов, спектральный анализ, светотехнические характеристики пламени, радиоизлучение горящих облаков, термоэмиссионная пылевая плазма

В первой части [1] данного цикла работ представлена методика исследования радиационных характеристик горящих облаков металлической пыли, включающая одновременное измерение радиуса зоны горения, температуры пламени, интегрального потока излучения в диапазоне $2 \div 20$ мкм и силы света.

Во второй части [2] цикла работ представлены результаты измерений указанных величин для облаков с начальным объёмом более 10 м^3 . Одним из вы-

водов этих исследований является то, что радиационные характеристики больших облаков соответствуют таковым для малообъёмных облаков ($V = 5$ л). Это позволяет изучать данные характеристики в лабораторных малообъёмных условиях.

Важным вопросом, касающимся горения пылевых облаков, является возможность целенаправленной модификации спектра излучения базового состава с помощью различных дисперсных добавок. Здесь имеются две возможности. Во-первых, введение инертной добавки в принципе снижает температуру горения базового состава и, следовательно, должно смещать максимум спектра излучения базового состава в область более длинных волн. Во-вторых, введение оптически активных добавок (способных к возбуждению оптических переходов в пламени базового состава) должно производить локальное изменение спектра излучения в соответствующих областях.

С целью проверки указанных возможностей проводились исследования малообъёмных горючих композиций на основе базового горючего (алюминий АСД-4) и добавок неорганических порошкообразных окислителей, широко применяемых в пиротехнических составах [3] – NaNO_3 , NaCl , $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, KNO_3 , CuSO_4 , $\text{CuSO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ и горючих B , AlB_2 , Cu , Nb . Добавки предварительно измельчались до размеров $10 \div 30$ мкм. Опыты проводились с малообъёмными облаками ($V = 5$ л).

Необходимо отметить, что введение добавок в базовый состав существенно не меняет динамических характеристик взвеси, однако снижение температуры (примерно на $100 \div 200\text{K}$ при наличии добавки до 25 % по массе) приводит к соответствующему смещению максимума спектра излучения (рис. 1-3). Также незначительно, по сравнению с базовым горючим составом, меняются и интегральные светотехнические характеристики смесевых составов. Более существенным оказывается локальный эффект модификации спектра. Спектры регистрировались сканирующим монохроматором (частота ≈ 100 об/с) на основе двух интерференционных клиньев со спектральным интервалом $\Delta\lambda = 400 \div 1000$ нм и $\Delta\lambda = 680 \div 1200$ нм [5].

Например, для добавок на основе натрия максимальный эффект производит $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (рис. 1). Введение указанной добавки приводит к сильному уширению дуплета Na , что обусловлено значительной реабсорбцией не только в центре линии, но и на её крыльях. Одновременно наблюдается и перераспределение интенсивности в сплошном спектре, обусловленное снижением температуры горения.

Измерения относительного изменения интенсивности в области жёлтого дуплета Na ($\lambda = 588$ нм), проведенные с помощью монохроматора ДМР-4 с фотографической регистрацией сигнала ФЭУ-62, показали, что для указанного состава интенсивность излучения возрастает в восемь раз при массовом содержании добавки 20 %. Обращает на себя внимание то обстоятельство, что среди испытанных соединений на основе натрия (состав жёлтого огня) максимальный эффект производит соединение, обладающее низкой температурой фазовых переходов (так для $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ температура плавления $t^{пл} = 32.5^\circ\text{C}$).

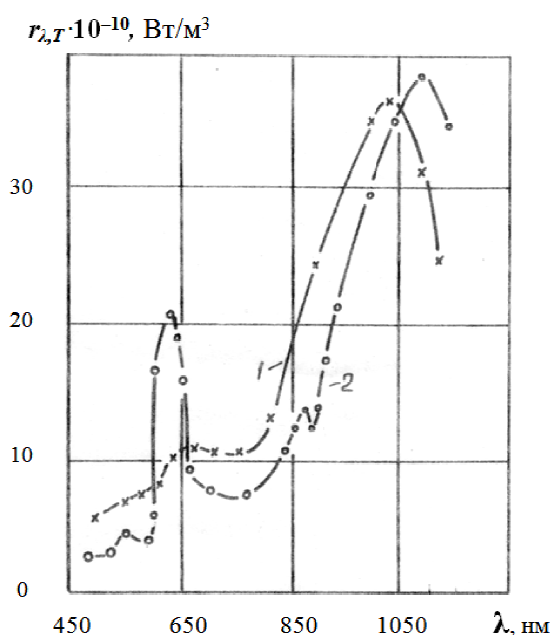


Рис. 1. Спектральная излучательная способность состава $Al + Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$ с концентрацией алюминия $B_{Al} = 200 \text{ г/м}^3$. Кривые: 1 – АСД-4; 2 – $Al + Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$ (20 %)

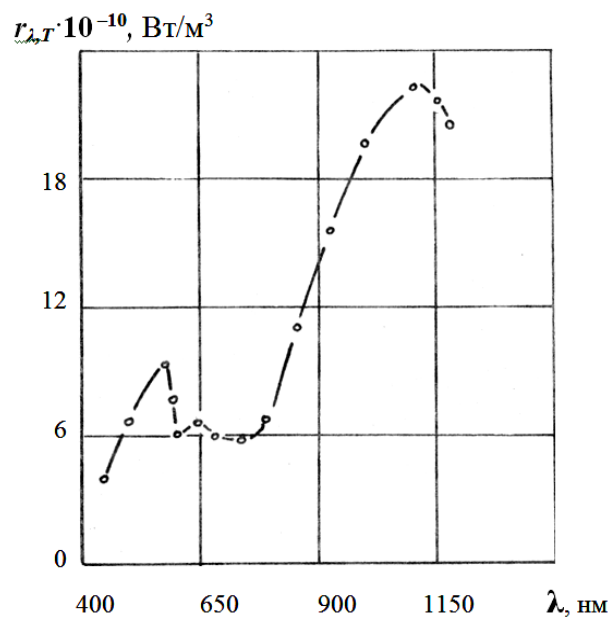


Рис. 2. Спектральная излучательная способность состава $Al + AlB_2$ (30%) с концентрацией алюминия $B_{Al} = 200 \text{ г/м}^3$, АСД-4

Аналогичная серия опытов, проведенных с целью модификации спектра излучения в синей области (композиции $Al+Cu$, $CuSO_4$, $CuSO_4 \cdot 6H_2O$, добавки в пределах 10÷40% по весу) и зелёной области ($Al+Ba(NO_3)_2$ по весу 5÷30%), положительного эффекта не выявила. Отметим, что указанные соединения обладают достаточно высокими температурами фазовых переходов. Заметную зелёную окраску пламени удалось получить в композициях Al (АСД-4 + B (20÷40 %)). При концентрациях бора свыше 30% наблюдалась изумрудно-зелёная окраска, обусловленная характерными молекулярными полосами ($\Delta\lambda = 490\div580 \text{ нм}$) продуктов сгорания бора BO , B_2O_2 и BO_2 [6] с максимумом излучения ($\Delta\lambda = 530\div580 \text{ нм}$) (рис. 2).

Композиции $Mg(d_{10} = 7 \text{ мкм}) + B(d_{10} = 2 \text{ мкм})$ также производили зелёную окраску пламени при концентрации бора $\geq 30 \%$. При концентрации бора свыше 50% имело место только частичное распространение пламени.

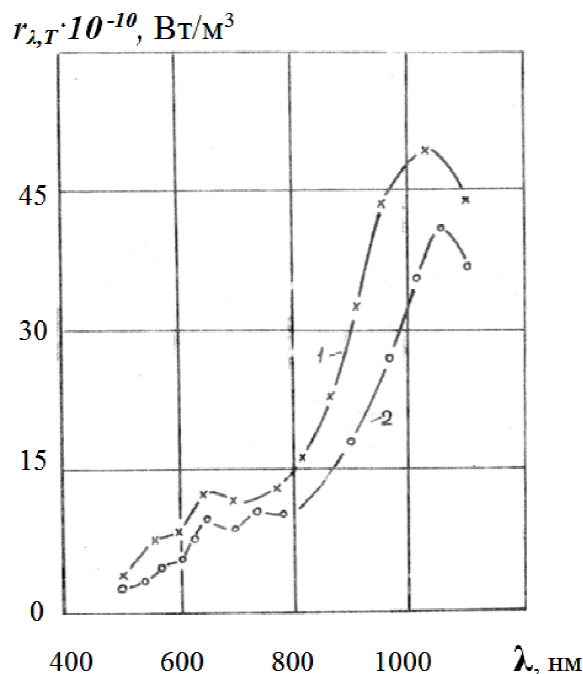


Рис. 3. Спектральная излучательная способность состава $Al + Sr(NO_3)_2$ с концентрацией алюминия $B_{Al} = 200 \text{ г/м}^3$. Кривые: 1 – АСД-4; 2 – $Al + Sr(NO_3)_2$ (20 %)

Таблица 1. Светотехнические характеристики горящих облаков

Горючее	Масса состава, кг	Время свечения до I_{max} , с	Время свечения до $0,1 \cdot I_{max}$ при остывании, с	Время свечения в ИК области, с	Сила света, $I_m \cdot 10^{-6}$, Кд	Удельная светосумма $L \cdot 10^{-3}$, Кд·с/г
ПАП-2 + $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$	2.8	0.1	0.8	2.0	8.9	2.50
ПАП-2+ $Ba(NO_3)_2$	2.8	0.12	0.9	1.9	7.8	2.50
ПАП-2+ $NaCl$	3.0	0.1	1.0	1.8	7.4	2.46
ПАП-2+ B	2.2	0.1	0.7	1.4	7.0	2.0

* здесь под временем свечения до $0,1 \cdot I_{max}$ подразумевается время полного свечения, включающее стадию остывания.

Резюмируя описанные выше исследования по модификации спектра базового состава, отметим ещё раз, что в условиях объёмных аэрозвесей только ограниченное число соединений (таких как $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$ в композициях жёлтого огня, обладающих низкой температурой плавления $t^{пл}$, и в меньшей степени $Sr(NO_3)_2$ (рис. 3) в композициях красного огня или B или AlB_2 в композициях зелёного огня, которые сами при сгорании образуют продукты, дающие характерные полосы в спектре) способны вызвать существенную модификацию сплошного спектра излучения продуктов сгорания базового состава. В этой связи заметим, что с нашей точки зрения, наиболее перспективным для целей модификации спектра (а также и для тепловой возгонки реагентов в условиях тропосферы) является нанесение добавок в качестве покрытия на частицы базового горючего (произвести капсулирование) [4].

Основные светотехнические параметры (сила света I , удельная светосумма L источника излучений) изучались в полевых условиях для облаков аэрозвесей (объёмом $\geq 10 \text{ м}^3$) [2] как базового (алюминиевая пудра ПАП-2), так и смесевых составов. Характерные светотехнические параметры приведены в таблице 1.

Как видно из таблицы, введение неорганических добавок к базовому горючему не приводит к заметному изменению светотехнических характеристик, хотя и несколько увеличивает время свечения облака как в видимой, так и в инфракрасной части спектра.

Выводы. Проведение исследований подтверждает возможность модификации спектра излучения базового пылевого горючего с помощью различных дисперсных добавок неорганических порошкообразных окислителей и/или соединений бора. Дальнейшее изучение данной проблемы, с нашей точки зрения, должны включать в себя, прежде всего, исследования влияния дисперсности добавки (с точки зрения согласования времён возгонки частиц добавки и времён их пребывания в зоне горения), а также горения гибридных пылевых систем, частицы которых капсулированы (покрыты) соответствующей добавкой.

Литература:

1. Шевчук В.Г, Полетаев Н.И., Стариков М.А., Нимич А.В. Радиационные свойства горящих облаков металлических пылей 1. Методика экспериментальных исследований. // Физика аеродисперсных систем. – 2019. – Вып. 57. – С. 93-103.
2. Шевчук В.Г, Полетаев Н.И., Стариков М.А., Нимич А.В., Шингарёв Г.Л. Радиационные свойства горящих облаков металлических пылей 2. Экспериментальные исследования. // Физика аеродисперсных систем. – 2020. – Вып. 58. – С. 77-83.
3. Шидловский А.А. Основы пиротехники. – М.: Машиностроение, 1973, – 320 с.
4. Ягодников Д.А. Горение порошкообразных металлов в газодисперсных средах. – М.: Изд-во МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2018, – 445 с.
5. Белицкий Н.И., Козицкий С.В., Флорко А.В. Скоростной спектральный прибор для исследования излучательных характеристик ВСД. // Физика аеродисперсных систем. – 1986. – Вып. 28. – С. 38-42.
6. Коваль Л.А., Вовчук Я.И., Клячко Л.А., Флорко А.В. Исследование спектра газовой фазы при воспламенении бора. // Химическая физика процессов горения и взрыва. – Черногловка: ИХФ РАН, 1992, – С. 708-713.

Шевчук В. Г., Полетаев М. И., Нимич А. В., Шингарёв Г. Л.

Радіаційні властивості палаючих хмар металевих пилу.

3. Модифікація спектра випромінювання

АНОТАЦІЯ

Досліджено спектри випромінювання продуктів згоряння малооб'ємних пилових хмар ($V = 5$ л) алюмінію (АСД-4), а також сумішевих складів алюмінію з неорганічними порошкоподібними окислювачами (NaNO_3 , NaCl , $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, KNO_3 , CuSO_4 , $\text{CuSO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) і горючими (B , AlB_2 , Cu). Розглянуто можливості цілеспрямованої модифікації спектру випромінювання базового складу за допомогою різних інертних і оптично активних дисперсних добавок, що зміщують максимум спектра випромінювання дисперсного пального в область більш довгих хвиль або викликають локальну зміну спектра випромінювання в відповідних областях спектра. Встановлено, що введення добавок до базового складу дисперсного пального істотно не змінює динамічні характеристики суспензії, проте призводить до зниження температури (приблизно на $100 \div 200^\circ\text{C}$ при наявності добавки до 25 % по масі) і до відповідного зміщення максимуму спектра випромінювання. Експериментально показана можливість істотної локальної модифікації спектра у жовтій області за допомогою неорганічних добавок до палива солей натрію з невисокою температурою розкладання (добавки $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$). До значного збільшення світності полум'я в зеленій області спектра з максимумом випромінювання в діапазоні $\Delta\lambda = 530 \div 580$ нм приводять добавки бору і з'єднань бору (B , AlB_2). Наведено світлотехнічні характеристики (сили світла, світлосумми) великих хмар ($V \geq 10$ м³) сумішевих складів на основі алюмінієвої пудри ПАП-2. Встановлено, що введення неорганічних добавок до базового пального не призводить до помітної зміни світлотехнічних характеристик, але дещо збільшує час світіння хмари, як у видимій, так і в інфрачервоній частині спектру.

Shevchuk V.G., Poletaev N.I., Nimich A.V., Shynharov G. L.

The radiation properties of burning clouds of metal dust.

3. Modification of the emission spectrum

SUMMURY

In this work we studied the emission spectra of the combustion products of low-volume dust clouds ($V = 5$ L) from aluminum (ASD-4), as well as clouds from mixed compositions of aluminum with inorganic powdery oxidizing agents (NaNO_3 , NaCl , $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, KNO_3 , CuSO_4 , $\text{CuSO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) and combustible (B, AlB_2 , Cu). This article discusses the possibilities of purposeful modification of the emission spectrum of the base composition using various inert and optically active dispersed additives that shift the maximum of the emission spectrum of the fuel composition to the region of longer waves or cause a local change in the emission spectrum in the corresponding spectral regions.

In the course of the experiments, it was revealed that the introduction of additives into the basic composition of dispersed fuel does not significantly change the dynamic characteristics of the suspension. However, the additives lead to a decrease in temperature (by about 100–200°K in the presence of an additive up to 25% by weight) and to a corresponding shift in the maximum of the radiation spectrum.

The possibility of a significant local modification of the spectrum in the yellow region with the help of inorganic additives to the fuel of sodium salts with a low decomposition temperature (additives $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) was shown experimentally. Boron additives and boron compounds (B, AlB_2) leads to a significant increase in the luminosity of the flame in the green region of the spectrum with a maximum radiation in the range $\Delta\lambda = 530 \div 580$ nm. The article presents the lighting characteristics (luminous intensity, light sum) of large clouds ($V \geq 10$ m³) of mixed compositions based on PAP-2 aluminum powder.

It was found that the introduction of inorganic additives to the base fuel does not lead to a noticeable change in the lighting characteristics, but somewhat increases the time of the cloud glow both in the visible and infrared parts of the spectrum.

Key words: *burning metal clouds, spectral analysis, lighting characteristics of a flame, radio emission from burning clouds, thermionic dusty plasma*

УДК 536.4

Калинчак В. В., Черненко А. С., Федоренко А. В., Розизнаний М. В.

Одесский национальный университет имени И.И. Мечникова, кафедра общей физики и физики теплоэнергетических и химических процессов, Одесса, Дворянская, 2, 65082

Время задержки каталитического гетерогенного воспламенения газов на частицах катализатора различного размера

В работе аналитически определяется время задержки каталитического воспламенения малых примесей горючего газа в воздухе на сферической металлической частице различного диаметра на примере беспламенного горения газозоодушных смесей с примесями водорода на частице платины. Показано, что устойчивое беспламенное горение наблюдается спустя период индукции для частиц определенного диапазона. Установлено, что время каталитического воспламенения газов разделено на три стадии: 1. инертный разогрев, длительность которого все таки зависит от концентрации горючего газа; 2. стадия самоускорения и повышения температуры катализатора при протекании каталитической реакции в переходной области; 3. стадия диффузионного торможения и выхода на устойчивое каталитическое горение. При анализе времен в безразмерной форме использовалось характерное время релаксации. Для определения длительности второй стадии применяется измененный подход Франк-Каменецкого. Длительность стадии диффузионного торможения в безразмерной форме практически не зависит от диаметра частицы катализатора, хотя температура каталитического горения убывает с ростом диаметра катализатора. Теплообмен излучением, роль которого возрастает с ростом размера катализатора, входит в эффективный коэффициент теплообмена, что позволяет сохранить идеологию классического подхода к решению задачи о периоде индукции.

Ключевые слова: платиновая частица, диаметр, водород, период индукции, самовоспламенение, теплообмен излучением, поверхностное (беспламенное) горение.

Введение. Использование гистерезисных режимов катализаторов окисления (беспламенного горения) из металлов платиновой группы в виде тонких проволок или частиц является актуальной задачей для термохимических газоанализаторов, термографических приборов для исследования механизма и определения кинетических характеристик каталитического окисления газов, реакторов для очистки выхлопных газов от несгоревших углеводородов и угарного газа.

Время воспламенения или период индукции является важной характеристикой беспламенного горения газозоодушных смесей с примесью горючего газа на частице (нити) катализатора. [1-2]. Для определения периода индукции гетерогенных систем существует несколько подходов.

Так, например, при анализе временной зависимости температуры частицы кокса в общем случае можно наблюдать две точки перегиба до наступления квазистационарного горения [3-5], что позволяет использовать их для разбиения периода индукции на две стадии: 1) время инертного прогрева (до первой точки перегиба); 2) время химического разогрева (до второй точки перегиба).

Для аналитического поиска периода индукции использовался критический теплоотвод воспламенения.

Период индукции стремится к бесконечности при увеличении и приближении скорости теплоотвода (уменьшения диаметра частицы и температуры газозвдушного потока) к критическому значению. Для приближенной оценки периода индукции определяют время достижения бесконечно большой температуры при протекании одной химической реакции в кинетической области. Это позволило определить период индукции в виде [4, 6]:

$$\tau_2 \approx \tau_{ch1} \frac{2\pi}{e} \left[1 - \frac{\alpha_*}{\alpha_{*i}} \right]^{-\frac{1}{2}}, \quad (1)$$

$$\tau_{ch1} = \frac{c_c \rho_c d R T_g^2 / E}{6 Y_{\infty} \rho_g Q_f k(T_g)}, \quad \alpha_* = \frac{\alpha R T_g^2}{E_1 Q_1 k_1(T_g) Y_{O_2} \rho_g}, \quad \alpha_{*i} = e.$$

На практике под периодом индукции понимают время, когда яркость частицы катализатора перестает меняться, или время протекания процесса от начала разогрева частицы до момента появления внешних признаков реакции горения [3]. В этом случае при его аналитическом определении необходимо вводить дополнительно третью стадию периода индукции, для которой характерно протекание химической реакции в диффузионной области [4, С.70-73].

Критерием, который определяет режим горения (кинетический, диффузионный, переходной), является диффузионно-кинетическое отношение, представляющего отношение скорости химической реакции к скорости массопереноса или отношение времени диффузии τ_D и времени химической реакции на поверхности частицы τ_{ch} :

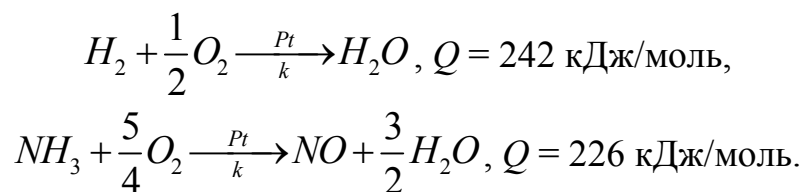
$$Se = \frac{k}{\beta} = \frac{dk}{D Nu} = \frac{\tau_D}{\tau_{ch}}.$$

Обычно принято считать, что устойчивое беспламенное горение на частице происходит в диффузионном режиме ($Se \gg 1$), воспламенение в кинетической области ($Se \ll 1$) [2]. В процессе воспламенения возможна переходная область реагирования ($Se \approx 1$). Для угольной частицы диаметром 100-1000 мкм в режиме горения $Se = 4 \div 10$ и для аналитического определения времени воспламенения необходимо учитывать массоперенос кислорода [5]. В случае же беспламенного каталитического горения газов на 100 мкм платиновом катализаторе $Se > 10^4$ [7]. Поэтому часть времени воспламенения при протекании реакции в переходной области крайне мало.

Одним из важных параметров, от которых зависит период индукции, является размер частицы. Поэтому целью данной работы стало определение времени задержки гетерогенного каталитического воспламенения газозвдушных смесей с примесями горючего газа в зависимости от размера дисперсного катализатора.

Постановка задачи. В качестве наиболее общего случая гетерогенной каталитической реакции первого порядка выбрана реакция окисления примеси

водорода или аммиака с кислородом воздуха на поверхности платиновой частицы (нити):



Зависимость от времени средней по всему объему температуры частицы катализатора [7] находится из решения уравнения термодинамики:

$$\frac{\partial T}{\partial \tau} = \frac{6}{c_c \rho_c d} \cdot q_{eff}, \quad T(t=0) = T_b, \quad (2)$$

$$q_{eff} = q_{ch} - q_h, \quad q_{ch} = Q_f k \rho_{gs} Y_{fs}, \quad Y_{fs} = Y_f \frac{1 + \psi_{td}}{1 + Se}, \quad q_h = \alpha(T - T_g) + \varepsilon \sigma (T - T_w^4),$$

$$k = k_0 \exp\left(-\frac{T_E}{T}\right), \quad Se = \frac{k}{D_f Sh} d, \quad T_E = \frac{E}{R},$$

где Q_f – тепловой эффект реакции, Дж/кг H_2 ; k – константа скорости химической реакции; Y_{fs} – массовая доля горючего газа у поверхности частицы; ρ_c , c_c – плотность и удельная теплоемкость частицы катализатора, Дж/(кг·К); D_f – коэффициент диффузии горючего газа, м²/с; T , T_g , T_w – температуры поверхности частицы, окружающего газа и окружающих тел, К; ε – коэффициент черноты частицы; σ – постоянная Стефана-Больцмана, Вт/(м²К⁴).

Для нити катализатора, по которому протекает электрический ток, вводится понятие **эффективной температуры газовой смеси**. Эта температура, до которой нагрелся бы инертный проводник с током в отсутствие тепловых потерь излучением в среде с температурой T_{g0} :

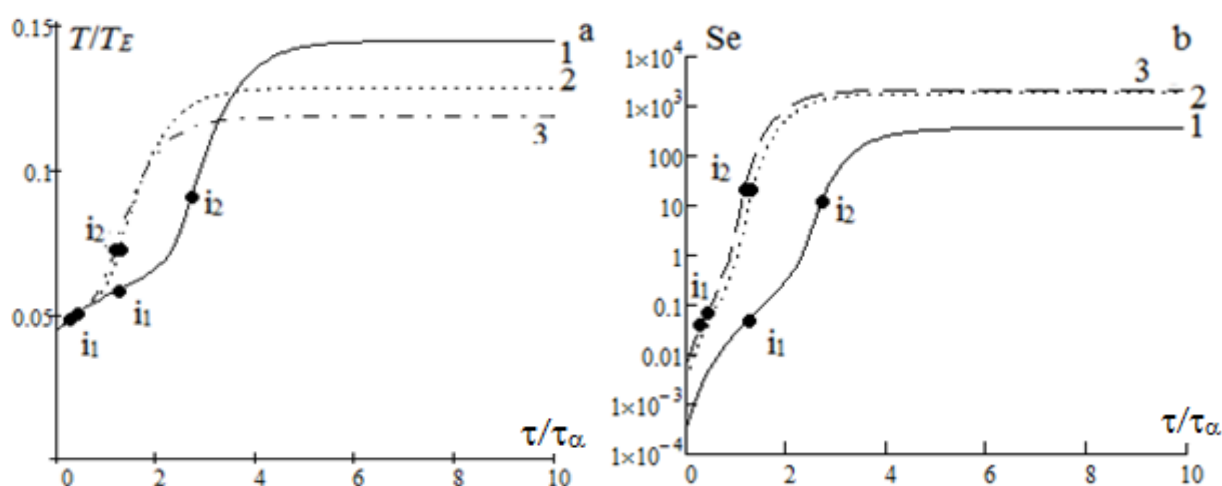


Рис. 1. Временные зависимости температуры платиновой частицы и диффузионно-кинетического отношения при каталитическом окислении примеси водорода $Y_f = 0.19\%$ в воздухе. Диаметр частицы: 1) 400 мкм, 2) 2000 мкм, 3) 8000 мкм. Температура газовой смеси $T_g = 420$ К. Температура окружающих удаленных тел $T_w = 293$ К. $Sh = 2$.

$$T_g = T_{g0} + A_I \left(\frac{2I}{\pi d} \right)^2, \quad A_I = \frac{\eta}{Sh_0 D_f \rho_g c_{pg} Le^{-1+m}}, \quad Sh_0 = 0.5.$$

Рассмотрим динамику изменения температуры частицы катализатора (рис. 1а). В качестве примера взята частица платины, помещенной в нагретый поток газовой смеси с примесью горючего газа. Точки i_1 и i_2 соответствуют точкам перегиба на временной зависимости температуры катализатора. Точка i_1 лежит в области диффузионно-кинетических отношений $Se < 0.1$ (рис. 1б), а точка i_2 – в области $Se > 10$.

Эти точки могут служить для разделения суммарного времени задержки воспламенения на три стадии:

- 1) стадия инертного разогрева. Прогрев частицы осуществляется преимущественно за счет теплообмена с газом и тепловым излучением с окружающими телами;
- 2) стадия самоускорения и повышения температуры катализатора при протекании каталитической реакции в кинетической и переходной области;
- 3) стадия диффузионного торможения и выхода на устойчивое каталитическое горение.

Аналитическое определение периода индукций. Для определения длительности отдельных стадий периода индукции необходимо определить критические условия высокотемпературного теплообмена, которые одновременно удовлетворяют двум условиям [4]:

$$q_{eff} = 0 \quad \text{и} \quad \left. \frac{\partial q_{eff}}{\partial T} \right|_{i,e} = 0.$$

Наиболее простой приближенный путь определения критических условий самовоспламенения горючего газа на частице основан на включении теплового излучения в эффективный закон Ньютона-Рихмана:

$$\alpha(T - T_g) + \varepsilon\sigma(T_w^4 - T_g^4) \approx \alpha_{eff}(T - T_{g,eff}),$$

где вводятся эффективные коэффициент теплоотдачи и температура газовой смеси:

$$\alpha_{eff} = \alpha + 4\varepsilon\sigma T_g^3, \quad T_{g,eff} = T_g - \frac{\varepsilon\sigma(T_g^4 - T_w^4)}{\alpha + 4\varepsilon\sigma T_g^3}.$$

Применив указанные критические условия, получим критические значения температуры катализатора и коэффициента теплоотдачи:

$$T_i = T_{g,eff} + \frac{RT_i^2}{E} \approx T_{g,eff} + \frac{RT_{g,eff}^2}{E} \quad \text{и} \quad \alpha_i = \frac{\alpha_{eff,i} RT_i^2}{EQk_0 Y_f \rho_g} \exp\left(\frac{E}{RT_i}\right) = 1. \quad (3)$$

В отличие от подхода Франк-Каменецкого, когда, используя разложение экспоненты Аррениуса, вводится безразмерный коэффициент теплообмена при температуре газовой смеси, в нашем случае в качестве безразмерного коэффициента теплоотдачи используем комплекс (3).

Для определения периода индукции введем безразмерные время, температуру и коэффициент теплоотдачи:

$$\tilde{\tau} = \frac{\tau}{\tau_\alpha}, \quad \tau_\alpha = \frac{c\rho d}{6\alpha_{eff}}, \quad \theta = \frac{T - T_i}{RT_i^2} E, \quad \tilde{\alpha} = \frac{\alpha_{eff} RT_i^2}{EQk_0 Y_f \rho_g} \exp\left(\frac{E}{RT_i}\right).$$

Разложение экспоненты Аррениуса вблизи температуры самовоспламенения можно представить как: $k \approx k(T_i) \cdot e^\theta$. В этом случае уравнение для изменения температуры частицы катализатора и протекании химической реакции в кинетической области примет вид:

$$\alpha_i \frac{\partial \theta}{\partial \tilde{\tau}} = e^\theta - \tilde{\alpha}(\theta + 1), \quad \theta(\tilde{\tau} = 0) = \theta_b. \quad (4)$$

Данное уравнение является основным для нахождения длительности первых двух стадий.

Применив $\frac{\partial \theta}{\partial \tilde{\tau}} = 0$ и $\frac{\partial}{\partial \theta} \left(\frac{\partial \theta}{\partial \tilde{\tau}} \right) \Big|_i = 0$, получим критические условия самовоспламенения $\theta_i = 0$ и $\tilde{\alpha}|_i = \alpha_i = 1$, аналогичные (3).

Стадия инертного прогрева. На этом временном участке используется предположение о малости химического тепловыделения, которым пренебрегают в (4). Время инертного прогрева определяется моментом достижения температуры, отстоящей на единичный характерный интервал от температуры соответствующей точке перегиба $\theta_1 = \ln \tilde{\alpha}$ [5]:

$$\tau_1 \approx \tilde{\alpha} \tau_\alpha \int_{\theta_b}^{\ln \tilde{\alpha} - 1} \frac{d\theta}{-\tilde{\alpha}(\theta + 1)} = \tau_\alpha \ln \left(\frac{\theta_b + 1}{\ln \tilde{\alpha}} \right). \quad (5)$$

Длительность стадии слабо зависит от концентрации кислорода, т.к. она определяет момент, когда вклад химической реакции, протекающей в кинетической области, становится заметным.

Вторая стадия. Длительность данной стадии каталитического воспламенения на частице катализатора определяется в предположении кинетического режима реакции окисления как

$$\tau_2 \approx \tilde{\alpha} \tau_\alpha \int_{\ln \tilde{\alpha} - 1}^{\infty} \frac{d\theta}{e^\theta - \tilde{\alpha}(\theta + 1)}. \quad (6)$$

Температура катализатора постепенно возрастает и переходит через температуру воспламенения T_i . Поэтому примем малость безразмерной температуры. Безразмерный коэффициент теплоотдачи в данном случае разлагать не нужно, как это делается в классическом случае [6, 7].

В этом случае интеграл (6) примет вид:

$$\tau_2 = \tau_\alpha \tilde{\alpha} \int_{\ln \tilde{\alpha} - 1}^{\infty} \frac{2d\theta}{\theta^2 + 2\theta + 2 - 2\tilde{\alpha}(\theta + 1)} = \tau_\alpha \tilde{\alpha} \int_{\ln \tilde{\alpha} - 1}^{\infty} \frac{2d\theta}{\theta^2 + 2(1 - \tilde{\alpha})\theta + 2(1 - \tilde{\alpha})}.$$

Нижний предел интегрирования без существенных погрешностей можно заменить на $-\infty$. В результате получим окончательное выражение для длительности второй стадии времени каталитического самовоспламенения.

$$\tau_2 = \tau_\alpha \frac{2\pi\tilde{\alpha}}{\sqrt{1-\tilde{\alpha}^2}}. \quad (7)$$

На **третьей стадии** диффузионно-кинетическое отношение значительно больше единицы (рис.1b), то есть химическая реакция протекает в диффузионной области. На данной стадии вблизи второй точки перегиба i_2 наблюдается относительно высокая скорость увеличения температуры катализатора. Далее за счет диффузионного торможения температура плавно приближается к устойчивому стационарному значению при каталитическом горении. Уравнение для определения длительности этой стадии можно представить в виде:

$$\frac{V_c}{S_c} c_c \rho_c \frac{\partial T}{\partial t} = Q_f k \rho_{gs} Y_f (1 + \psi_{td}) \frac{1}{Se} - \alpha_{eff} (T - T_{g,eff}).$$

Учитывая, что $\alpha = \beta c_g \rho_g L e^{-1+m}$ и, введя $T_Q = \frac{Q_f Y_f}{c_g} (1 + \psi_{td}) L e^{1-m}$, данное уравнение приводится к виду:

$$t_\alpha \frac{\partial T}{\partial t} = \left(T_Q \frac{\alpha}{\alpha_{eff}} - T + T_{g,eff} \right).$$

Нижний предел выбран как $\theta_2 = 5$ или $T_2 = T_g + 5RT_g^2 / E$, а верхний соответствует температуре, которая отличается от температуры горения на малую величину $T_{f3} = (1 - \delta) T_{bur}$, где $T_{bur} = T_Q \frac{\alpha}{\alpha_{eff}} + T_{g,eff}$. Для дальнейших расчетов выбрано $\delta = 0.01$. Согласно последней формулы температура каталитического горения убывает с ростом диаметра катализатора.

В результате длительность третьей стадии зависит от точности задания верхней границы интегрирования:

$$\tau_3 = \tau_\alpha \ln \left(\frac{T_{bur} - T_2}{T_{bur}} \frac{1}{\delta} \right). \quad (8)$$

Сумма полученных трех времен и является общей длительностью каталитического самовоспламенения газов на частице катализатора: $\tau_{ind} = \tau_1 + \tau_2 + \tau_3$.

Расчеты для каталитического горения водорода на платине ($\varepsilon = 0.15$) проводились при следующих значениях параметров: $E = 55$ кДж/моль, $k_0 = 0.8 \cdot 10^6$ м/с, $Q_f = 120.9$ МДж/кг H_2 , $D_0 = 0.6 \cdot 10^{-4}$ м²/с, $m = 0.33$, $n = 1.82$. Для каталитического окисления аммиака на платине принималось: $E_1 = 139$ кДж/моль, $k_{01} = 13 \cdot 10^{13}$ м/с, $Q_{f1} = 13.3$ МДж/кг NH_3 , $D_0 = 0.2 \cdot 10^{-4}$ м²/с. Отличием этих двух горючих газов является отличие энергий активаций реакции и коэффициентов диффузии в воздухе практически в 3 раза.

Анализ результатов. На рис. 2 представлены зависимости длительности отдельных стадий от размера катализатора при каталитическом окислении водорода. Так с возрастанием размера катализатора длительность каждой стадии, естественно возрастает (рис.2а). Наиболее интересным является динамика из-

менения отношения этих времен к времени релаксации τ_α (рис.2b). Так для малых частиц время самовоспламенения определяется длительностью стадии самоускорения при протекании химической реакции в кинетической области (рис. 2b). Для крупных частиц период индукции определяется длительностью стадии диффузионного торможения, для которой характерно практически независимость от диаметра отношения τ_3/τ_α .

Особенностью данной зависимости является наличие ограниченной области диаметров, для которых возможно каталитическое самовоспламенение. Так, в области меньших диаметров предел самовоспламенения связан с возрастанием теплоотдачи выше критического значения (рис. 2с).

В области крупных размеров предел связан с возрастанием стадии диффузионного торможения, несмотря на то, что анализ формулы (7) показывает на

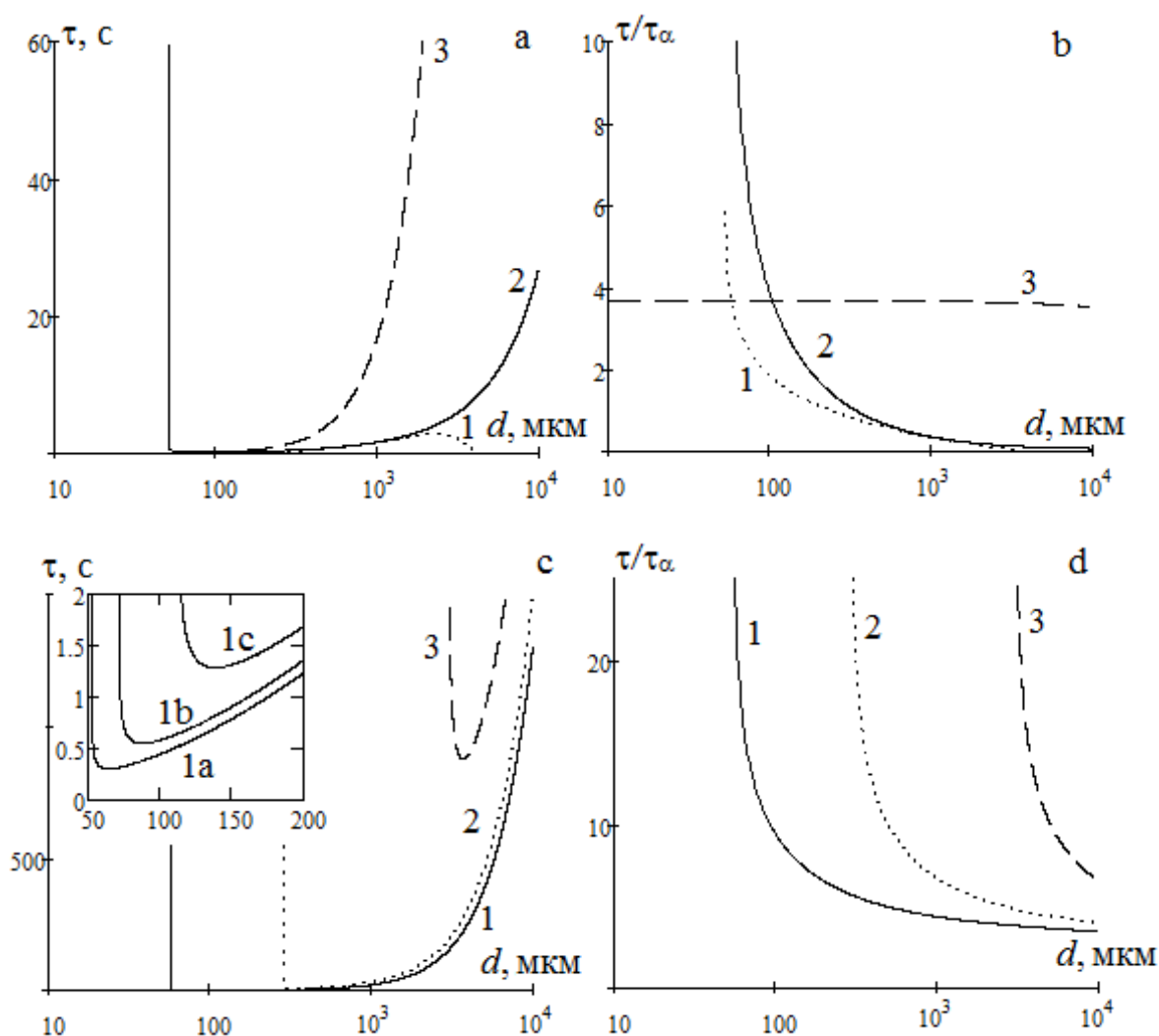


Рис. 2. Зависимость времени каталитического воспламенения **водорода** от диаметра платиновой частицы ($Sh = 2$).

а, б) 1 – τ_1 ; 2 – τ_2 ; 3 – τ_3 . Температура газовой смеси $T_g = 420$ К, доля водорода $Y_f = 0.19\%$.

с, d) суммарное время каталитического самовоспламенения. Температура смеси: 1 – $T_g = 420$ К, 2 – $T_g = 370$ К, 3 – $T_g = 320$ К. Доля водорода $Y_f = 0.19\%$. На вкладке: температура смеси $T_g = 420$ К, доля водорода Y_f : 1а) 0.19%, 1б) 0.14%, 1с) 0.09%.

наличие верхнего предела по размеру, связанного с возникновением критического значения коэффициента теплообмена при учете теплообмена излучением.

На исследуемой зависимости наблюдается минимум. Диаметр катализатора, соответствующий ему, достаточно близок к нижнему пределу области самовоспламенения по диаметру. С уменьшением концентрации горючего газа и температуры газовой смеси нижний предельный диаметр возрастает, как и период индукции в точке минимума (рис. 2с). Верхний предельный диаметр малочувствительный к доли горючего газа.

В тоже время с ростом диаметра катализатора отношение $\tau_{\text{ind}}/\tau_{\alpha}$ асимптотически приближается к τ_3/τ_{α} .

На рис. 3 представлены аналогичные кривые для случая каталитического самовоспламенения аммиака на платиновой частице. При высоких температурах смеси ($T_g > 450$ К) период индукции каталитического самовоспламенения и

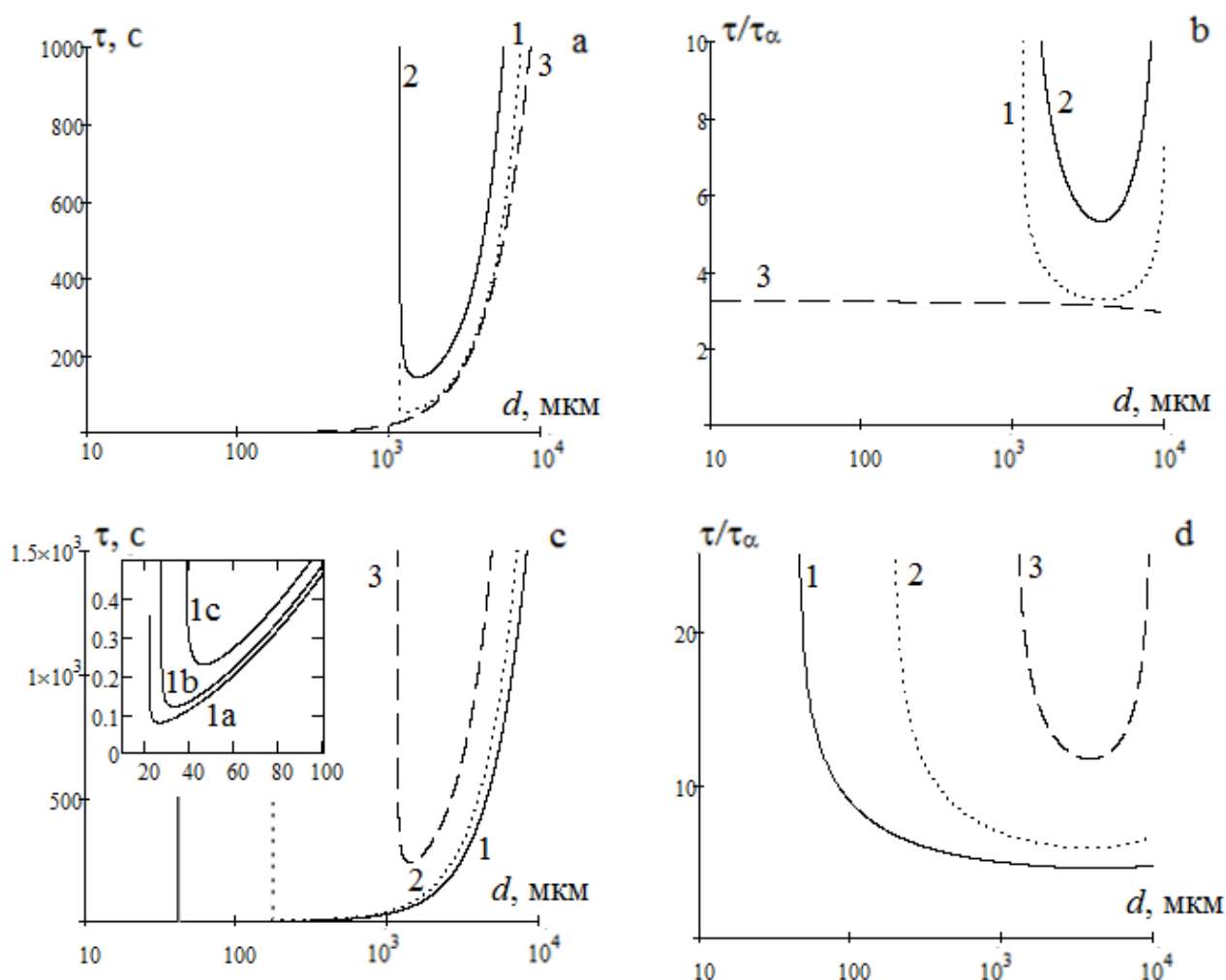


Рис. 3. Зависимость времени каталитического воспламенения **аммиака** от диаметра катализатора ($Sh = 2$).

а, б) 1 – τ_1 ; 2 – τ_2 ; 3 – τ_3 . Температура газовой смеси $T_g = 433$ К, доля аммиака $Y_f = 1.8\%$.

с, д) суммарное время каталитического самовоспламенения. Температура смеси: 1 – $T_g = 473$ К, 2 – $T_g = 453$ К, 3 – $T_g = 433$ К. Доля аммиака $Y_f = 1.8\%$. На вкладке: температура смеси $T_g = 420$ К, доля водорода Y_f : 1а) 3.1%, 1б) 2.4%, 1с) 1.8%.

длительности отдельных стадий с ростом диаметра ведут себя аналогичным образом (рис.3 с, d). В этих случаях при высоких размерах частицы катализатора (более 2 мм) основная часть времени самовоспламенения составляет время диффузионного торможения, возрастание которого и определяет «верхний» предел каталитического самовоспламенения по диаметру катализатора.

Для более низких температур газовой смеси (рис.3, a,b) основной стадией становится стадия самоускорения (вторая стадия). Как видно из формулы (7) неопределенность возникает при выполнении условия $\alpha_i = 1$. За счет включения через эффективные величины в этот безразмерный комплекс теплообмена излучением, это условие может выполняться при двух диаметрах. Меньший диаметр определяет нижний предел каталитического самовоспламенения и связан с возрастанием теплообмена молекулярно-конвективным путем. Большой диаметр определяет верхний предел каталитического самовоспламенения и связан с возрастанием теплообмена излучением.

При понижении температуры смеси верхний предел области каталитического самовоспламенения по диаметру понижается до миллиметровых размеров и комплекс $\alpha_i \rightarrow 1$, что и объясняет относительный рост длительности стадии самоускорения.

Выводы. В результате анализа характерных точек на временной зависимости температуры частицы катализатора было показано, что все время каталитического самовоспламенения можно разбить на три стадии: стадию инертного разогрева, стадия самоускорения при протекании реакции в кинетической области и стадию диффузионного торможения. При аналитическом определении длительностей стадий предлагается в качестве характерной температуры использовать температуру самовоспламенения, а не температуру газа, как в классических работах. Предложены аналитические выражения для оценки длительности этих стадий.

Показано, что разогрев газовой смеси на 50-150 °С приводит к каталитическому самовоспламенению малых примесей горючего газа на частицах катализатора. Нижний предел области самовоспламенения по диаметру катализатора возрастает с уменьшением доли горючего газа в смеси и температуры смеси. Причем уменьшение температуры смеси всего на 100 °С увеличивает предельный размер в более, чем в 10 раз.

Для частиц более 400 мкм время самовоспламенения в основном определяется временем диффузионного торможения.

Исключением является температуры газовой смеси близкие к температуре самовоспламенения для данного диаметра катализатора и концентрации горючего газа в смеси. В этом случае основной стадией становится стадия разогрева дисперсного катализатора в кинетической области.

ЛИТЕРАТУРА:

1. *Becker, M. Schiemann, S. Heuer, N. Vorobiev, V. Scherer, D. Haxter, et al., A Standardized Method For The Characterization of Coal Ignition Under Oxyfuel*

- Conditions, in: 32nd Pittsburgh Coal Conf., Pittsburgh, PA, 2015: PP. 1–12. doi:10.13140/RG.2.1.1177.2883.
2. Основы практической теории горения / под ред. В. В. Померанцева. – Л.: Энергоатомиздат. Ленинградское отд-ние, 1986. – 312 с.
 3. Бабий В. И., Куваев Ю. Ф. Горение угольной пыли и расчет пылеугольного факела. – М., 1986. – 208 с.
 4. Калінчак В.В., Черненко А.С. Теплофізика горіння пылеугольного топлива. – Одеса. ОНУ ім. І. І. Мечникова. – 2017. – 225 с.
 5. Chernenko A.S., Kalinchak V.V., Korchagina M.N., Darakov D.S. Influence of mass transfer on the critical conditions and the time of the coke particle ignition // Ukrainian Journal of Physics. – 2019. – Т.64, № 9. – С.793-802.
 6. Франк-Каменецкий Д.А. Диффузия и теплопередача в химической кинетике. – М.: Наука, 1987. – 494 с.
 7. Калінчак В.В. Черненко О.С. Теплофізика безполум'яного горіння газів (монографія). – Одеса. Астропринт. – 2020. – 200 с.

Калінчак В. В., Черненко О. С., Федоренко А. В., Розізнаний М. В.

Час затримки каталітичного гетерогенного займання газів на частинках каталізатора різного розміру

АНОТАЦІЯ

В роботі аналітично визначається час затримки каталітичного займання малих домішок горючого газу в повітрі на сферичній металевій частинці різного діаметра на прикладі безполум'яного горіння газоповітряних сумішей з домішками водню на частинці платини. Показано, що стійке безполум'яне горіння спостерігається через період індукції для частинок певного діапазону. Встановлено, що час каталітичного займання газів розділений на три стадії: 1. інертний розігрів, тривалість якого все таки залежить від концентрації горючого газу; 2. стадія самоприскорення і підвищення температури каталізатора при протіканні каталітичної реакції в перехідній області; 3. стадія дифузійного гальмування і виходу на стійке каталітичне горіння. При аналізі часів в безрозмірній формі використовувався характерний час релаксації. Для визначення тривалості другої стадії застосовується змінений підхід Франк-Каменецького. Тривалість стадії дифузійного гальмування в безрозмірною формі практично не залежить від діаметра частинки каталізатора, хоча температура каталітичного горіння зменшується з ростом діаметра каталізатора. Теплообмін випромінюванням, роль якого зростає з ростом розміру каталізатора, входить в ефективний коефіцієнт теплообміну, що дозволяє зберегти ідеологію класичного підходу до вирішення завдання про період індукції.

Ключові слова: платинова частка, діаметр, водень, період індукції, самозаймання, теплообмін випромінюванням, поверхнєве (безполумєнєве) горіння.

Kalinchak V.V., Chernenko A.S., Fedorenko A.V., Roziznaniy M.V.
Delay time of gases's catalytic heterogeneous ignition on various sizes's catalyst particles

SUMMARY

In this work, catalytic ignition delay time of combustible gas's small impurities in air on a spherical metal particle of various diameters is analytically determined by the example of gas-air mixtures's flameless combustion with hydrogen impurities on a platinum particle. It is shown that stable flameless combustion is observed after an induction period for particles of a certain range. It has been established that catalytic ignition time of gases is divided into three stages: 1. inert heating, the duration of which still depends on the combustible gas concentration; 2. the stage of self-acceleration and catalyst temperature rise during the course of the catalytic reaction in the transition region; 3. stage of diffusion inhibition and reaching stable catalytic combustion. The characteristic relaxation time was used in a dimensionless form. To determine the duration of the second stage, a modified Frank-Kamenetsky approach is applied. The duration of diffusion inhibition stage in the dimensionless form is practically independent of catalyst particle's diameter, although the catalytic combustion temperature decreases with an increase in the catalyst diameter. Heat transfer by radiation, the role of which increases with the growth of the catalyst size, is included in the effective heat transfer coefficient, which allows maintaining the classical ideology to solving the problem of the induction period.

Key words: *platinum particle, diameter, hydrogen, induction period, self-ignition, heat exchange by radiation, surface (flameless) combustion.*

UDK 536.46

Orlovskaya S.G.

I. I. Mechnikov's Odessa National University

E-mail: svetor25@gmail.com

Physicochemical mechanisms of the growth of oxide crystals on the surface of tungsten conductors heated by electric current

Physical and mathematical modeling of stationary thermal modes of heating and oxidation of tungsten conductors heated by electric current in air has been carried out. The dependences of the stationary temperature of the conductor on the strength of the heating current are obtained. The critical values of the current strength are found, which determine the transitions to the unsteady oxidation regime. The results of calculating the temperature regimes describe well the experimental data obtained by us using the electrothermographic method.

As a result of experimental studies, the features of the appearance and growth of crystalline oxide structures on the surface of an oxidizing tungsten conductor have been studied. The temperatures at which filamentous crystals appear on the tungsten surface are determined, and the regularities of their growth are investigated. A physicochemical mechanism of the formation and growth of crystalline oxide structures on the surface of a tungsten conductor is proposed. It was found that carbon particles, which are part of the impurity, are the reason for the formation of nitrate crystals of tungsten trioxide on the basic oxide. With an increase in the temperature of the sample, the filaments grow, branch out and transform into dendritic structures of a complex bush-like shape. It has been proven that the rapid growth of crystal structures occurs due to the deposition of clusters and microgranules of WO_3 oxide from the gas phase on the crystallization centers on the surface of the conductor. At the initial stage, these are impurity particles or mechanical inhomogeneities of the basic oxide, then a growing crystal. Clusters arise due to large temperature gradients at the surface of the conductor. It has been established that carbon atoms can migrate along the branches of oxide crystal structures.

It was found that at the initial stage the crystals grow more intensively in the longitudinal direction. However, upon reaching a certain height, they begin to expand intensively in the transverse direction. The growth rates of crystal structures in the longitudinal and transverse directions are found.

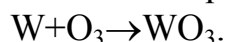
Key words: *heat and mass transfer, oxidation, temperature, tungsten, tungsten oxides, crystals.*

Introduction. Tungsten oxides are promising materials for their use in solar energy, catalysis, microelectronics. Therefore, obtaining tungsten oxides with desired properties is an urgent task. Thin films of tungsten oxides can be obtained by chemical deposition, plasma spraying, but the most economical and environmentally friendly method of obtaining oxides is controlled high-temperature oxidation of metal wire heated by electric current in a controlled gaseous medium [1,2].

The use of tungsten oxides in the chemical industry as catalysts (dehydration of alcohols, cracking of hydrocarbons) determines the relevance of studies of temperature regimes and patterns of their formation. To solve this problem, a detailed understanding of the physicochemical mechanisms of the formation and growth of oxide crystals is required.

The aim of the work was to study the patterns of growth of tungsten oxide crystals on the surface of tungsten samples at different temperatures; study of their structure, properties and growth kinetics.

1. Simulation of thermal regimes in the oxidation of a tungsten conductor heated by electric current. Let us consider unsteady heat and mass transfer and the kinetics of oxidation of a tungsten conductor heated by an electric current in air, the Joule heat released in this case leads to an increase in the temperature of the conductor and activates a chemical oxidation reaction on its surface. It is assumed that an oxide film is formed on the surface of the conductor, consisting of oxide WO_3 , the formation of which occurs in accordance with the equation:



It is known that the oxidation reaction proceeds according to the parabolic law [3, 4] and the rate of the chemical reaction is limited by the thickness of the oxide film:

$$W_{O_2} = \frac{D_0}{h} \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) n_{O_2s} \rho_g \quad (1)$$

Then the density of the chemical heat release of the tungsten oxidation reaction is defined as:

$$q_{ch} = Q \cdot W_{O_2}, \quad (2)$$

where Q – the heat effect of the reaction, J/kg O_2 ; W_{O_2} – oxidation rate, calculated by oxygen, kg/(m² s); h – the thickness of the oxide film, m; n_{O_2s} – relative mass concentration of oxygen on the metal surface; ρ_g – air density, kg/m³; D_0 – diffusion coefficient of oxygen through the oxide layer, m²/s; E – activation energy, J/mol; R – universal gas constant, J/(mol·K).

Molecular-convective heat exchange of a heated conductor with air is described by the Newton – Richmann law:

$$q_c = \alpha(T - T_g), \quad \alpha = \frac{Nu \cdot \lambda_g}{d}, \quad (3)$$

and heat exchange by radiation with the walls of the installation - by the Kirchhoff and Stefan-Boltzmann laws:

$$q_w = \varepsilon \sigma (T^4 - T_w^4). \quad (4)$$

In (3) - (4): q_c , q_w – the density of the molecular-convective heat flux and heat flux by radiation, W/m²; T_g – gas temperature, K; α – heat transfer coefficient, W/(m² · K); λ_g – gas thermal conductivity coefficient, W/(m·K); Nu – the Nusselt criterion, $Nu = 1.18(Gr Pr)^{\frac{1}{8}}$ [5]; Gr – the Grashof number; Pr – the Prandtl number; ε – the emissivity coefficient of tungsten; d – diameter of tungsten conductor, m; T_w – temperature of the walls of the reaction system, K.

The density of the Joule heat flux released in a conductor with a current is determined from the expression:

$$q_j = \frac{4I^2\eta_0(1 + \gamma(T - T_0))}{\pi^2 d^3}, \quad (5)$$

where I – the current strength, A; η_0 – resistivity of tungsten at temperature $T_0 = 273$ K, Ohm • m; γ – temperature coefficient of resistance, K⁻¹; T – the average temperature of the conductor, K.

Heat loss by heat output through the ends of the conductor to the current-carrying contacts, which are at a temperature T_g , is determined by the expression [6]:

$$q_\lambda = \frac{\alpha \cdot S_L \cdot (T - T_g)}{S_d \cdot \theta}, \quad \theta = \left(1 - \frac{\sqrt{BL} \cdot sh\sqrt{BL}}{2 \cdot (ch\sqrt{BL} - 1)} \right), \quad (6)$$

where $S_d = \frac{\pi d^2}{4}$, $P = \pi d$, $S_L = PL$, $B = \frac{\alpha P}{\lambda_w S_s}$. Here L is the length of the conductor, m; λ_w is the thermal conductivity coefficient of tungsten, W/(m² K).

When the tungsten conductor reaches the melting point of the oxide, it melts and then evaporates from the surface of the conductor. Evaluation of heat losses for evaporation of the oxide layer showed that at conductor temperatures close to the oxide melting temperature, they can be neglected.

Taking into account formulas (1) - (6), we write down a differential equation that determines the change in the temperature of the conductor over time:

$$c_w \rho_w \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{4}{d} (q_j + q_{ch} - q_c - q_w - q_\lambda), \quad T(t=0) = T_b, \quad (7)$$

where c_w, ρ_w – the specific heat and density of tungsten, J/(kg • K), kg/m³; T_b – the initial temperature of the conductor, K.

For stationary conductor heating modes $\frac{\partial T}{\partial t} = 0$, equation (7) will take the form:

$$q_j + q_{ch} - q_c - q_w - q_\lambda = 0. \quad (8)$$

Substituting the expressions for the heat flux densities into the stationarity condition, we obtain an equation linking the stationary temperature of the conductor and the current that heats it:

$$I^2 = \frac{\pi^2 d^2}{4\rho_0(1 + \gamma(T - T_0))} \left[\left(1 + \frac{1}{\theta} \right) \alpha \left((\bar{T} - T_g) \right) + \varepsilon \sigma (T^4 - T_g^4) - Q \frac{D}{h} n_{O_2} \rho_g \right]. \quad (9)$$

Equation (9) determines stable and critical high- and low-temperature modes of heat and mass transfer and oxidation of the dart with a given initial thickness of the oxide hb at different intensities of its heating by electric current.

2. Experimental stand. To carry out experimental studies of tungsten oxidation kinetics and oxide coatings, we developed a special stand, where electrothermographic and pyrometric methods were used to measure the temperature (Fig.1). To study the surface of the conductor during the oxidation process, an optical-digital method was developed [7]. The conductor (1) was heated by means of a

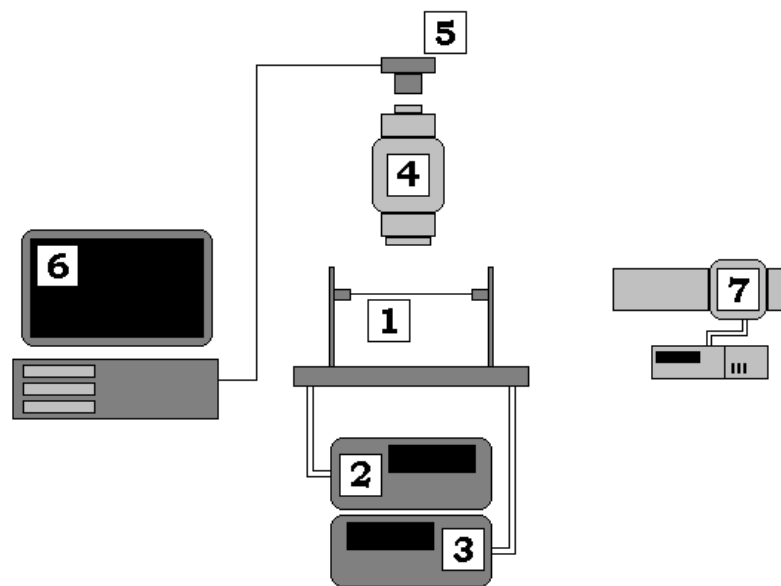


Fig.1. Experimental setup diagram

stabilized power supply (2). The voltmeter (3) recorded a voltage drop at its ends. The conductor surface was monitored in real time using a digital camera (5) mounted on an optical microscope (4). The image from the digital camera was fed to a personal computer (6). The surface temperature of the sample in the high temperature state was determined using a brightness pyrometer (7). Tungsten conductors of the VA brand with a diameter of $d = 200 \mu\text{m}$ and a length of $L = 0.11 \text{ m}$ were used for the studies. The experiments were carried out in air under normal conditions (pressure $p = 101.3 \text{ kPa}$, temperature $T_g = 293 \text{ K}$).

The stationary temperature regime was set by adjusting the current, which was gradually increased at certain time intervals, until the appearance of oxide crystalline formations on the surface. After that, at a fixed amperage, the growth of individual oxide crystals on the surface of the conductor was observed. The temperature of an electrically heated tungsten conductor was determined from the temperature dependence of the specific resistance:

$$T = \left(\frac{R}{R_k} - 1 \right) \left(\frac{1}{\gamma} - T_0 \right) + \frac{R}{R_k} T_k, \quad (10)$$

where R , R_k is the resistance of the conductor in a stationary state and at room temperature (before the start of the experiment), respectively, Ohm.

Thus, the set of these methods allowed to control the heating process of the conductor, to measure the temperature field, local and average temperature of the sample, to study the state of its surface and to observe the growth of structural formations.

3. Received results and their discussion. Using the developed experimental stand, the proposed methods were studied stationary modes of heat and mass transfer

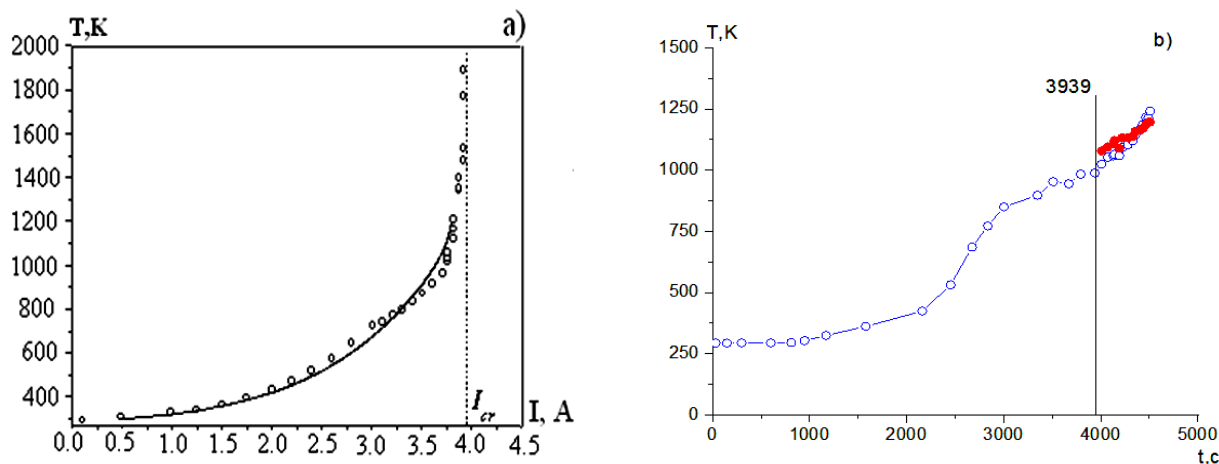


Fig.2. Dependence of the stationary temperature of the conductor on the current strength (a) and temperature on the time at the crystal growth stage (b). a) circles - experiment, electrothermographic method; curve - calculation by the formula (9); b) – experiment, $I = 3.82 A$, filled circles - measurements with a brightness pyrometer.

and oxidation of tungsten conductor, heated by an electric current in the air. To do this, we heated the conductor at different current values. If after a while the current is set to almost constant temperature, then we observe a steady state. If, after another increase in current, the temperature of the conductor increases all the time, the heat and mass transfer mode ceases to be stationary and there is a transition to non-stationary oxidation, which ends with the burning of the conductor. The minimum value of the current at which the transition to a non-stationary oxidation regime is the critical value of the current I_{cr} , which characterizes the ignition.

Fig. 2a shows the dependence of the stationary temperature of the conductor on the heating current strength, obtained experimentally (circles) and calculated by the formula (9) (curve). There is good agreement between the experimental and theoretical results, which indicates the correct description of the thermal and kinetic mechanisms of the process. A sharp increase in temperature at a critical current strength $I_{cr} = 3.9 A$ is associated with a transition to a non-stationary mode of conductor oxidation and its further destruction. Near the critical conditions on the oxidized surface of the conductor, the formation of separate crystal structures was observed. The growth of crystals occurred at a fixed value of the current strength, but the conductor temperature continued to increase due to the heat release of the chemical oxidation reaction (fig. 2b).

The temperature of the conductor heated to a glowing state was also measured using an optical pyrometer (brightness pyrometer with a disappearing filament). In fig. 2b, filled circles represent the results of these measurements. They are in good agreement with the results of measurements by the electrothermographic method.

Digital images of an oxidized tungsten conductor under a microscope are shown in fig. 3a. It can be seen that the oxide is an uneven surface cut by grooves and cracks. On the surface of the conductor, separate structural formations are observed - crystals of tungsten oxide, which have the form of thickened filaments. Mechanical processing of the conductor after the end of the experiment made it possible to

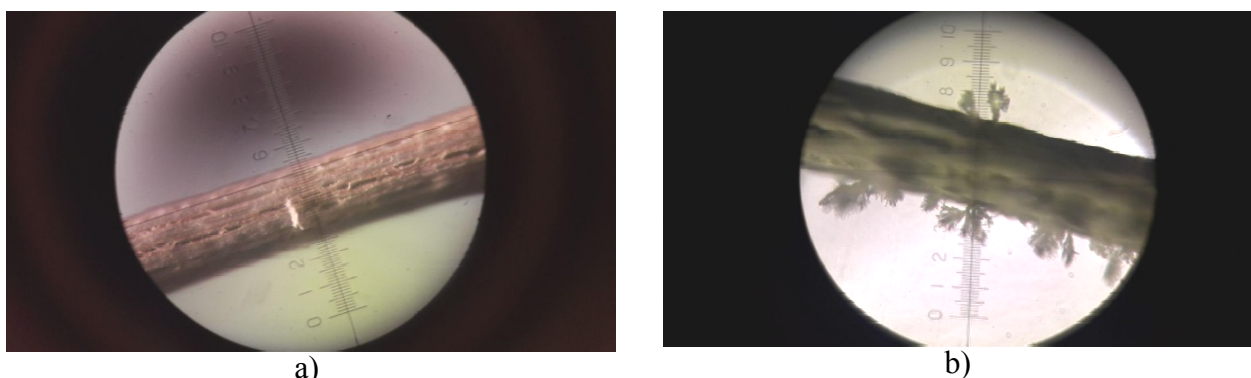


Fig. 3. Images of the surface of an oxidized tungsten conductor during the experiment: a) the appearance of nitrate crystals, b) the branching of oxide structures

determine the thickness of the oxide layer. It turned out to be equal on average to 50-70 μm in the central part of the conductor.

The study of the surface of tungsten conductors in stationary states in real time made it possible to detect the following picture of the formation of an oxide layer. At temperatures $T < 900\text{ K}$, a continuous oxide layer appears on tungsten, separate grooves and irregularities appear. An important feature of the initial stage of oxide formation is that the surface of the metal is not clean. It already contains individual oxide nuclei, which are randomly distributed over the surface, possibly in places where there are surface imperfections, impurity atoms, and mechanical deformations.

Subsequently, at approximately average conductor temperatures $T \approx 900\text{K}$, individual oxide crystals in the form of filaments and plates begin to appear on its surface (fig. 3a), which then grow into branchy formations (fig. 3b). By optical-digital method, it was found that the temperature of the surface of the conductor in the place of the formation of crystals exceeds 1100K. With an increase in temperature and oxidation time, the size of the crystals and their density on the surface of tungsten grow. X-ray analysis of crystalline oxide structures showed that they consist predominantly of WO_3 .

Studies have been conducted aimed at clarifying the mechanism of formation of crystalline oxide structures on the surface of tungsten during heating. X-ray analysis of the initial samples showed that carbon impurities are present on the surface of the tungsten wire as a result of high-temperature wire drawing in the presence of graphite grease. Carbon is also found in oxide crystals on the branches of dendrite structures (fig. 4a). An assumption arises that it is the carbon particles that cause the appearance of primary oxide crystals.

To verify this assumption, the oxidation of thoroughly cleaned conductors was investigated. For this, before the test, the sample surface was mechanically processed to a metallic luster. Also used and chemical processing path. As a result, it was found that branched oxide structures did not appear on the purified samples when heated.

Thus, carbon can be the center of crystallization of tungsten trioxide, which at temperatures above 900 K begins to sublime from the metal surface. The condensation zone is formed near the surface of the conductor. Since the gas temperature near the surface is characterized by a high heterogeneity of several hundred degrees per

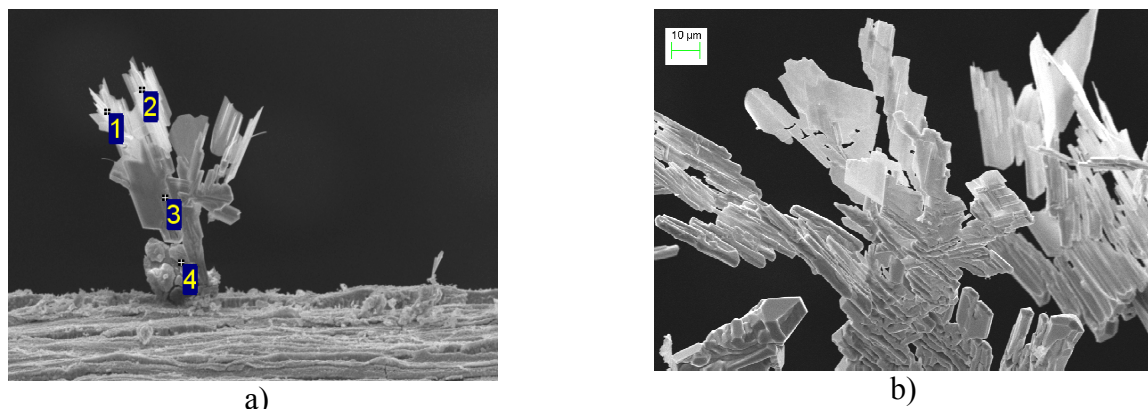


Fig. 4. Images of oxide crystals on the surface of a tungsten conductor under an electron microscope: a) 1,2,3,4- points where carbon atoms are found, b) complex structure of crystal branches from individual granules.

millimeter (drops sharply), the distance from the surface of the WO_3 oxide pair becomes supersaturated. Consequently, WO_3 molecules, falling into the region with a lower temperature, begin to condense on carbon particles on the surface of a tungsten conductor. Thus, oxide crystals begin to form on the surface of carbon particles, which become centers of condensation of oxide molecules from the gas phase. The formation of filamentous tungsten trioxide crystals occurs.

Therefore, it can be assumed that the growth of crystalline oxide structures on the surface of the oxidized tungsten conductor occurs according to the «vapor-crystal» mechanism [8], and carbon particles ensure the formation of primary oxide dendrite structures.

In addition, it should be noted a high linear growth rate of branched oxide structures: an increase in the heating time of a conductor for several seconds leads to the formation of more branched oxide structures and the appearance of new crystals. It can be argued that in the gas phase homogeneous condensation of the oxide molecules occurs with the formation of clusters and WO_3 microgranules. It is the construction of crystals, mainly from microgranules, that determines their rather high growth rate. Increasing the temperature of the wire due to the chemical oxidation reaction leads to an increase in the concentration of tungsten trioxide vapor. Due to this, branching of threadlike crystals occurs. Some crystals are formed by combining individual strands of oxide (fig. 4b). Branched bush-like structures are formed as a result of the sedimentation of a large number of tungsten oxide clusters.

The applied method of video surveillance of the crystals during their growth allowed us to study the shape and current dimensions of the crystals, as well as to determine the growth rate at certain stages. It is established that the general regularity of the formation of crystals is that the crystals first grew more intensively in the longitudinal direction (in height), and then in the transverse (in width). Some crystals grew unevenly: a decrease in the growth rate was observed, then the rate of branching increased. With increasing conductor temperature, due to oxidation, evaporation of individual crystals was also observed. This may be due to the melting of the main oxide layer on the surface of the conductor in some local areas.

An analysis of the size of the crystals, which we carried out after the end of the experiment, showed that many crystals have a longitudinal dimension larger than the transverse one. This is due to the fixed height of the condensation zone at the surface of the conductor, the size of which depends on its temperature. Large temperature gradients at the surface of the conductor limit the growth of crystals in height. Expanding in the longitudinal direction, the crystals can overlap and, with a long duration of oxidation, merge with each other side faces.

It is established that the maximum growth rate of the geometric dimensions of tungsten oxide crystals under normal conditions in air is $0.4 \div 0.6 \text{ } \mu\text{m/s}$. The height of the formed crystals can reach 200-250 μm .

Conclusions. The regularities of the formation and growth of oxide crystal structures on the surface of tungsten conductors, which are heated by an electric current in air, have been studied. It was found that in the presence of carbon particles on the surface of oxidized tungsten, whiskers of tungsten trioxide are formed, which subsequently, as a result of rapid growth, transform into branched crystal structures.

A mechanism for the formation and growth of branched oxide crystal microstructures on the surface of tungsten conductors when heated in air is proposed. As a result of oxidation, an oxide layer forms on the surface of tungsten, the outer part of which consists mainly of WO_3 . Tungsten trioxide sublimates into the surface layer from the surface of the oxidized conductor, and a condensation zone is created. At local temperatures on the surface of the conductor of about 1100K, the formation of crystals of a simple geometric shape begins: filamentous and lamellar. Vapors of WO_3 oxide are condensed onto carbon nanoparticles present on the sample surface, after which the formation and growth of whiskers is observed. With an increase in the conductor temperature, due to oxidation, and an increase in the concentration of WO_3 in the gas phase, branching of crystals occurs: growth in the transverse and longitudinal directions.

It was found that the maximum growth rate of the geometric dimensions of crystals under normal conditions in air is $0.4\text{--}0.6 \text{ } \mu\text{m/s}$. The growth of crystals in the longitudinal direction is limited by the size of the condensation zone, in the transverse direction, by the overlapping of crystals with side branches with each other.

References:

1. *Barelko V.V., Abramov V.G., Merzhanov A.G.* Thermographic method for studying the kinetics of gas-phase heterogeneous catalytic reactions //Journal of physical chemistry. – 1969. – T.XLIII, №11. – P.2828-2829. (in Russian).
2. *Chernenko E.V., Rosenband V.I., Barzykin V.V.* Study of the regularities of the ignition of zirconium in oxygen under pressure //Combustion, Explosion and Shock Waves. – 1979. – V.15, №4. – P.66–69. (in Russian).
3. *Kofstad P.* High-temperature oxidation of metals. – Moscow: Mir. – 1969. – 392 p. (Russian translation).
4. *Benar J.* Oxidation of metals. Vol.2. – Moscow: Publishing house "Metallurgy". – 1969. – 444 p. (in Russian, translation from French).

5. Zhukauskas A.A. Convective transfer in heat exchangers. – Moscow: Nauka. – 1982. – 472 p. (in Russian).
6. Orlovskaya S.G., Karimova F.F., Shkoropado M.S. Investigation of high-temperature modes of heat and mass transfer of tungsten conductors heated by electric current// Journal of Engineering Physics and Thermophysics. – 2011. – T.84, №2. – P. 368-373. (in Russian).
7. Orlovskaya S.G., Shkoropado M.S., Karimova F.F. Kinetics of the growth of oxide structures on the surface of refractory metals during heating in the ground// Phys. Chem. Solid St. – 2012. – Vol.13, № 3. – P.733-737. (in Ukraine).
8. Givargizov E. I. Growth of filamentous and lamellar crystals from steam.- Moscow: Nauka. – 1977. – 303 p. (in Russian).

Орловская С.Г.

Физико-химические механизмы роста кристаллов оксида на поверхности вольфрамовых проводников, нагреваемых электрическим током

АННОТАЦИЯ

Проведено физико-математическое моделирование стационарных тепловых режимов нагрева и окисления вольфрамовых проводников, нагреваемых электрическим током в воздухе. Получены зависимости стационарной температуры проводника от силы нагревающего тока, найдены критические значения силы тока, определяющие переходы к нестационарному режиму окисления. Результаты расчета температурных режимов хорошо описывают экспериментальные данные, полученные нами с использованием электротермографического метода.

В результате экспериментальных исследований изучены особенности образования и роста кристаллических оксидных структур на поверхности окисляющегося вольфрамового проводника. Определены температуры, при которых на поверхности вольфрама возникают нитевидные кристаллы, исследованы закономерности их роста. Предложен физико-химический механизм образования и роста кристаллических оксидных структур на поверхности вольфрамового проводника. Установлено, что частицы углерода, которые входят в состав примеси, являются причиной образования на основном оксиде нитевидных кристаллов триоксида вольфрама. Найдены скорости роста кристаллических структур в продольном и поперечном направлениях.

Ключевые слова: тепло и массообмен, окисление, температура, вольфрам, оксид вольфрама, кристалл.

Орловська С.Г.

Фізико-хімічні механізми росту кристалів оксиду на поверхні вольфрамових провідників, що нагріваються електричним струмом

АНОТАЦІЯ

Проведено фізико-математичне моделювання стаціонарних теплових режимів нагріву і окислення вольфрамових провідників, що нагріваються електричним струмом в повітрі. Отримано залежності стаціонарної температури провідника від сили нагріваючого струму; знайдено критичні значення сили струму, що визначають переходи до нестаціонарному режиму окислення. Результати розрахунку температурних режимів добре описують експериментальні дані, отримані нами з використанням електротермографічного методу.

В результаті експериментальних досліджень вивчено особливості утворення і зростання кристалічних оксидних структур на поверхні окисленого вольфрамового дротика. Визначено температури, при яких на поверхні вольфраму виникають ниткоподібні кристали, досліджено закономірності їх росту. Запропоновано фізико-хімічний механізм утворення і зростання кристалічних оксидних структур на поверхні вольфрамового провідника. Встановлено, що частинки вуглецю, які входять до складу домішки, є причиною утворення на основному оксиді ниткоподібних кристалів триоксида вольфраму. З підвищенням температури зразка нитки ростуть, розгалужуються і перетворюються в дендритні структури складної куцоподібної форми. Доведено, що швидке зростання кристалічних структур відбувається внаслідок осадження кластерів і мікрогранул оксиду WO_3 з газової фази на центри кристалізації на поверхні провідника. На початковому етапі - це частинки домішки або механічні неоднорідності основного оксиду, потім - зростаючий кристал. Кластери виникають через великі температурні градієнти біля поверхні провідника. Встановлено, що атоми вуглецю можуть мігрувати по гілках оксидних кристалічних структур.

Встановлено, що на початковому етапі кристали інтенсивніше ростуть в поздовжньому напрямку. Однак, при досягненні певної висоти починають інтенсивно розширюватися в поперечному напрямку. Знайдено швидкості росту кристалічних структур в поздовжньому і поперечному напрямках.

Ключові слова: *теплотообмін, окислення, температура, вольфрам, оксид вольфраму, кристал.*

ГАЗОДИНАМІКА

UDK 539.328

***Khetselius O.Yu., Glushkov A.V., Sofronkov A.N.,
Stepanenko S.N., Svinarenko A.A.***

*Odessa State Environmental University, Odessa
E.mail: glushkovav@gmail.com*

New energy, angle momentum and entropy balance approach to modelling climate and macroturbulent atmospheric dynamics, heat and mass transfer at macroscale. III. Low-frequency approximation and singularities in fields of meteoelements

An generalized low-frequency approximation of energy, angle momentum and entropy balance relationships to modelling climate and macro-turbulent atmospheric dynamics, heat and mass transfer at macroscale is introduced and allow significantly to simplify the main fundamental equations. A new equilibrium approach to modelling the global mechanisms of climatic and macroturbulent atmospheric low-frequency processes, including heat and mass transfer processes, teleconnection effects, etc., is based on the use of equilibrium relations for entropy, energy, angular momentum, spectral theory of atmospheric macro-turbulence and moisture turnover in connection with the continuity of forms of atmospheric circulation (teleconnection, genesis of fronts). The physical features of singularities in the fields of meteorological elements and the balance of the angular momentum as well as a generalized Arakawa-Schubert model are introduced and discussed.

Kew words: macro turbulent atmospheric processes, heat-mass transfer, low-frequency approximation, energy, angle momentum and entropy balance

Introduction. This paper goes on our work on quantitative studying energy, angle momentum and entropy balance relationships in modelling climate and macro-turbulent atmospheric dynamics, heat and mass transfer in atmospheric environment at macroscale. Really, one could remind [1, 2] that understanding global mechanisms in atmospheric macroturbulent processes, teleconnection effects etc attracts a fundamental interest in a modern physics of climate and heat-and mass transfer in complex aerodispersed (atmospheric) systems [1-20]. As it is earlier indicated [1, 2], nowadays there are different, quite consistent approaches to modelling global atmospheric macroprocesses in atmosphere and other geospheres (look for example, review in [1, 2]). Such known methods as MLDP0 (Modèle Lagrangien de Dispersion de Particules d'ordre 0), HYSPLIT (Hybrid Single-Particle Lagrangian Integrated Trajectory Model), NAME (Numerical Atmospheric-dispersion Modelling Environment), RATM (Regional Atmospheric Transport Model), FLEXPART (Lagrangian Particle Dispersion Model), model of the European Center for Medium-Range Weather Forecasts (ECMWF) and others are usually mentioned (e.g. [13-22]). From the other side, correct quantitative description of the global atmospheric processes, the heat-and mass transfer processes in an atmosphere, macromodelling dispersion of the pol-

lutants in an atmosphere remains very actual and hitherto unsolved problem. In ref. [1,2] there are considered the elements of a generalized approach, which is based on the entropy, energy, moment balance relationships for the global atmospheric low-frequency processes, theory of atmospheric macroturbulence and circulation over the position of the front sections. It has been stressed that the main process-forming factor is a triplet of interacting solitons: "the planetary soliton of Hadley cells - the entire complex of atmospheric fronts - the Rossby soliton wave packet". In Ref. [2] it has been presented the detailed description of an generalized effective computational algorithm or the advanced non-stationary balance approach with accounting for the macro turbulent, circulation low-frequency processes.

In this paper we consider the energy, angle momentum and entropy balance relationships to modelling climate and macroturbulent atmospheric dynamics, heat and mass transfer at macroscale in so called low-frequency approximation. It allows to simplify the fundamental energy (entropy) and atmospheric angle momentum balance relationships. Besides, some singularities in fields of meteoelements are discussed.

1. Qualitative features of the low-frequency vibrations in geospheres. In modern climate physics, the need to develop special methods for observing low-frequency oscillations of non-equilibrium thermodynamic processes in the geosphere has been determined [1, 2, 20-25]. To date, methods of physical and statistical analysis and processing of data sets of the network of ground or satellite measurements are used to indicate such phenomena. However, these techniques are far from standardized and to some extent unique for each of these long-term processes. Therefore, the development of methods for monitoring the most low-frequency processes on a planetary scale to observe some geophysical factors, summarize the contributions of low-frequency fluctuations, especially relevant in the long-term physics of climate forecasts [1, 2, 20-23]. Currently, this problem is far from being solved, although a number of indirect steps in this direction have been made in a number of works (see, for example, [1-20, 26-32]). The information base of modern long- and ultra-long-term forecasts can be both satellite information and observation materials on the characteristics of radio waveguides, especially in the lower tropospheric layers, which are performed on the basis of radio analysis of radio transmission in the ultra-short wave (USW) range. Both methods are based on the main criterion of the concentration of hydrometeors in the clouds for satellite sounding and water vapor together with hydrometeors for USW waveguides. Since any foci of planetary scale water accumulation in the atmosphere in three phase states (steam, water, ice) are formed on the basis of the mechanics of cyclo- and frontogenesis or in the lines of convective instability, which form the basis of the process of synoptic changes mainly in tropical latitudes and in anticyclonic formations, it is possible to enter some physical and mathematical model on the basis of thermodynamics and hydromechanics of the processes forming these accumulations. For example, the physics of these processes may coincide with the mechanics of soliton, which has a long-term basis of energy supply [20-25]. The mechanics of action of such a soliton determines the main thermo-hydrodynamic parameters of the USW waveguide. It can be assumed that the soliton of the atmospheric front is more characteristic of the elevated tropospheric

USW waveguide [1, 2, 20, 22]. The soliton of the front is based on the long-term existence and on the independent dynamism of the frontal section of the polar front of the temperate latitudes, encircling the globe. Similar sections of the Arctic and tropical fronts have a slightly less stable structure, because they are in the zone of active anticyclogenesis of the Arctic anticyclone and the high-pressure subtropical belt, in which Rossby solitons are active ([1, 2, 13-16, 20-22]). Therefore, the soliton of the polar front is a characteristic planetary ensemble of low-frequency wave and vortex process associated with the sub-carried tropospheric USW waveguide.

It should also be noted that the polar front is an active reflector of the teleconnection process between the Hadley cells and the El Niño-based Southern Process and the Arctic anticyclone, which have crest spurs in the Siberian and Canadian-Greenlandic anticyclones, which are likely to have a structure solitons Rossby. The effect of teleconnection is set out in [20-23]. The main attention is paid to the balance of the angular momentum in planetary dynamic movements of air masses and, in particular, on the basis of radiosonde measurements the zonal distribution of the relative angular momentum in the atmosphere is estimated [1, 2]. The observed balance (imbalance) of the angular momentum should in principle be calculated from direct measurements of wind in the atmosphere and averaged over the year. The angular momentum is transmitted from the Earth's surface (mainly over the oceans) in the tropics and is transferred up to the Hadley cell, then moves in the upper atmosphere to the pole and is given back to the Earth in mid-latitudes. One of the important modern geophysical puzzles is connected with the elucidation of not only atmospheric but also hydro and lithosphere contributions to the balance of the Earth's angular momentum.

2. Balance of energy and angular momentum for the atmospheric system.

According to ref. [1,2] master equation for the balance of the angular momentum is an equation of integral form [20,22]:

$$\frac{\partial}{\partial t} \int \rho M dV = \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} \int_0^H \int_0^{2\pi} \rho v M d\lambda dz d\varphi + \int_0^H \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} \int_0^{2\pi} (p_E^i - p_W^i) \cos \lambda dz d\lambda d\varphi + \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} \int_0^{2\pi} \int_0^H \tau_0 a \cos \lambda d\lambda d\varphi dz, \quad (1)$$

where $M = \Omega a^2 \cos^2 \lambda + u a \cos \lambda$ – angle momentum, Ω is angle velocity of rotation of the Earth; λ – latitude ($\lambda_1 - \lambda_2$ determine the latitudinal belt between the Arctic and polar fronts); ρ – air density; V – the entire volume of the atmosphere in the specified latitudinal zone from sea level to the average height of the elevated tropospheric USW waveguide (H) [4, 20] (note that Oort uses $H = \infty$); $p_E^i - p_W^i$ – the pressure difference on the eastern and western slopes of the i -th mountain; z – altitude; τ_0 – surface friction stress.

Equation (1) is an integral equation with respect to the angular momentum M with the nucleus ρV (in the stationary version, the left part (1) is 0 [1,2]). The function of the meridional component v directly depends on the type of function ρ . The

function u is directly introduced into the unknown integral equation (1). The left part of equation (1) does not include the component v , which means the problem of a priori closed loop angular momentum along the meridian. Thus, we can introduce a cycle of angular momentum in the form of a complicated Hadley cell of temperate latitudes, in which the closure of Hadley's circulation by the magnitude of the angular momentum does not occur in the atmosphere, but passes into the ocean and further into the lithosphere, and in the southern direction angular momentum occurs through the lithosphere until the beginning of the cycle of rising air masses in subtropical latitudes.

The hydrosphere in the oceans is usually determined only by the zonal direction of transmission of the angular momentum, because the ocean is not able to match its frequencies with atmospheric frequencies in the circular balance cycle of the angular velocity component v , but only possible frequency matching of the u component. At the time of collision with the lithosphere, the circulating center of Hadley at an angular momentum in the north is within the range of the Arctic Front, and at the time of exit from the lithosphere is within the range of the polar front. The convergence of these atmospheric fronts could then close the atmospheric cycle of balance at angular momentum (or reduce the imbalance) without activating the ocean and lithosphere and in the same frequency range of atmospheric oscillations.

Naturally, the convergence of the Arctic and polar fronts occurs through a complex of interconnected cyclonic circulations, tele-connecting the southern circulations with the northern ones through the Ferrell cell of temperate latitudes (see qualitative picture of macroturbulent processes in [1-3,13-12]).

The tropical Hadley cell teleconnects the polar front with the southern process by a similar mechanism of communication between the tropical and polar fronts or the tropical Hadley cell with the Hadley cell of temperate latitudes. Since the refractive index is uniquely associated with the density field, it can be complex, measured by USW indicator of the course of the whole process of teleconnection. Tropospheric USW radio waveguides determine the value of H in equation (1), although the upper part of the circulating ring of the Hadley cell does not always coincide with the level of the elevated tropospheric USW waveguide. However, the determination of the position of the level of the upper part of the Hadley cell by the velocity field or by the criterion of basic mass transfer can be specified by an effective density criterion or, also, by the refractive index. From the point of view of physics, the cycle of angular momentum balance in the zones of collision with the hydrosphere and with the lithosphere becomes singular. This singularity can be detected due to the appearance of zones of frontal sections and in solitons of the front type.

Then the core of equation (1) can be given in the density field by the functional ensemble of the complex velocity potential (see [20]):

$$w = \overline{v_\infty} z + \frac{1}{2\pi} \sum_{k=1}^n q_k \ln(z - a_k) + \frac{1}{2\pi} \sum_{k=1}^p \frac{M_k e^{\alpha_k i}}{z - c_k} - \frac{i}{2\pi} \sum_{k=1}^m \Gamma_k \ln(z - b_k) \quad (2)$$

the complex velocity will be accordingly:

$$v = \frac{dw}{dz} = \overline{v_\infty} + \frac{1}{2\pi} \sum_{k=1}^n \frac{q_k}{z - a_k} - \frac{1}{2\pi} \sum_{k=1}^p \frac{M_k e^{\alpha_k i}}{(z - c_k)^2} - \frac{i}{2\pi} \sum_{k=1}^m \Gamma_k / (z - b_k), \quad (3)$$

where w – complex potential; v_∞ – complex velocity of the general circulatory background (mainly zonal circulation); b_k – coordinates of vortex sources in the singularity zone; c_k – coordinates of dipoles in the zone of singularity; a_k – coordinates of vortex points in the zones of singularity; M_k – the magnitudes of the moments of these dipoles; α_k – orientation of dipole axes; Γ_k, q_k – values of circulation in vortex sources and vortex points, respectively. The kernel of integral equation (3) becomes singular of Cauchy and Hilbert type. The relationship of the density field or refractive index with the field of complex potential or with the field of complex velocity is trivial using the equations of the theory of "shallow water", according to the model described, for example, in [22].

Methods for solving such equations are in principle well known. Focus on the basic ideas of the solution, without detailing the calculations. Since the nucleus through the functional ensemble of the complex velocity potential contains features of the form $1/(\zeta-t)$ etc., it is convenient to use the connection of Hilbert and Cauchy kernel [31,32]:

$$\frac{d\zeta}{\zeta-t} = \frac{1}{2} \operatorname{ctg} \frac{\sigma-s}{2} d\zeta + p(s, \sigma) d\sigma. \quad (4)$$

The function $p(s, \sigma)$ corresponds to the condition: $\zeta = t(\sigma)$, де $t(s) = x(s) + iy(s)$ and determines the zoning factor by the weights of the dipoles in formula (3). In the stationary variant, formula (3) is only a kind of self-similar approximation. Then, in general, the singular integral equation can be reduced to the equation:

$$a(s)\varphi(s) + \frac{b(s)}{2\pi} \int_0^{2\pi} \varphi(s) \operatorname{ctg} \frac{\sigma-s}{2} d\sigma + \int_0^{2\pi} K(s, \sigma) \varphi(\sigma) d\sigma = f(s). \quad (5)$$

The frontline is given by the formula [20]:

$$v_x - iv_y = \frac{\Gamma}{2\pi i} \operatorname{ctg} \frac{\pi}{l} (z - z_0), \quad (6)$$

and the kernel $K(s, \sigma)$ together with the functions $a(s)$, $b(s)$ and $f(t)$ specify the weight contributions of the source in the frontal line of the typical front, which corresponds to the form of circulation. In (5), (6) the operation of conformal transformation of a rectilinear front to a real front line is omitted. But in the model experiment, it is permissible to replace the curved sections of the fronts with straight lines, without particularly distorting the essence of the process. Moreover, in the current situation it is important to have even a rectilinear position of the frontal section from the central point in the middle. Equation (5) can be rewritten using, according to [20,22], the operator:

$$M\omega = a(s)\omega(s) - \frac{b(s)}{2\pi} \int_0^{2\pi} \omega(s) \operatorname{ctg} \frac{\sigma-s}{2} d\sigma, \quad (7)$$

Then Eq. (7) passes into the Fredholm equation. Operation (7) is performed further numerically using the previously mentioned method of decomposition into a Laurent series and the application of the theory of subtractions. For equations with Cauchy kernel used to describe purely dipole situations rather than vortices (see the relevant terms in (3)):

$$a(t)\varphi(s) + \frac{b(t)}{2\pi} \oint_L \frac{\varphi(\zeta)}{\zeta - t} dt + \oint_L K(t, \zeta)\varphi(\zeta)d\zeta = f(t) \quad (8)$$

we apply integration on a contour by means of deductions at once. Therefore, equation (4) can be reduced to any of these two types, or solve both for different situations. It all depends on the actual convergence of the Laurent series and the number of required analytical extensions. The transition to the Fredholm equation for (9) is performed by the operator:

$$M\omega = a(t)\omega(t) - \frac{b(t)}{2\pi} \oint_L \frac{\omega(\zeta)}{\zeta - t} d\zeta \quad (9)$$

The solution of Fredholm's equation is performed according to the scheme:

$$\varphi(x) - \lambda \int_a^b K(x, s)\varphi(s)ds = f(x), \quad (10)$$

$$\varphi_1(x) = f(x) + \lambda \int_a^b K(x, s)f(s)ds, \quad (11)$$

$$\begin{aligned} \phi_2(x) &= f(x) + \lambda \int_a^b K(x, s)\phi_1(s)ds = \\ &= f(x) + \lambda \int_a^b K(x, s)f(s)ds + \lambda^2 \int_a^b K(x, s)dt \int_a^b K(t, s)f(s)ds. \end{aligned} \quad (12)$$

The resolvent, which is the solution of Fredholm's equation, will be:

$$\Gamma(x, s, \beta) = \sum_{m=1}^{\infty} \beta^{m-1} K_m(\lambda, s). \quad (13)$$

For further details, see, e.g., [14,25].

3. Singularity in the fields of meteorological elements and the balance of the angular momentum. The generalized Arakawa-Schubert model. The solution of the obtained singular integral equation with respect to the angular momentum, already given by a regular function, makes it possible both to estimate the weight of the singularity in the angular momentum field and to estimate the atmospheric contribution to the angular momentum balance [1,2,20-22]. The gaps in the fields of meteorological elements that accompany the phenomenon of the atmospheric front form singular features of these fields in narrow zones of frontal sections, which are usually parametrized by regular functions of vortex sources in vortex structures and functions of dipoles that reflect the dynamics of convective

$$\sum_{k=1}^p \frac{M_k e^{\alpha_k i}}{(z - c_k)^2} \quad \text{Dipole} \quad \frac{i}{2\pi} \sum_{k=1}^m \Gamma_k \ln(z - b_k) \quad \text{Vortex sources} \quad (14)$$

The balance of the angular momentum at the close location of the Arctic and polar fronts over the oceans (which is almost always all-season), and over the continents in summer and in the transition seasons, is mainly maintained by centrifugal "trac-

tion" of moisture along the line frontal section of the polar front south of the center of the cyclonic depression. The desired mechanism for the atmospheric front is adequately described by the model [20,22].

The system of Arakawa equations can be used to calculate the height of the elevated tropospheric USW waveguide. The total mass flow in a single cloud, as well as in the cloud system, by the Arakawa-Schubert model, is expressed by the formula:

$$M(z) = \int m(z, \lambda) d\lambda = \int m_B(\lambda) \eta(z, \lambda) d\lambda, \quad (15)$$

where η – is a function that characterizes the cumulative effect of inflow; the effect of inflow itself occurs in much less time than somehow noticeable changes in the horizontally oriented process; z – height above the base of the cloud; m – mass of air; m_B – mass flow at the base of the clouds, which is determined by the value of the rate of attraction λ . Next, the Arakawa-Schubert model records the power ratios (introducing the function of mechanical interaction of cloud ensembles through the mechanisms of attraction $K(\lambda, \lambda')$):

$$\begin{aligned} \frac{dA}{dt_{up}} + \frac{dA}{dt_{down}} &= 0, \\ \frac{dA}{dt_{down}} &= F(\lambda), \\ \frac{dA}{dt_{up}} &= \int_0^{\lambda_{\max}} K(\lambda, \lambda') m_B(\lambda') d\lambda', \end{aligned} \quad (16)$$

where the first term on the left is the change in the operation of the ascending currents in the convective cloud, the second, respectively, which descend to the edge of the cloud. From Eq. (16) it follows:

$$\int_0^{\lambda_{\max}} K(\lambda, \lambda') m_B(\lambda') d\lambda' + F(\lambda) = 0. \quad (17)$$

The integral equation with respect to $m_B(\lambda)$ is solved for given functions of the kernel K and F . The Boltzmann equation is used to calculate the type of the kernel K :

$$\frac{\partial K}{\partial t} + \xi_i \frac{\partial K}{\partial x_i} + \frac{\partial \xi_i}{\partial t} \frac{\partial K}{\partial \xi_i} = J(t, x, \xi), \quad (18)$$

where (x, ξ) – 6-timer phase space coordinates (x_1, x_2, x_3) and rates of involvement (ξ_1, ξ_2, ξ_3) ; J – is the integral of the interaction of cloud systems. The solution of equation (17) is the integration of the equation from the initial condition in the form of the Maxwell distribution.

The solution of equation (17) is trivially reduced to the solution of a system of algebraic equations that defines m over the entire interval λ . Note that when the inflow is absent, the value of λ is zero. Further:

$$\begin{aligned} \frac{d\eta}{dz} &= \lambda \eta \\ \ln \eta &= \int \lambda(z) dz + C; \quad \eta = Ce^{\int \lambda(z) dz}. \end{aligned} \quad (19)$$

At different λ the value of η increases in different ways and at the level of z_D (upper limit of the cloud) the value of λ again vanishes. That is, λ is by no means a constant, but completely determines the value of η over the entire interval $(z_D - z_B)$, and at some level z within this interval the value of η reaches a maximum. This corresponds to the average height of the elevated radio waveguide [22]. The values of λ and z_D are to be determined from the solution of the system [13, 20, 22]:

$$\begin{aligned} E - D - \frac{\partial M_c}{\partial z} &= 0, \\ \tilde{E}_s - \tilde{D}_{s_c} \frac{\partial M_c S_c}{\partial z} + \rho L c &= 0, \\ \tilde{E}_q - \tilde{D}_{q_c} \frac{\partial M_c q_c}{\partial z} + \rho c &= 0, \end{aligned} \quad (20)$$

where E is the inflow, D is the outflow, $M_c = \sum \rho w_i \sigma_i = \rho w_c \sigma$ – is the vertical flow of air mass in the cloud (w_i is the average vertical velocity in the i -th cloud, σ – is the horizontal cross-sectional area of the i -th cloud); w_c , $S_c = c_p T$ and q_c – weighted average values of vertical velocity, static energy and the ratio of water vapor mixture; S , q – average values of static energy and the ratio of the mixture of water vapor in the surrounding cloud air, ρ – air density; c is the amount of condensed moisture.

The criterion of angular momentum is complex, as it closes a series of physical mechanisms, and in the long run. Violation of the balance of the angular momentum requires the immediate intervention of all environments to eliminate the imbalance. Each form of circulation must have its own cycle of imbalance, which involves cells of Hadley, Ferrell and wet-rotation, directly related to the frontal activity of the Arctic, polar and tropical fronts. Due to the imbalance of the angular momentum there is a dynamism of climatic fronts, which are the main mechanism of wet rotation. One of the most reasonable mechanisms for eliminating imbalance, introduced by orth, is that the imbalance of the angular momentum is eliminated by its transmission through the lithosphere, most likely through the transpiration of moisture in the underground hydrology layer. It is worth mentioning the prophecy of huge water bodies in underground hydrology, in particular, in desert areas [22]. A more correct mechanism has been worked out [1, 2, 22]. The problem, however, remains the combination of frequency scans of the mechanisms of transmission of the angular momentum through the atmosphere and lithosphere. Perhaps another contribution may be due to the existence in the Earth's core of a natural nuclear georeactor [33].

On the other hand, similarly, the process of teleconnection associated with El Niño through the southern process must often coincide with the process of restoring the balance of the angular momentum. It is obvious that the restoration of the balance of the angular momentum requires a tangible reaction of the atmosphere, which is expressed in the movement of the main fronts relative to each other. The process of teleconnection is also then directly related to the movement of circumpolar vortices, and thus the fronts. Fronts, which are transporters of moisture over long distances, create a total current of attraction across the front. Thus, the balance of the angular momentum can be closed. Once in the hydrosphere, moisture fields change the frequency spectrum from atmospheric high-frequency to low-frequency hydrosphere.

Forms of circulation (see details in [1, 2, 20-22]): W3, WM1, WM2, E3, EM1, EM2, C3, CM1, CM2, but mainly C, M1, M2, summarize these processes. We can then assume that the change in the forms of circulation is determined by the cycles of coordination of the balances of the angular momentum through the system of frontal atmospheric rotation. More precisely, this hypothesis, which follows from the logic of the processes occurring in the system of atmospheric moisture rotation and the balance of the angular momentum, is uniquely related to the processes of teleconnection, El Niño and the southern process. Is the process of closing the balance of the angular momentum due to underground moisture rotation and tectonic movements (nuclear georeactor? [33]) And to what extent it is consistent with the above processes is an equivalent hypothesis that is currently being tested. Being on the side of the first hypothesis, we still leave part of the energy load on the second hypothesis.

According to the equation of kinetic energy (see [1,2]), which is a spectral analogue of equation (1), the transport of energy in the direction of the wave vector in the presence of a predominant pseudovector with increasing modulus of the wave vector will meet resistance in the form of increasing tensor density. Moreover, if at the end of the spectral interval the motion is almost completely determined by the axial vectors, then we should expect advection (transport, transformation) of the kinetic energy in the direction opposite to the direction of the wave vector. Therefore, the double integration of the third-order tensor leads to the "advection of determinism" toward the mean motion and to the degeneracy of turbulence. The time interval of energy transport in the opposite direction depends on the truncation of the forecast model. From the point of view of physics, the degeneracy of turbulence is due to the fact that at the end of the spectral interval the motion is quite definite, namely, these are fronts that have a clear structure, as well as convective cells and orographic winds. If turbulence developed stochastically, its transformation along the wave vector could not lead to clear structures, for example, in the form of fronts.

Therefore, the development of turbulence must be tied to these structures, and it gradually degenerates. In practice, turbulence can persist on a scale smaller than for these structures, and then at this scale it is possible to apply the closure formulas (e.g. [1, 2]). However, even after carrying out operations to degenerate turbulence, there are still physically justified fourth points, which have collapsed into the second and their weight will determine the problem of predictability. Further, convolution operations for closure should lead only to axial vectors or, what is the same, to elements of the theory of a flat field. The degeneracy of the turbulent regime should lead to the degeneracy of the singularity. Highlighting the singularities in the effective part obtained in the theory of a flat field, we practically perform the operation of closure in turbulent mode [14]. One should leave from the equation of kinetic energy (see [1,2]) only two operators:

$$\frac{\partial \overline{V'U'}}{\partial t} = \frac{i}{a} \overline{V'L_6(\Phi')}, \quad (21)$$

expressing Φ' through φ the complex velocity potential w , and the velocity components V' through the functions ψ of the same velocity potential, one could get the opportunity to economically solve the corresponding system of equations with sufficient

accuracy for our purposes. In equations of the type (21), the spectral representations of the pulsation part are replaced by elements of Laurent series, and more specifically, by pole subtractions. Then in physically intelligible elements of complex fields equations are easily solvable. In the Laurent decomposition, we include the poles above the first order in the spectrum of pulsation motion, because:

$$\bar{R} = X - iY = i\rho\Gamma\bar{v}_\infty; \quad \text{res } f(\infty) = -C_{-1}, \quad (22)$$

$$f(z) = -\frac{1}{2\pi i} \oint_{\bar{G}} \frac{f(\zeta)d\zeta}{\zeta - z} = \frac{C_{-1}}{z - a} + \left[\frac{C_{-2}}{(z - a)^2} + \dots + \frac{C_{-n}}{(z - a)^n} + \dots \right].$$

At the same time, the perturbations of the frontal type belong to the zone of medium motion, because they include poles of only the first order:

$$V_x - iV_y = \frac{df}{d\zeta} = \frac{\Gamma}{2\pi i} \left\{ \frac{1}{\zeta - \zeta_0} + \sum_{k=1}^{\infty} \left[\frac{1}{\zeta - \zeta_0 - k_1} + \frac{1}{\zeta - \zeta_0 + k_1} \right] \right\} +$$

$$+ \frac{d}{d\zeta} \left[\sum_{k=1}^n \Gamma_k \ln(\zeta - b_k) \right] + \frac{C_m}{(z - a_m)^m} + \frac{C_{m-1}}{(z - a_{m-1})^{m-1}} + \frac{C_1}{z - a_1}, \quad (23)$$

and to the zone of pulsating motion include the expression in parentheses.

The balance of the angular momentum is determined by the well-known Blasius-Chaplygin theorem through the forces of external pressure arising in places of violation of the desired balance:

$$L = -\oint_C p [x \cos(n, ^\wedge y) - y \cos(n, ^\wedge x)] dz =$$

$$= \oint_C p [x \cos \theta + y \sin \theta] dS = \oint_C p [x dx + y dy]. \quad (24)$$

Given that the angular momentum can be defined as:

$$L = \text{Re} \left[-\rho \bar{v}_\infty \sum_{k=1}^m \Gamma_k b_k - i\rho M \bar{v}_\infty \right], \quad (25)$$

It can be naturally written as: $\text{res } v(z_1) + \text{res } v(z_2) + \dots + \text{res } v(z_p) = -\text{res } \bar{v}(\infty)$.

That is, in places of disturbance of the balance of the angular momentum there are singularities of orders of magnitude higher than the first, which is taken into account when solving equation (21). Following the solution, we get the opportunity to track the relationship of singularities in the balance of the angular momentum with the turbulent regime by equation (21). Equation (23) allows to determine the weight of the unstable mode of motion and to calculate the frequency scan of a typical process. Equation (23) is substantially abbreviated in the right part, however, the main weight term is left, which allows to trace the logical scheme of the process quite correctly, and with the help of operations [22]

$$\frac{\overline{\partial u'_i u'_j}}{\overline{\partial u'_k u'_l u'_n u'_m}}, \quad \frac{\overline{\partial u'_i u'_j u'_k}}{\overline{\partial u'_r u'_l u'_n u'_m}} \quad (26)$$

one can monitor the closure.

To conclude, let us underline that the key points here are, firstly, the connection of the tropospheric radio waveguide with atmospheric moisture circulation and, ac-

cordingly, with the form of atmospheric circulation through the position of the frontal sections (atmospheric fronts as the main accumulators of moisture). Secondly, atmospheric moisture turnover is associated with such a purely low-frequency process as the fulfilment of the angular momentum balance. At the same time, the dynamics and characteristics of the atmospheric radio waveguide are associated with teleconnection and, thus, with the forms of circulation, more precisely, with the processes of continuity of these forms. Naturally, this seems to be extremely important in the long-term forecast. The theories outlined for the first time definitely and clearly show that the dynamics of tropospheric radio waveguides, atmospheric moisture circulation, the fulfilment of the balance of the angular momentum of the atmosphere and the change in circulation forms, their continuity (as well as frontogenesis and teleconnection) are directly and inversely closely related physical characteristics of the atmosphere.

References:

1. *Buyadzhi V., Sofronkov A.N., Glushkov A.V., Khetselius O., Dubrovskaya Yu., Svinarenko A.* New energy, angle momentum and entropy balance approach to modelling climate and macroturbulent atmospheric dynamics, heat and mass transfer at macroscale. I. General Formalism// *Phys. Aerodisp.Syst.* 2018. Vol.55. P. 94-103.
2. *Glushkov A.V., Khetselius O., Stepanenko S.N., Sofronkov A., Svinarenko A., Buyadzhi V.* New energy, angle momentum and entropy balance approach to modelling climate and macroturbulent atmospheric dynamics, heat and mass transfer at macroscale. II. Computational algorithm// *Phys. Aerodisp.Syst* 2019. Vol.57. P. 104-113
3. *Glushkov A., Khetselius O., Agayar E., Buyadzhi V., Romanova A., Mansarliysky V.* Modelling dynamics of atmosphere ventilation and industrial city's air pollution analysis: New approach//*IOP Conf.Ser: Earth Env. Sci.* 2017.Vol.92.012014.
4. *Peixoto J.P., Oort A.H.* *Physics of Climate* – N.-Y.: AIP.-1992.–520p.;
5. *Matveev V.*, *Physics of Atmosphere*.-Moscow: Nauka, 1982.
6. *Khokhlov V. N., Glushkov A. V., Tsenenko I. A.* Atmospheric teleconnection patterns and eddy kinetic energy content: wavelet analysis. *Nonlinear Processes in Geophysics.* 2004, 11 (3), pp.295-301.
7. *Ghil M., Kimoto M., Neelin J.D.* Nonlinear dynamics and predictability in the atmospheric sciences//*Rev.Geophys.*-1991.-Vol.29.-P.46–55.
8. *Wang C.*, ENSO, climate variability, and the Walker and Hadley circulations// In: *The Hadley Circulation: Present, Past, and Future.*- Eds Diaz H.F. and Bradley R.S.-Berlin: Springer.- 2004.-P.131-164.
9. *Khetselius O.Yu.*, Forecasting evolutionary dynamics of chaotic systems using advanced non-linear prediction method// *Dynamical Systems – Theory and Applications*, Eds. J. Awrejcewicz et al.-2013.-Vol.1.-P.145-152.
10. *Kurbatskii A. F.*, Computational modeling of the turbulent penetrative convection above the urban heat island in stably stratified environment // *Journal of Applied Meteorology.* 2001. V. 40. P.1748 -1761
11. *Lu J., Araya S.P., Snyder W.H., Jr. Lawson R.E.*, A Laboratory Study of the Urban Heat Island in a Calm and Stably Stratified Environment. Part I: Temperature

- Field; Part II: Velocity Field // J. Appl. Meteor.1997. V.36. P.1377.
12. *Glushkov A., Safranov T., Khetselius O., Ignatenko A., Buyadzhi V., Svinarenko A.*, Analysis and forecast of the environmental radioactivity dynamics based on methods of chaos theory: General conceptions//Env. Prob. 2016. Vol.1(2_. P.115.
 13. *Lin W., Chen L., Yu W., Ma H., Zeng Z., Lin J., Zeng S.* Radioactivity impacts of Fukushima Nuclear Accident on atmosphere//Atm.Env. 2015.Vol.102. P.311-322
 14. *Korsakissok I., Mathieu A., Didier D.*, Atmospheric dispersion and ground deposition induced by the Fukushima Nuclear Power Plant accident: A local-scale simulation and sensitivity study// Atm.Env.-2013.-Vol.70.-P.267-279
 15. *Kang I., Lau K.*, Principal modes of atmospheric circulation anomalies associated with global angular momentum fluctuations//J.Atm.Sci.-1994.-Vol.51.-P.1194.
 16. *Wang, C.* ENSO, climate variability, and the Walker and Hadley circulations. The Hadley Circulation: Present, Past, and Future (Springer).-2004.
 17. *Boer G.J., Sargent N.E.* Vertically integrated budgets of mass and energy for the globe // J. Atmos. Sci.-1985.-Vol. 42.-P.1592-1613.
 18. *Trenberth K.E., Stepaniak D.P., Caron J.M.* Interannual variations in the atmospheric heat budget // J. Geophys. Res.-2002.-Vol.107.-P.4.1-4.15.
 19. *Fyfe J., Boer G., Flato G.*, Predictable winter climate in the North Atlantic sector during 1997–1999 ENSO cycle// Geophys.Res.Lett.- 1999.-Vol.26.- P.1601-1604
 20. *Glushkov A.V., Ambrosov S.* Atmospheric moisture circulation and singularities in the angular momentum balance//Meteor., Climat., Hydr. 1999. N38. P.54-58.
 21. *Glushkov A.V., Efimov V.A., Kivganov A.F.*, Modelling climate as a problem of interaction of the solitons triplete//Meteor., Climat., Hyd.-1999.-Issue 38.-P.3-8.
 22. *Glushkov A., Khetselius O., Ambrosov S., Bunyakova Yu., Mansarliysky V.*, The use of microsystems technology "Geomath" to modeling the balance of the angular momentum of the Earth, atmospheric processes and parameters of radio waveguides: III. Nonstationary theory//Sensor Electr. and Microsyst. Techn.-2013.- Vol.10, N1-P.22-28.
 23. *Glushkov A.V.*, Renorm-group and fractal approach to turbulence spectrum in planetary atmosphere system, “cosmic plasma – galactic cosmic rays”//Ukrainian Hydrometeorology Journal-2013.-№12.-C.25-30.
 24. *Glushkov A.V., Buyadzhi V.V., Ponomarenko E.L.*, Geometry of Chaos: Advanced approach to treating chaotic dynamics in some nature systems// Proc. Intern. Geom. Center.-2014.-Vol.7(1).-P.24-30.
 25. *Sofronkov A., Khetselius O., Glushkov A., Buyadzhi V., Romanova A., Ignatenko A.*, New geophysical complex-field approach to modelling dynamics of heat-mass-transfer and ventilation in atmosphere of the industrial region// Phys. Aerodisp. Syst.-2018.-Vol.55.-P.104-111
 26. *Gubanova E., Glushkov A., Khetselius O., Bunyakova Yu., Buyadzhi V., Pavlenko E.*, New methods in analysis and project management of environmental activity: Electronic and radioactive waste.– Kharkiv: FOP.-2017.-120P.
 27. *Wittman, M. A. H., Charlton, A. J. and Polvani, L. M.*, On the meridional structure of annular modes// J. Climate,-2005.-Vol. 18.-P.2119–2122.

28. *Voss R. and Mikolajewicz U.*, Long-term climate changes due to increased CO₂ concentration in the coupled atmosphere-ocean general circulation model ECHAM3/LSG// *Climate Dynamics*.-2001.-Vol.17.-P.45–60
29. *Arakava A., Shubert W.H.*, Interaction of cumulus cloud ensemble with the large-scale environment//*Journ. of Atm. Sci.*-1974.-Vol.31.-P.674-701.
30. *Rusov V.D., Glushkov A.V., Vaschenko V.N., Myhalus O.T., Bondartchuk Yu.A., Smolyar V.P., Linnik E.P., Mavrodiev S.C., Vachev B.I.*, Galactic cosmic rays – clouds effect and bifurcation model of the Earth global climate. Part 1. Theory // *J. Atm.c and Solar-Terrestrial Phys.*-2010.-Vol.72.-P.498-508.
31. *Khetselius O.Yu.*, Hyperfine structure of atomic spectra.-Odessa: Astroprint, 2008.
32. *Glushkov A.V., Khetselius O.Yu., Svinarenko A.A., Buyadzhi V.V.*, Methods of computational mathematics and mathematical physics. P.1. TES: Odessa, 2015.
33. *Rusov V., Pavlovich V., Vaschenko V., Tarasov V.A., Zelentsova T.N.*, Geoantineutrino spectrum and slow nuclear burning on the boundary of the liquid and solid phases of the Earth's core// *J. Geophys. Res.: Solid Earth* 2007, Vol. 112 (B9).

**Хецеліус О.Ю., Глушков О.В., Софронков О.Н.,
Степаненко С.М., Свиаренко А.А.**

Новий балансовий по ентропії, енергії і кутовому моменту підхід до моделювання клімату та макротурбулентної динаміки атмосфери, тепломасопереносу в макромасштабі. III. Низькочастотна апроксимація та сингулярності в полях метеоелементів

АНОТАЦІЯ

Введено узагальнене низькочастотне наближення при записі співвідношень балансу енергії, кутового імпульсу і ентропії в задачах моделювання клімату і макротурбулентної динаміки атмосфери, тепло-масо-переносу на макрорівні, що дозволяє значно спростити основні фундаментальні рівняння. Новий нестационарний підхід до моделювання глобальних механізмів кліматичних і макротурбулентних атмосферних низькочастотних процесів, включаючи процеси тепло-масо-переносу, ефекти телеконекції і т.і. викладено і базується на використанні балансових співвідношень для ентропії, енергії, кутового моменту, спектральної теорії атмосферної макротурбулентності і кругообігу води в зв'язку з безперервністю форм атмосферної циркуляції (телеконекція та генезис фронтів). Визначені і проаналізовані фізичні сингулярності в полях метеорологічних елементів і балансі кутового моменту, а також узагальнена модель Аракави-Шуберта.

Ключові слова: макротурбулентні атмосферні процеси, тепло-масо-обмін, низькочастотне наближення, баланс енергії, кутового моменту та ентропії

**Хецелиус О.Ю., Глушков А.В., Софронков А.Н.,
Степаненко С.Н., Свинаренко А.А.**

Новый балансовый по энтропии, энергии и угловому моменту подход к моделированию климата и макротурбулентной динамики атмосферы, тепло-массопереноса в макромасштабе. III. Низкочастотная аппроксимация и сингулярности в полях метеоэлементов

АННОТАЦИЯ

Введено обобщенное низкочастотное приближение при записи соотношений баланса энергии, углового импульса и энтропии в задаче моделирования климата и макротурбулентной динамики атмосферы, тепло-массо-переноса на макроуровне, что позволяет значительно упростить основные фундаментальные уравнения. Новый равновесный подход к моделированию глобальных механизмов климатических и макротурбулентных атмосферных низкочастотных процессов, включая процессы тепло-массопереноса, эффекты телесвязи и т.д. изложен и базируется на использовании балансовых соотношений для энтропии, энергии, углового момента, спектральной теории атмосферной макротурбулентности и круговороте влаги в связи с непрерывностью форм атмосферной циркуляции (телеконнекция, генезис фронтов). Определены и проанализированы физические сингулярности в полях метеорологических элементов и балансе углового момента, а также обобщенная модель Аракавы-Шуберта.

Ключевые слова: макротурбулентные атмосферные процессы, тепло-массоперенос, низкочастотное приближение, баланс энергии, углового момента и энтропии.

ЕЛЕКТРОФІЗИКА

УДК 533.9

Драган Г. С., Колесников К. В.

НИИ физики Одесского национального университета имени И. И. Мечникова

E-mail: dragan@onu.edu.ua

Ионизационное равновесие в сильно неидеальной дымовой плазме

Рассмотрено ионизационное равновесие в гетерогенной сильно неидеальной дымовой плазме при наличии конденсированных частиц и легкоионизируемой добавки атомов щелочных металлов в газовой фазе. Для определения зарядов частиц использовалось нелинейное уравнение Пуассона-Больцмана, а для ионизации атомов газовой фазы уравнение Саха с учетом эффекта смещения ионизационного равновесия. Получены зависимости концентрации электронов и зарядов частиц, а также поверхность раздела областей положительных и отрицательных зарядов частиц, от концентрации атомов цезия и концентрации частиц оксида алюминия.

Ключевые слова: гетерогенная дымовая плазма, неидеальные взаимодействия, ионизационное равновесие.

Введение. Низкотемпературная плазма, которая образуется в продуктах сгорания металлизированных композиций с добавками атомов щелочных металлов в газовой фазе и получила название «дымовой плазмы» [1], характеризуется достаточно высокими зарядами на поверхности частиц [2] и поэтому взаимодействие их между собой и свободными электронами является сугубо неидеальным. Это значит, что энергия электростатического взаимодействия значительно превышает энергию хаотического теплового движения. В этом случае при использовании распределения Пуассона-Больцмана линеаризация экспоненциальных зависимостей представляется некорректной.

Для решения задачи ионизационного равновесия в такой плазме часто применяются различные физические модели, ограничивающие величину заряда на поверхности частицы [3, 4]. Однако, как показано в работе [5], неидеальность взаимодействий сопровождается смещением ионизационного равновесия в газовой фазе, что выражается во введении понятия эффективного потенциала ионизации атомов, значение которого отличается на величину работы по созданию пространственного заряда в газовой фазе. При рассмотрении ионизационного равновесия обычно эти эффекты не учитываются, что не позволяет корректно определить плазменные характеристики.

В настоящей работе предлагается использовать эффект смещения ионизационного равновесия в газовой фазе и нелинейное уравнение Пуассона-Больцмана для определения характеристик ионизационного равновесия в неидеальной гетерогенной плазме.

Постановка задачи. Рассмотрим неидеальную дымовую плазму, которая содержит частицы оксидов алюминия и легкоионизируемую примесь атомов цезия в газовой фазе. Концентрация свободных электронов в такой плазме [2] достигает значения 10^{20} м^{-3} при температуре порядка 2500 К, а частицы оксида алюминия могут приобретать большие отрицательные заряды (до 10^4 элементарных зарядов электрона), при которых возникает неидеальное взаимодействие заряженных частиц.

Межфазное взаимодействие в плазме с конденсированной дисперсной фазой приводит к тому, что подсистема конденсированных частиц не может быть описана как независимая термодинамическая система. Поэтому равновесную ионизацию в плазме с конденсированной фазой следует описать единой, зависящей от параметров газовой и конденсированной фаз, константой равновесия.

Воспользуемся выражением для ионизации атомов газовой фазы с учетом смещения ионизационного равновесия вследствие появления избыточного заряда в гетерогенной плазме, предложенная в работе [5]:

$$\frac{n_e n_i}{n_a} = \frac{2g_i}{g_a} \left(\frac{2\pi m_e k_B T}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} \exp \left(-\frac{I - \psi}{k_B T} \right), \quad (1)$$

где I – потенциал ионизации изолированного атома, $\psi = \frac{k_B T}{2e} \ln \frac{n_i}{n_e}$ – параметр неравновесности, g_i , g_a – статистический вес иона и атома, k_B , h – постоянные Больцмана и Планка, m_e – масса электрона, T – равновесная температура, n_e , n_i , n_a – концентрации электронов, ионов и нейтральных атомов соответственно. Отметим, что параметр неравновесности характеризует изменение величины потенциала ионизации изолированного атома и, следовательно, смещение ионизационного равновесия в газовой фазе в результате наличия объемного заряда и возмущения плазмы за счет воздействия заряда частицы.

Определение заряда частицы. Распределение самосогласованного потенциала вблизи заряженной частицы $\phi(r)$ описывается уравнением Пуассона-Больцмана:

$$\nabla^2 \phi(r) = \frac{2e}{\epsilon_0} \sqrt{n_e n_i} \sinh \frac{e\phi(r)}{k_B T}. \quad (2)$$

В предыдущих работах [6-11] решения уравнения Пуассона-Больцмана базировались на предположении $\frac{e\phi}{k_B T} \ll 1$, справедливого для малых зарядов частиц в идеальной плазме. Такое решение, в частности, дает хорошо известный потенциал Дебая-Хюккеля. В рассматриваемой дымовой плазме конденсированные частицы приобретают большие заряды [2] и потому отношение $\frac{e\phi}{k_B T}$ становится много больше единицы и линеаризовать экспоненциальную часть уравнения Пуассона-Больцмана в этом случае не представляется возможным.

Из уравнения (2), можно получить выражение для заряда частицы в виде трансцендентного уравнения относительно зарядового числа Z :

$$Z = \frac{2\sqrt{n_e n_i}}{\varepsilon_0} \int_{r_p}^{r_w} r^2 \sinh \frac{e\phi(r)}{k_B T} dr, \quad (3)$$

где e – заряд электрона, r_p – радиус частицы, r_w – радиус ячейки Вигнера-Зейтца, n_p – концентрация частиц.

Воспользуемся в первом приближении кулоновским распределением потенциала $\phi(r) = \frac{eZ}{r}$, тогда интегральная часть уравнения (2) решается численным методом и имеет вид:

$$\int r^2 \sinh \frac{e\phi(r)}{k_B T} dr = \frac{1}{6} \left[a^3 E_i \left(-\frac{a}{r} \right) + r \exp \left(-\frac{a}{r} \right) (2r^2 - ar + a^2) \right],$$

где E_i – интегральная показательная функция $E_i \left(-\frac{a}{r} \right) = c + \ln \left(\frac{a}{r} \right) - \frac{a}{r}$, c – постоянная Эйлера, $a = \frac{e^2 Z}{k_B T}$.

Численное решение системы уравнений. Для экспериментальных исследований представляет интерес определение концентрации электронов при различных значениях концентрации частиц, атомов примеси и заряда на поверхности частицы. Составим систему уравнений из уравнения сохранения заряда и массы:

$$n_i = n_e - Zn_p, \quad (4)$$

$$n_a = n_A - n_i, \quad (5)$$

уравнения Саха (1) с учетом параметра неидеальности ψ и уравнения (3), определяющего заряд частицы. Здесь n_A – концентрация исходных атомов цезия в газовой фазе. После математических преобразований получим уравнение третьей степени относительно Z :

$$Z^3 + \frac{A^2 - 3n_e^2}{n_p n_e} Z^2 + \frac{3n_e^3 + 2A^2 n_e + 2A^2 n_A}{n_p^2 n_e} Z + \frac{A^2 (n_e + n_A)^2 - n_e^4}{n_p^3 n_e} = 0, \quad (6)$$

где $A = \left(\frac{2\pi m_e k_B T}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} \exp \left(-\frac{I - \psi}{k_B T} \right)$.

Численное решение данной системы уравнений позволяет получить зависимости значений концентрации электронов и зарядов частиц от исходной концентрации атомов цезия и концентрации частиц в сильно неидеальной плазме. Ниже на рис. 1 приведены графики зависимостей концентрации электронов и зарядов частиц от параметров плазмы.

Как следует из рис. 1, зависимости концентрации электронов в дымовой плазме при различных параметрах конденсированной фазы пересекают кривую

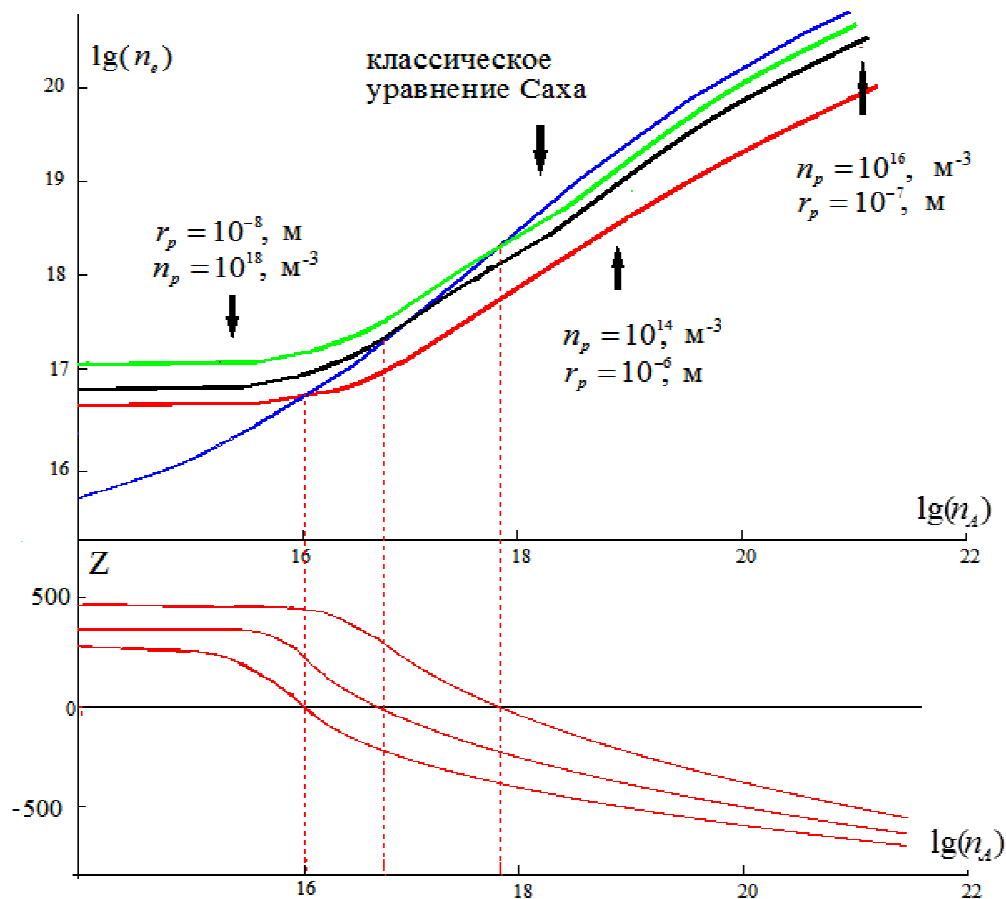


Рис. 1. Графики зависимостей концентрации электронов и зарядов частиц от исходных параметров плазмы

Саха в разных точках, что соответствует равенству концентраций электронов и ионов. Естественно, что в этом случае заряды конденсированных частиц соответствуют равенству нулю. Это можно также видеть, если сопоставить результаты верхнего графика с зависимостями зарядов частиц от концентрации атомов цезия в газовой фазе, представленные на нижнем графике. Видно, что заряды частиц имеют положительные значения, которые соответствуют термоэмиссионному механизму, а затем, пересекают линию нулевого заряда и с увеличением концентрации цезия приобретают отрицательные заряды на поверхности. При этом отрицательные заряды частиц соответствуют некоторому снижению концентрации свободных электронов и кривая дымовой плазмы ложится ниже кривой Саха.

На рис. 2 показана поверхность раздела областей положительных и отрицательных значений зарядов частиц в координатах концентрации частиц и концентрации атомов цезия.

Как видно из рис. 2, с понижением значения n_A область отрицательных зарядов приближается к нулевому значению. Аналогична зависимость границы нулевых значений зарядов частиц от их концентрации. Если электроны образуются в газовой фазе преимущественно за счет ионизации атомов, то отрицательные заряды частиц возникают при более высоких значениях концентрации атомов цезия.

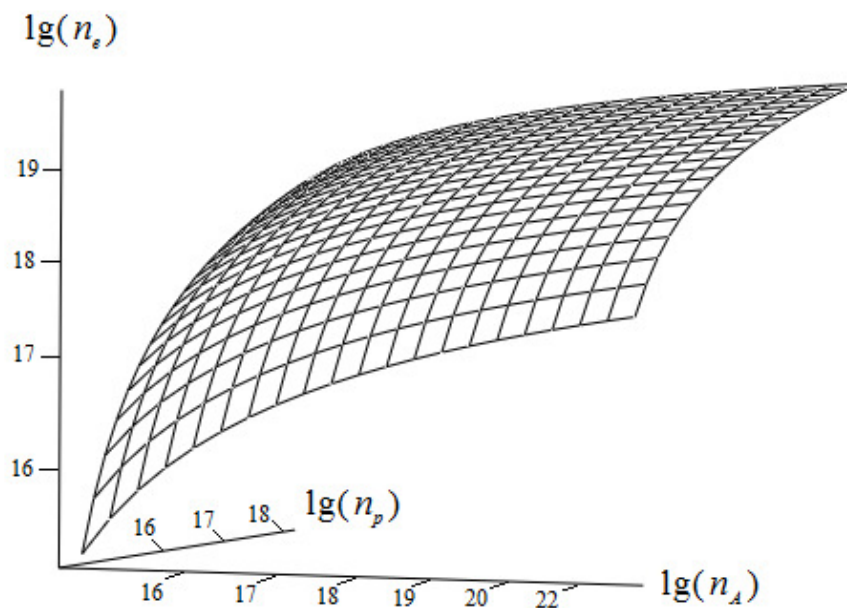


Рис 2. Поверхность раздела области положительных и отрицательных зарядов частиц в пространстве концентрации электронов, атомов цезия и частиц

Выводы. Рассмотрены некоторые решения нелинейных уравнений, описывающие неидеальность процессов, протекающих в дымовой плазме. Показано что, механизмы приобретения заряда поверхностью частицы зависят не только от поверхностных свойств частиц, но и от таких характеристик газовой фазы, как ее зарядовое состояние, степень ионизации и концентрации легкоионизирующейся присадки.

Наряду с тем, следует отметить, что настоящая модель предполагает преимущественное образование свободных электронов за счет ионизации атомов цезия, поэтому больше внимания уделено области отрицательных значений зарядов частиц. Для более детального изучения области положительных зарядов частиц следует более детально описать термоэлектронную эмиссию с поверхности частиц.

Литература:

1. *Dragan G.S.* Dusty and smoky plasmas. Some properties and applications. // Ukr. J. Phys. – 2005. – V. 50., No. 2. – P. 130-134.
2. *Vishnyakov V.I., Dragan G.S.* Ordered spatial structures of dust grains in the thermal plasma. // Phys. Rev. – 2006. – E 73. – No. 2. 026403. - P. 1.-7.
3. *Yakubov I. T., Khrapak A. G.* Thermophysical and electrophysical properties of low temperature plasma with condensed disperse phase // Sov. Tech. Rev. B: Therm. Phys. 2. – 1989. – P. 269–337.
4. *Momot A. I.* Effective charge of a macroparticle in a non-isothermal plasma within the Poisson-Boltzmann model // Contributions to Plasma Physics. – 2018. – Vol.58. – P. 233-238.
5. *Драган Г. С.* Межфазные термодинамические взаимодействия в плазме продуктов сгорания. // Вісник Одеськ. держ. ун-ту. Фіз.-мат. Науки. – 2003. – Т.8. – №.2. – С. 163-185.

6. *Dautov G. et al* Calculation of distribution of potential and electron concentration in Influence of metal macroparticles to the electron density in a dusty plasma the dust-electron thermal plasma with the axial geometry particles // J. Phys.: Conf. Ser. – 2014. – Vol. 567. – P. 012006.
7. *Fayrushin I. et al* Influence of metal macroparticles to the electron density in a dusty plasma // J. Phys.: Conf. Ser.. – 2014. – Vol. 567. – P. 012009.
8. *Dautov G., Dautov I., Fayrushin I. and Kashapov N.* Distribution of electric field near the surface of the aluminum oxide particle in the dustelectron thermal plasma// J. Phys.: Conf. Series–2013–V.479– P.12-14.
9. *Ваулина О. С., Петров О. Ф., Фортков В. Е., Храпак А. Г., Храпак С. А.* Пылевая плазма: эксперимент и теория, Физматлит, Москва (2009).
10. *Филиппов А.В., Загородний А.Г., Момот А.И., Паль А.Ф., Старостин А.Н.* Экранирование движущегося заряда в неравновесной плазме // ЖЭТФ – 2009. – Т.135, №3.– С.567-586.
11. *Zagorodny A.G., Filippov A.V., Pal' A.F., Starostin A.N., Momot A.I.* Effective grain potential in a plasma with external sources of ionization // Problems of Atomic Science and Technology, Series: Plasma Physics (12) – 2006. – №6. – P. 99-103.

Драган Г. С., Колесніков К. В.

Іонізаційна рівновага в сильно неідеальній димовій плазмі

АНОТАЦІЯ

Досліджено іонізаційну рівновагу в гетерогенній сильно неідеальній димовій плазмі при наявності конденсованих частинок і легкоіонізуємої добавки атомів цезію в газовій фазі. Для визначення зарядів частинок використовується нелінійне рівняння Пуассона-Больцмана, а для іонізації атомів газової фази рівняння Саха з урахуванням ефекту зміщення іонізаційної рівноваги. Отримано залежності концентрації електронів і зарядів частинок, а також поверхню розділу областей позитивних і негативних зарядів частинок, від концентрації атомів цезію і концентрації частинок оксиду алюмінію.

Ключові слова: Гетерогенна димова плазма, неідеальні взаємодії, іонізаційна рівновага.

Dragan G.S., Kolesnikov K.V.

Ionization equilibrium in a highly imperfect smoke plasma

SUMMARY

The ionization equilibrium in a heterogeneous strongly nonideal smoky plasmas containing condensed particles and an easily ionized addition of cesium atoms in the gas phase is considered. To determine the charges of particles, the nonlinear Poisson-Boltzmann equation was used, and for the ionization of atoms of the gas phase, the Saha equation taking into account the effect of the displacement of the ionization equilibrium. The dependences of the concentration of electrons and particle charges, as well as the interface between the regions of positive and negative charges of particles, on the concentration of cesium atoms and the concentration of aluminum oxide particles are obtained.

Key words: Heterogeneous smoke plasma, nonideal interactions, ionization equilibrium.

**Dragan G.S.¹, Santonii V.I.², Shingarov G.L.¹, Rimashevsky O.A.¹,
Kolesnikov K.V.¹, Shevchenko O.M.³, Yanko V.V.²**

¹Physics Research Institute Odessa I. I. Mechnikov National University (ONU), Ukraine;

²Laboratory of sensors and recording systems ONU;

³Kiev Small Academy of Sciences for Student Youth;

E-mail: dragan@onu.edu.ua

Scattering of laser radiation from condensed phase of heterogeneous smoky plasma

A technique for research the spatial structures of the condensed phase grains in heterogeneous smoky plasma by determining the laser scattering indicatrix modulated with a frequency of 60 kHz in three spectral intervals was developed. An experimental stand was created to register the laser scattering indicatrix on the wavelengths of 808 nm, 630 nm and 532 nm in the scattering angles range from 0 to 170° with a measurement time of 3 seconds. A program of registration and processing of measurement results on a computer has been developed. Tests of the experimental complex on the flame of metalized fuel compositions were carried out.

Keywords: Heterogeneous plasma, laser scattering, spatial structures of plasma grains.

Introduction. Contemporary contactless research methods of heterogeneous plasma provide the analysis of the laser radiation intensity scattered by a dispersed component at different angles. Data processing of optoelectronic devices response of the measuring complex to a scattered light signal makes it possible to determine the scattering indicatrix (angular distribution of scattered radiation) and to determine such important parameters of the smoky plasma as the grains size distribution function of the condensed phase, as well as their concentration and spatial distribution [1, 2]. It is assumed that the time interval for measuring the parameters of the plasma medium is sufficient for the system to be considered quasi-stationary.

In recent decades, after the publication of the first results on the formation of ordered spatial structures of particles in a smoke plasma [3, 4] and a number of theoretical works [5, 6], interest in such studies has grown significantly, which led to the experimental identification of "plasma crystals" in a gas discharge plasma with monodisperse condensed grains [7, 8]. The researches of dusty plasma are described in sufficient detail in monograph [9] and other publications. Along with this, only individual scientific works [10, 11] are devoted to the physical properties of smoky plasma, and the systemic researches of the mechanisms of charging and interaction of grains were not spent. This is due to the presence of a multifractional dispersed phase, thermodynamic instability and spatial inhomogeneity of plasma parameters. Nevertheless, interest in the properties of smoky plasma is growing due to its use in non-standard technological and power systems. It should also be noted that the effect of displacement of the ionization equilibrium in relation to the quasineutral plasma in smoky plasma is predicted [12], which has not yet received experimental confirma-

tion. All this stimulates the development of methods and devices for the experimental research of heterogeneous smoky plasma.

Objective of the present work is development a technique for research of laser radiation scattering by the condensed grains of heterogeneous smoky plasma for detecting ordered spatial structures and creation of the automated experimental stand.

Statement of the problem. Following the above brief scientific literature review, it can be concluded that the spatial ordered structures of charged condensed grains in a gas-discharge plasma ("plasma crystals") have been researched in sufficient detail [9]. Along with this, only some publications are devoted to the spatial structures of particles in smoky plasma, despite the fact that they were discovered much earlier [3]. This is due, first of all, to the complexity and variety of processes in smoke plasma [4] (multifractionality of condensed grains, impossibility of direct observation of nanograins, etc.). As shown in [10, 13], smoky plasma differs significantly from dusty plasma.

The condensed phase in the smoky plasma is formed directly in the combustion products at a high temperature and therefore can contain three fractions of grains, with the smallest fraction having a size of about ten nanometers, as a result of which the use of optical methods has a number of restrictions. The same applies to grains of the second fraction – about a hundred nanometers. Thus, classical optical methods are applicable only for the third fraction of grains larger than a micron. Along with that, the results of calculations [14] show the possibility of the formation of spatial structures of the micron fraction of grains, and therefore in this working we are focused on the coarse fraction.

Consider the conditions for the appearance and possible registration of an ordered spatial structure of grains of a condensed phase of the "diffraction grating" type in smoky plasma. Let the grains form a volumetric diffraction grating in the space under study, as shown in Fig. 1, where is the scheme of the diffraction of a parallel monochromatic ray of light on a volumetric diffraction grating.

The formation of the diffracted ray obeys the Wulff–Bragg's equation law:

$$2L \cdot \sin\Theta = \lambda, \quad (1)$$

where L is the distance between particles (step of the diffraction grating), Θ is the an-

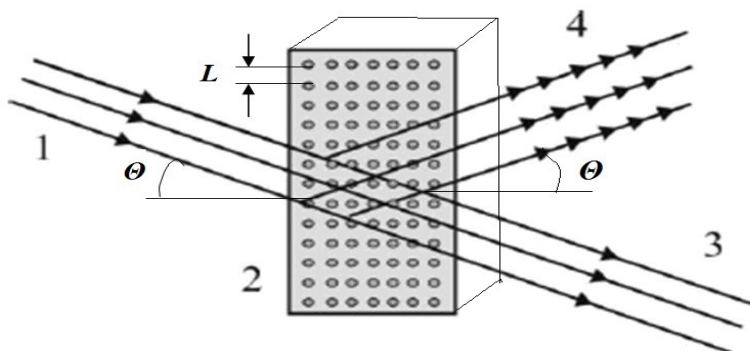


Fig. 1. Diffraction the ray of light on the three-dimensional grating.

1 – Incident ray; 2 – diffraction grating; 3 – transmitted ray; 4 – diffracted ray.

gle of incidence ray, λ is the wavelength of the light ray.

It should be noted that for a three-dimensional grating and monochromatic incident ray (for example, a laser beam) there is only one diffracted ray **4** (see Fig. 1), and it lies in the same plane with the incident **1** and transmitted **3** rays, and its «exit angle» from the grating is equal to the angle of the incident ray Θ [15]. When monochromatic rays with different directions enter the volumetric grating, only that diffracted ray will be observed, the propagation direction of which satisfies the Wulff–Bragg's equation. This property, called "angular selectivity", is largely determined by the relative thickness of the grating, expressed as the ratio of the geometric "thickness" to the grating step h/L . The larger this value, the pointed is the grating selectivity.

In addition, it follows from [15] that the intensity of the diffracted ray I is proportional to the square of the number of those elements of the grating N that are within the volume V of the intersection of the incident laser beam with the diffraction grating, i.e. $I \sim N^2$. In the technique of optical measurements of dispersed systems, such a volume V is called "counting volume". Its value for installations that measure the spatial distribution of light energy I reflected from a collection of grains (or one grain) located at a given time in the "counting volume" is determined by the diameter of the laser beam D and the aperture ϕ of the photodetector. In the first approximation, the "thickness" of the grating is $h \approx D$, and the value of D depends on V . For more reliable recording of the diffracted ray (i.e., increasing D), V should be increased due to the expansion of the aperture ϕ , which will lead to an increase in the number of grains N , participating in the scattering of light radiation.

Let us take into account that the radiation of the condensed phase of the smoky plasma is recorded by seven photodetectors at angles of 10° , 20° , 30° , 40° , 50° , 60° , about 70° of the relative incident ray. It was assumed that if a volumetric diffraction grating of condensed grains appears in the plasma flow, then the recording system of the experimental stand will detect a diffracted light ray by one of seven photodetectors, since they are located in the plane of the incident, transmitted and diffracted rays. Let us calculate what the parameters of the dispersed system should be, namely – the distance between grains (grating constant) L and the numerical concentration grains n for four fractions, which are observed in experiments [4, 16, 2] with dimensions: 10 nm, 100 nm, 1 μm and 30 μm . From formula (1) it follows that at the wavelength of the "red" laser $\lambda_R = 0.63 \mu\text{m}$ and various fixed viewing angles Θ , the grating constant L is determined as follows:

$$L = \lambda / 2 \sin \Theta = 0.63 / 2 \sin \Theta \quad (2)$$

The calculation results for L and n are shown in Table 1.

As can be seen from Table 1, for detect the diffracted ray, the grating constant L should be about a micron (from 1.8 μm to 0.34 μm), and this value depends on the observation angle Θ (the larger it is, the «denser» the grating). The dependence of the grains concentration n from Θ is the more significant, then smaller the grains size. So for a fraction of 10 nm, the difference in n takes place by two orders of magnitude (from $1.7 \cdot 10^{17} \text{ m}^{-3}$ at $\Theta = 10^\circ$ to $2.7 \cdot 10^{19}$ at $\Theta = 70^\circ$). The numerical concentration n of the 30 μm fraction is already practically independent of Θ .

Table 1. Values of the grating constant L and grains concentration n at different scattering angles of the model diffraction grating Θ

Θ , angular degree	10°	20°	30°	40°	50°	60°	70°
L , μm	1.81	0.92	0.63	0.49	0.41	0.36	0.34
n (10 nm), m^{-3}	$1.7 \cdot 10^{17}$	$1.2 \cdot 10^{18}$	$3.8 \cdot 10^{18}$	$8.0 \cdot 10^{18}$	$1.4 \cdot 10^{19}$	$1.9 \cdot 10^{19}$	$2.7 \cdot 10^{19}$
n (100 nm), m^{-3}	$1.4 \cdot 10^{17}$	$9.4 \cdot 10^{17}$	$2.6 \cdot 10^{18}$	$4.9 \cdot 10^{18}$	$7.5 \cdot 10^{18}$	$1.0 \cdot 10^{19}$	$1.2 \cdot 10^{19}$
n (1 μm), m^{-3}	$4.5 \cdot 10^{16}$	$1.4 \cdot 10^{17}$	$2.3 \cdot 10^{17}$	$3.0 \cdot 10^{17}$	$3.6 \cdot 10^{17}$	$4.0 \cdot 10^{17}$	$4.2 \cdot 10^{17}$
n (30 μm), m^{-3}	$3.1 \cdot 10^{13}$	$3.3 \cdot 10^{13}$	$3.4 \cdot 10^{13}$	$3.5 \cdot 10^{13}$	$3.6 \cdot 10^{13}$	$3.6 \cdot 10^{13}$	$3.6 \cdot 10^{13}$

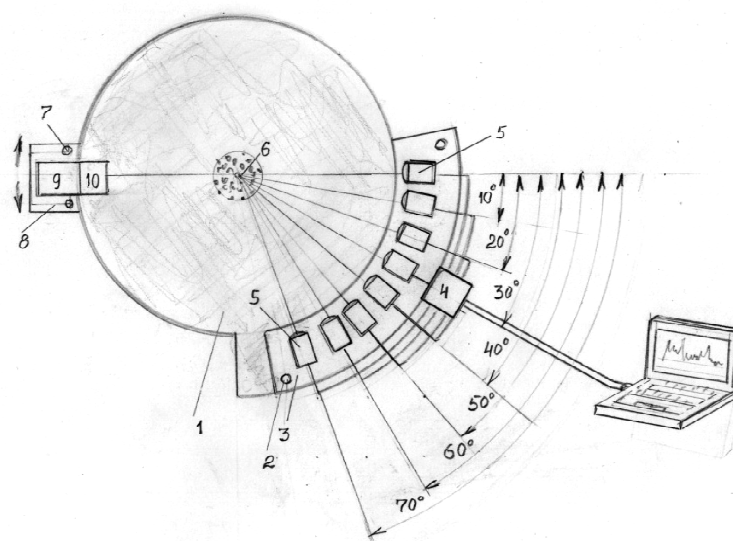


Fig. 2. The experimental stand schematic for measuring the indicatrix of laser radiation scattering by the condensed phase of the smoky plasma:

1 – stand base; 2 – racks for moving and setting the height of the platform 3 with photo detectors 5; 4 – microcontroller unit; 5 – photodetectors (8 pcs.); 6 – fuel sample; 7 – movable arm; 8 – table for lasers; 9 – generator for laser diode pumping; 10 – replaceable laser diode mounting compartment.

From these calculations the conclusion follows, that the detection of the "plasma crystal" in the condensed phase is a unique event, the fixation of which is possible only by contemporary experimental methods.

Description of the experimental stand. When developing an experimental stand at the Physics Research Institute of ONU for the study of the spatial structures of condensed phase grains in the heterogeneous smoky plasma by determining the scattering indicatrix of laser radiation, the presence of intense radiation of the plasma flow was taken into account. To exclude it when registering scattered radiation, the probe laser is modulated at a frequency of 60 kHz; photodetectors operate at the same frequency. The scheme of the experimental stand is shown in Fig. 2.

As follows from Fig.2, scattered radiation is recorded in the angular sector from 0 to 70° every 10° using eight photodetectors (5) and can be adjusted in the range of 0÷170 degrees. The removable compartment (10) contains three laser emitters with

wavelengths $\lambda_{IR} = 808$ nm, $\lambda_R = 630$ nm and $\lambda_G = 532$ nm. The stand consists of a fixed base 1, on which a table 3 with photodetectors is installed with the help of racks 2. On the surface of the table there are eight lenses of photodetectors 5, which are attached to the table with one clamping screw on the racks 2, which makes it easy to direct the optical axis of each of the lenses towards the center of rotation 6 of the fixed base of the experimental stand.

On the movable arm 7, which can rotate in a circular arc around the center 6 of the fixed base, a table of laser emitters (8) is installed with the help of two racks at the required height on which a generator for the formation of a pulsed pumping current of laser diodes (9) and a removable compartment for attaching these laser diodes (10). The movable arm 7 can be fixed in any required angular position, which allows you to change the orientation of the laser beam relative to the photodetectors, thereby investigating the scattering indicatrix in any angular coordinates with the «angular width of the zone» 70° .

The optoelectronic circuit of the setup includes a control microcontroller 4 connected by a cable to both a generator for generating a pulsed pump current (with a frequency 60 kHz) of laser diodes (9) and to an external computer. This computer is loaded with a software package that provides measurement data from the microcontroller via the USB interface, as well as their storage in the program format for graphical presentation of the processed experimental results.

When the stand is fully ready for the experiment, the "Ready-Standby" mode is introduced until the flame of the torch for research appears in the working zone. The moment of appearance of a light flash is registered by a flame sensor, from which an automatic procedure for recording and measuring the parameters of laser beam that has passed through the flame and/or is scattered from the grains of the plasma formation is started. During the first 0.5 second, the software automatically adjusts the dynamic range of the measurement level of the input optical signal in each measuring channel. The end-to-end sensitivity of each of the receiving channels is set, at which the average value of the received signal is equal to half of the entire measurement range. Then, within the next 2.5 seconds, the current values of the transmitted and/or scattered signals are recorded in each of the eight measuring channels with a frequency of 1000 measurements per second (with a dynamic range of 2^{20}), that is, a total of 2500 measurements in each channel.

At the end of the experiment, data is transferred from the stand microcontroller memory through the serial port to the computer. After data transfer, the controller memory is cleared, each of the eight measuring channels is set to zero, and the experimental stand again switches to the "Ready-Standby" mode until the next signal appears.

The saved experiment data in a specific computer file can be viewed and analyzed on a graphic monitor of the special LTspiceXVII program. The working window of the computer with the data processed by this program and displayed in graphical form is shown in the Fig. 3. It shows signals recorded for 2.5 seconds by all channels of the stand when a test glycerin fog is injected into the working area. Curve No.1 in the fig. 3 corresponds to the signal of the main beam of laser radiation with a wavelength of $\lambda_{IR} = 808$ nm on the photodetector No.1. Graphical recording of radia-

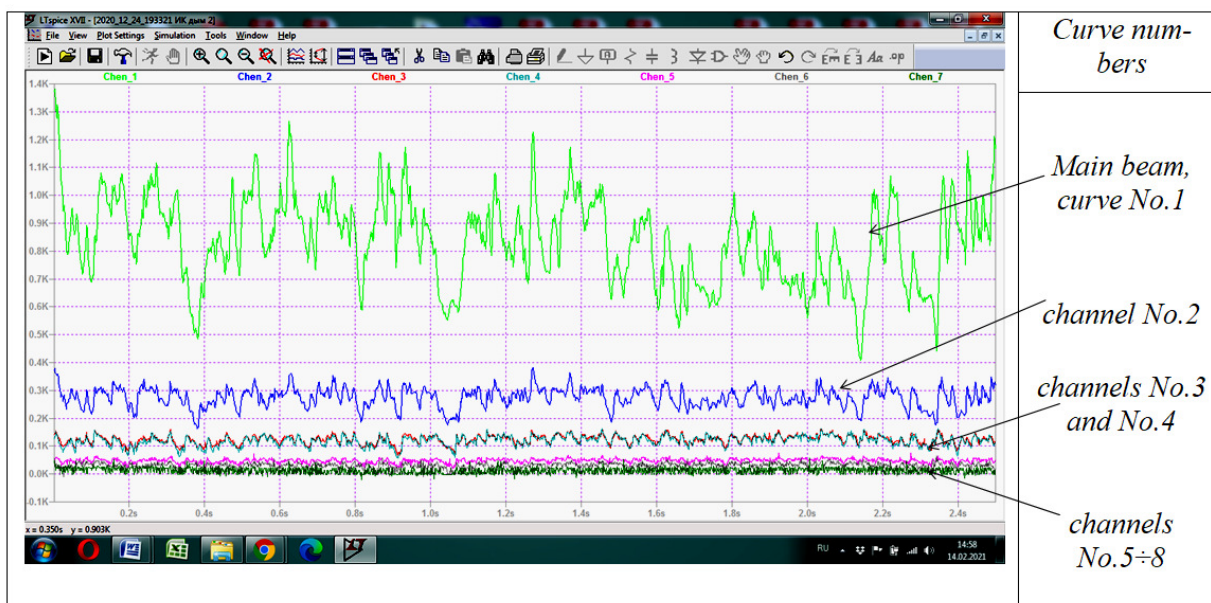


Fig. 3. Passage of the «infrared» laser beam ($\lambda_{IR} = 808$ nm) through the test glycerin fog (curve No. 1 – green). Scattered radiation from glycerin particles on different channels (from No.2 to No.8) is presented by multi-colored curves No. 2÷4.

tion from glycerin particles on different channels (from No.2 to No.8) are designated 2, 3.... 8. On the computer screen, they are represented by colored curves, and in the upper part of the window there are colored inscriptions of the numbers of the photodetectors. You can programmatically select the desired curve or part of eight curves and display them on the monitor.

Experimental research. A prototype of the special pyrotechnic composition in the form of the cylinder 10^{-1} m high was placed in the center of the experimental stand (see position 6 in Fig. 2), above which, at the height of $22.5 \cdot 10^{-2}$ m, the platform (3) with recording photodetectors was fixed. (five). The combustion process was recorded on a video camera, the spectral range of "image capture" which extended into the infrared region. При появленіи пламени фотодатчиком запускався електронний блок установки, переведений заздалегідь до експеримента в ждуший режим. When a flame appeared, the photosensor triggered the electronic unit of the setup, which had been put into standby mode before the experiment. The first 0.5 seconds of burning were used to adjust the electronic unit to the signal levels from all photodetectors, and during the rest of the experiment (about 2.5 seconds), data was accumulated in the stand controller. Then, after the end of the combustion process, the data from the controller were downloaded via the USB port for 3 seconds to the working computer of the stand. In Fig. 4 shows



Fig. 4. General view of the flame

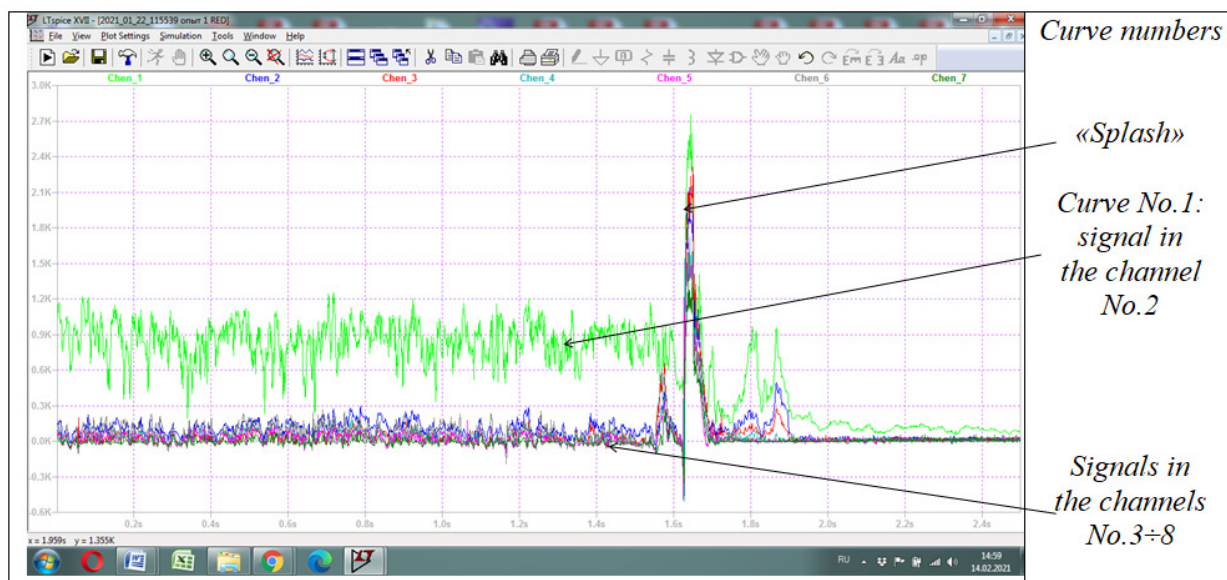


Fig. 5. Curves of scattered laser radiation with a wavelength of $\lambda_R = 630$ nm when passing through the flame

a general view flame from the pyrotechnic composition.

Computer processing of the information showed that in ≈ 2.1 seconds after the beginning of the combustion process, a significant «splash» of the intensity of radiation scattered from the particles of smoky plasma, recorded by the photodetectors of all seven channels, is visible (see Fig. 5).

In this case, the first channel, which records the attenuation of the main laser beam as it passes through the flame, did not detect the burst (this curve is not shown in Fig. 5).

Curve No.1 (green), corresponding to a signal recorded at an angle of 10° relative to the main beam, has the highest amplitudes of laser radiation scattered by smoky plasma grains with a wavelength of $\lambda_R = 630$ nm.

From Fig. 5 can be seen that the averaged signal amplitude before the «splash» (up to the moment of time ≈ 1.6 s. From the beginning of the combustion process + 0.5 s) was about $1.2 \div 1.3$ conventional units (determined by the process of electronic «splitting» signal). The amplitude of the «splash» of the signal was about 2.7 conventional units, which is almost 2 times more than the average value. «Splashes» of the same order were observed at other observation angles (by other photodetectors), but with a lower intensity. As noted above, the first photodetector on the "main" axis of the laser beam did not register any splashes of signal intensity.

One of the explanations for this effect can be the scattering of the laser beam on a volumetric diffraction grating consisting of grains of a condensed phase, such as a "dusty crystal", which emerged situationally in the plasma flow.

It should be noted that in experiments with a "red" laser ($\lambda_R = 630$ nm), a «splash» in the scattered radiation curves was observed only once. When using an infrared laser ($\lambda_{IR} = 808$ nm), the «splash» was not recorded. Most likely, this is due to the uniqueness of the event of the formation of «dust crystals», which emphasizes the need for comprehensive researches of the properties of the smoky plasma formed in the combustion products of pyrotechnic compositions.

References:

1. *Arhipov V.A., Bondarchuk S.S.* Optical methods for diagnostics of heterogeneous plasma of combustion products – Tomsk: Tomsk State University, 2010. – 265p.
2. *Vlasov V.A., Mishkin V.F., Tihomirov I.A.* Determination of the dispersion of the heterogeneous plasma condensed phase // Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. – 2003. – V. 306. – № 6. – С. 42-46.
3. *Dragan G. S. et all.* Experimental study of the condensed disperse phase of combustion products of solid fuel // Proc. of the scient. and techn. meet., Alma-Ata, 25-31 October, 1982, (IVTAN). – Moscow, USSR. – 1984. – P.191-192.
4. *Vishnyakov V. I., Dragan G. S.* Ordering spatial structures of dust grains in the thermal plasma // Phys. Rev. – 2006. – V. 2. – P. 1–7.
5. *Pollock E. L., Hansen J. P.* Statistical Mechanics of Dense Ionized Matter II. Equilibrium Properties and Melting Transition of the Crystallized One-Component Plasma // Phys. Rev. – 1973. – V. 8, no. 6, P. 3110-3122.
7. *Ikezi H.* Coulomb solid of small particles in plasmas. // Phys. Fluids. – 1986. – V. 29, no. 6, P. 1764-1766.
8. *Chu J. H., Lin I.* Direct observation of Coulomb crystals and liquids in strongly coupled rf dusty plasmas // Phys. Rev. Lett. – 1994. – V. 72, no. 25, P. 4009-4012.
9. *Thomas H. , Morfill G. E., Demmel V., Goree J., Feuerbacher B., Möhlmann D.* Plasma Crystal: Coulomb Crystallization in a Dusty Plasma // Phys. Rev. Lett. – 1994. – V. 73. – P. 652.
10. *Fortov V. E., Morfill G. E.* Complex and Dusty Plasmas: From Laboratory to Space. – Boca Raton: CRC Press, 2010. – 312c.
11. *Dragan G. S.* Electroacoustic oscillations of aluminum oxide particles in the thermal plasma // *JETP*. – 2004. – V.98. – No. 3. – P. 503-507,
12. *Vishnyakov V. I., Dragan G. S.* Electrostatic interaction of charged planes in the thermal collision plasma. Detailed investigation and comparison with experiment // Phys. Rev. – 2005. – E 71. – No. 1. – P. 1-9.
13. *Dragan G.S.* Dusty and smoky plasmas. Some properties and applications // Ukr. J. Phys. – 2005. – V. 50. – No. 2. – P. 130-134.
14. *Vishnyakov V. I., Dragan G. S. Florko A. V.* The formation of negatively charged particles in thermoemission plasmas // *JETP*. – 2008. – V. 106. N.1. – P. 182-186.
15. *Vishnyakov V.I., Dragan G.S.* Coupling parameter for the low-temperature plasma with condensed phase // Condensed Matter Phys. – 2007. –V.10. – No 2. – P.201-208.
16. *Ryabuho V.P., Perepelicina O.A.* Diffraction of light by volumetric diffraction gratings. – Saratov: N.G.Chernishevskiy Saratov University, 2014. – 19 p.
17. *Dragan G.S.* Thermodynamics and electrodynamics of interphase interactions in the plasma of combustion products of metallized compositions, solid and gaseous fuels. Dissertation for the academic title: Doctor of the Physical and Mathematical Sciences. Odessa. – 2004. – 341p.

**Драган Г.С., Сантоний В.И., Шингарёв Г.Л., Римашевский А.А.,
Колесников К.В., Шевченко О.Н., Янко В.В.**

Рассеяние лазерного излучения конденсированной фазой гетерогенной дымовой плазмы

АННОТАЦИЯ

Проведен обзор проблемы регистрации упорядоченной структуры с дисперсной фазы в плазменных образованиях, где показано, что в экспериментах с газоразрядной плазмой, содержащей монодисперсные конденсированные частицы, были обнаружены «плазменные кристаллы». Разработана методика исследования пространственных структур частиц конденсированной фазы в гетерогенной дымовой плазме путём определения индикатрисы рассеяния лазерного излучения, модулированного с частотой 60 кГц в трёх спектральных интервалах. Создана экспериментальная установка для регистрации индикатрисы рассеяния лазерного излучения на длинах волн 808 нм, 630 нм и 532 нм в интервале углов рассеяния от 0 до 170°. Разработана программа регистрации и обработки результатов измерений на компьютере. Проведены испытания экспериментального комплекса на факеле пиротехнических композиций. Обнаружен максимум рассеянного лазерного излучения, который может свидетельствовать о ситуативном появлении «плазменного кристалла» в дымовой плазме. Обнаружено пиковое увеличение интенсивности рассеянного излучения. Сделаны выводы о необходимости комплексных исследований свойств дымовой плазмы, образованной в продуктах сгорания пиротехнических составов.

Ключевые слова: Гетерогенная плазма, рассеяние лазерного излучения, пространственные структуры частиц в плазме.

**Драган Г.С., Сантоній В.І., Шингарьов Г.Л., Рімашевський О.А.,
Колесніков К.В., Шевченко О.М., Янко В.В.**

Розсіювання лазерного випромінювання конденсованої фазою гетерогенної димової плазми

АННОТАЦІЯ

Проведено огляд проблеми реєстрації впорядкованої структури з дисперсної фази в плазмових утвореннях, де показано, що в експериментах з газорозрядною плазмою, що містить монодисперсні конденсовані частки, були виявлені «плазмові кристали». Однак в димовій (і пиловій) плазмі фіксувався тільки одиничний факт, що спостерігається в відібраній на скляну підкладку продуктів горіння піротехнічних композицій. Розроблено методику дослідження просторових структур частинок конденсованої фази в гетерогенній димовій плазмі шляхом визначення індикатрисы розсіювання лазерного випромінювання, модульованого з частотою 60 кГц в трьох спектральних інтервалах. Створена експериментальна установка для реєстрації індикатрисы розсіювання лазерного випромінювання на довжинах хвиль 808 нм, 630 нм і 532 нм в інтервалі кутів розсіяння від 0 до 170° з тривалістю вимірювань 3 сек. Розроблено програму реєстрації та обробки результатів вимірювань на комп'ютері. Проведено випробування експериментального комплексу на факелі металізованих паливних композицій. Виявлено пікове збільшення інтенсивності розсіяного випромінювання. Зроблено висновки про необхідність комплексних досліджень властивостей димової плазми, утвореної в продуктах згорання піротехнічних складів.

Ключові слова: Гетерогенна плазма, розсіювання лазерного випромінювання, просторові структури частинок в плазмі.

ФІЗИКА АЕРОЗОЛІВ

UDC 541.128.2/3.06.681.521.52

*Bekshaev A. Y., Kontush S. M., **Popov A. Y.**, Rybak S.S.*

Physics Research Institute, Odessa I.I. Mechnikov National University

E-mail: bekshaev@onu.edu.ua

Study of the Disperse Composition of Suspensions and Sputtered Substances by means of Small-Angle Light Scattering

Spatial distribution of the light scattered by a disperse system of particles depends on their sizes, shapes, positions, etc., which can be used for experimental determination of the parameters mentioned. For stochastic systems with the particles' sizes exceeding the radiation wavelength, most of the scattered radiation concentrates near the incident beam axis. In this small-angle approximation, the scattering pattern is especially simple and regular, which enables to develop efficient procedures for the disperse system investigation. We describe the algorithm for determination of the mean particle radius in the system with lognormal distribution of the particle sizes and negligible multiple scattering. The algorithm's performance is demonstrated on the practical example of the "fog" generated by a gasoline injector. The ways are discussed for further algorithm generalization and its extension to a non-parametric analysis of disperse systems with a priori unknown form of the particle sizes' distribution.

Keywords: *disperse system, light scattering, particle size, distribution function, experimental measurement*

Introduction. Optical methods for studying the structure of various substances and physical and chemical processes occurring in them have been used for many years and have repeatedly proved their effectiveness. Due to the intensive development of optical and laser technologies, numerous new possibilities and applications have emerged in this direction. Optical methods for studying disperse systems based on the analysis of the characteristics of electromagnetic radiation scattered by a system of small particles differing in size, shape, and physical properties appear to be especially promising and sometimes irreplaceable [1].

A general scheme of optical investigation of disperse systems is as follows [2] (see Fig. 1). A light beam with known characteristics (most often it is a plane wave or a Gaussian laser beam) is incident on the system. Let the incident light intensity equal to I_0 and is the same for all particles composing the system (this is a good approximation if the incident beam radius exceeds the system total size). Part of the incident light passes through the system without interacting with particles and forms a beam of the same spatial structure as the initial one, but somewhat weakened in intensity I_1 ; the ratio I_1/I_0 characterizes the system's extinction. Another part of the incident light is absorbed in the system; it characterizes the energy loss in the system. But the most important is that part of the light that interacts with the system and, afterwards, di-

verges in various directions. This is scattered light, characteristics of which depend on the properties of the scattering system: the size and dimensions of the particles, their physical and chemical nature, shape, etc. Therefore, by studying the characteristics of the scattered light, one can also learn the properties of the scattering system [2].

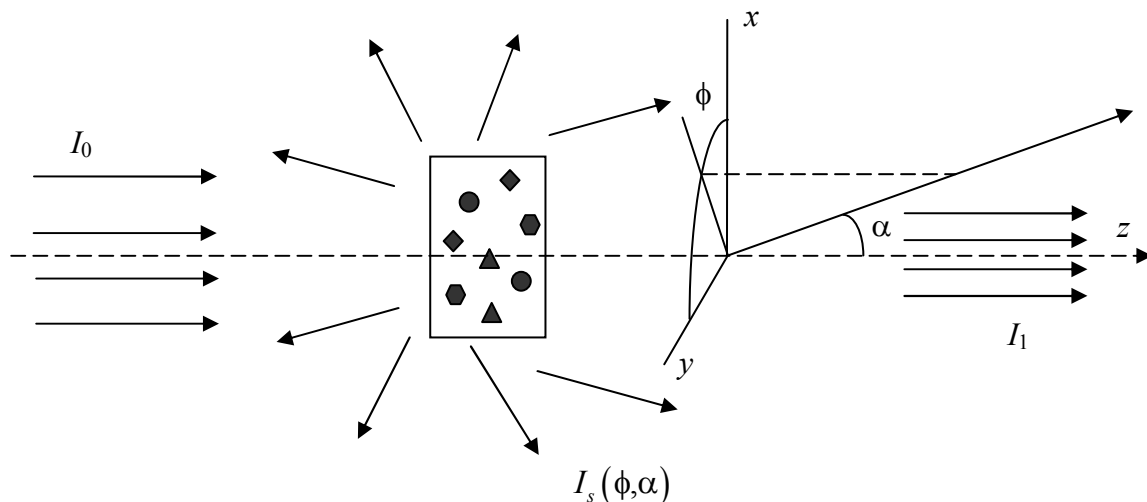


Fig. 1. General illustration of the light scattering by a disperse system

Formulation of the problem. The most important characteristic of the scattered light is the scattering indicatrix – a function that describes the distribution of scattered radiation over the angles of a spherical coordinate system ϕ and α (Fig. 1). Let the scattering indicatrix for a single particle be $u(\phi, \alpha, b_1, b_2, \dots, b_n)$, where $b_1, b_2, \dots, b_n$ are parameters that characterize, in particular, the size, shape, and optical properties of the particle. With assumption of a low particle density, which allows one to neglect the effects of multiple scattering, and supposing a random arrangement of particles in the system, we can assume that the scattering from a set of particles is determined by the sum of contributions from each particle separately [2, 3]. If the particles are not the same, then the system can be characterized by the distribution function $f(b_1, b_2, \dots, b_n)$ of the particles with respect to the parameters $b_1, b_2, \dots, b_n$, satisfying the normalization condition

$$\int f(b_1, b_2, \dots, b_n) db_1 db_2 \dots db_n = 1. \quad (1)$$

In this case, the intensity of light scattered by the system of particles in the direction specified by angles ϕ, α is determined by the equation

$$I_s(\phi, \alpha) = N \int u(\phi, \alpha, b_1, b_2, \dots, b_n) f(b_1, b_2, \dots, b_n) db_1 db_2 \dots db_n. \quad (2)$$

where N is the total number of particles participating in the scattering.

Equation (2) is the basic equation of the problem under consideration. On the one hand, it allows, knowing the form of the function $u(\phi, \alpha, b_1, b_2, \dots, b_n)$, which is determined theoretically depending on the nature and shape of particles, and the distribution function $f(b_1, b_2, \dots, b_n)$, to calculate the angular distribution $I_s(\phi, \alpha)$ of

the radiation scattered by the system, i.e. to solve the direct scattering problem. On the other hand, it shows that, having measured $I_s(\phi, \alpha)$ experimentally, one can find the function $f(b_1, b_2, \dots, b_n)$ and, thus, determine the important characteristics of the system and its constituent particles. This operation will solve the inverse scattering problem.

As can be seen from (2), the solution of the inverse problem requires the solution of an integral equation. Therefore, this problem is generally more complex and its solution is not always possible. In this case, various simplifying assumptions arising from a specific experimental situation can be of great help.

Let us consider the important case when the set of the particles' parameters $\{b_1, b_2, \dots, b_n\}$ consists of a single parameter – the particle radius $b_1 \equiv a$. Then, if the condition $a \gg \lambda$ is satisfied, where λ is the radiation wavelength, the function $I_s(\phi, \alpha)$ does not depend on the azimuthal angle ϕ and differs significantly from zero only at small ϕ : the situation of small-angle scattering is realized [4–8]. In this case, scattering by a single particle satisfies the conditions of Fraunhofer diffraction and is described by the function [4]

$$u(\alpha, a) = \left[2\pi a \frac{J_1(k\alpha a)}{k\alpha} \right]^2, \quad (3)$$

where $k = 2\pi/\lambda$ is the radiation wave number, J_1 is the notation of the Bessel function [9]. This function is maximal at $\alpha = 0$ and has an infinite number of zeros whose positions are determined by the particle size. Practically important are the zeros situated closest to the axis z ($\alpha = 0$), the first of which equals to $\alpha = 3.8/(ka)$.

If all particles of the system have the same size, then the distribution of the scattered radiation over the angle α $I_s(\alpha)$ is just proportional to expression (3). However, it is much more common for the particles to be of different sizes; in aerosol systems, the particle size distribution is usually described by the lognormal distribution function [2–4]

$$f(a) = \frac{1}{a\sigma\sqrt{2\pi}} \exp \left[-\frac{1}{2} \left(\frac{\ln a - \mu}{\sigma} \right)^2 \right]. \quad (4)$$

Here, the distribution parameters are present: σ characterizes the dispersion of particles in size, so that at $\sigma = 0$ the distribution is monodisperse, and μ determines the average particle size a_c in accordance with the equality $a_c = \exp(\mu + \sigma^2/2)$. From equation (2), with allowance for (3) and (4), one obtains

$$I_s(\alpha) = \frac{(2\pi)^{3/2}}{\sigma(k\alpha)^2} \int_0^\infty a \exp \left[-\frac{1}{2} \left(\frac{\ln a - \mu}{\sigma} \right)^2 \right] J_1^2(k\alpha a) da. \quad (5)$$

Numerical algorithm and solution. The algorithm for determining the dispersion parameters (in the simplest case, the average size a_c) is based on comparing the experimentally measured integral scattering pattern with the theoretically calculated one (see Fig. 2). In the experimental modeling of the small-angle scattering situation

we used the gasoline injector producing a nearly monodisperse “fog” of spherical particles. In general features, the experimental procedure reproduces the scheme of Fig. 1: a transparent cell containing the suspension was illuminated by the collimated beam of a semiconductor laser ($\lambda = 0.67 \mu\text{m}$), the near-axis scattered radiation is collected by a focusing lens (not shown in Fig. 1), and the focal-plane pattern was registered by a CCD web-camera (Fig. 3a). The non-scattered part of the incident beam with the intensity I_1 (see Fig. 1) was stopped by an opaque screen whose shadow is seen in the center of Fig. 3a.

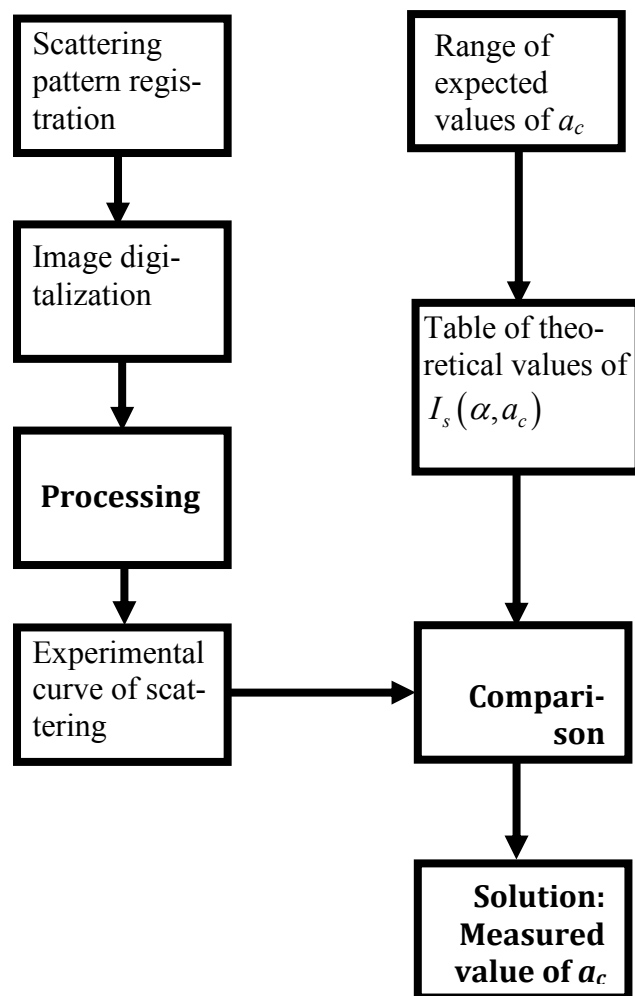


Fig. 2. Scheme of the algorithm for measurement of the disperse system characteristics

The dependence of the scattered power on the scattering angle α is proportional to the illumination brightness dependence on the polar radius, which is calculated by averaging the observed intensity inside the rings of a given radius (shown by thin black circular contours in Fig. 3a). The resulting experimental curve (red in Fig. 3c) is compared with a set of pre-calculated theoretical curves determined by equation (5) for different values of the average particle radius; the variance parameter was set as $\sigma = 0.01$. The value of a_c at which the best approximation is observed (estimated by the least square method) is taken as the real value of the average radius of particles in the

studied system (in the example of Fig. 3, $a_c \approx 1.5 \mu\text{m}$). Estimation of additional distribution parameters (variance, etc.) can be performed according to the same scheme.

Discussion and conclusion. The rather good agreement between the experimental and theoretical curves in Fig. 3c testifies for the validity of the approximations presumed, in particular, of the log-normal particle-size distribution (4). In many practical cases it is impossible to tell in advance that the particle size distribution function has a certain form. Then, a nonparametric determination of the distribution function is also possible, i.e. direct finding of a discrete set of the function $f(a)$ values. For example, we again restrict ourselves to the case of only one parameter – the particle radius a . In this situation, the integral equation (2) can be written in the form

$$I_s(\alpha) = \int u(\alpha, a) f(a) da. \quad (6)$$

and, after transformation to the numerical form, reduces to the system of linear equations

$$\mathbf{I} = \mathbf{A}\mathbf{f}, \quad (7)$$

where

$$\mathbf{I} = \begin{pmatrix} I(\alpha_1) \\ I(\alpha_2) \\ \vdots \\ I(\alpha_n) \end{pmatrix}$$

is a vector of the measured values of the intensity scattered in directions specified by the polar angles $\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_n$, and

$$\mathbf{f} = \begin{pmatrix} f(a_1) \\ f(a_2) \\ \vdots \\ f(a_m) \end{pmatrix}$$

is the sought vector of the distribution function values. The matrix $\mathbf{A}$ is composed by the theoretically calculated values of the scattering indicatrix $u(\alpha_i, a_i)$ (e.g., those described by (3) in the small-angle scattering situations) for equidistant values of $a_1, a_2, \dots, a_m$:

$$\mathbf{A} = \Delta a \begin{pmatrix} u(\alpha_1, a_1) & u(\alpha_1, a_2) & \dots & u(\alpha_1, a_m) \\ u(\alpha_2, a_1) & u(\alpha_2, a_2) & \dots & u(\alpha_2, a_m) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ u(\alpha_n, a_1) & u(\alpha_n, a_2) & \dots & u(\alpha_n, a_m) \end{pmatrix}$$

and $\Delta a = a_{i+1} - a_i$ is the size of the intervals into which the integration domain of (6) is divided. Solution of the system (7) is possible if $n \geq m$; when $n = m$ this is a simple system of linear equations, but if $n > m$ the system of equations (5) determines the vector $\mathbf{f}$ statistically by the least-square method:

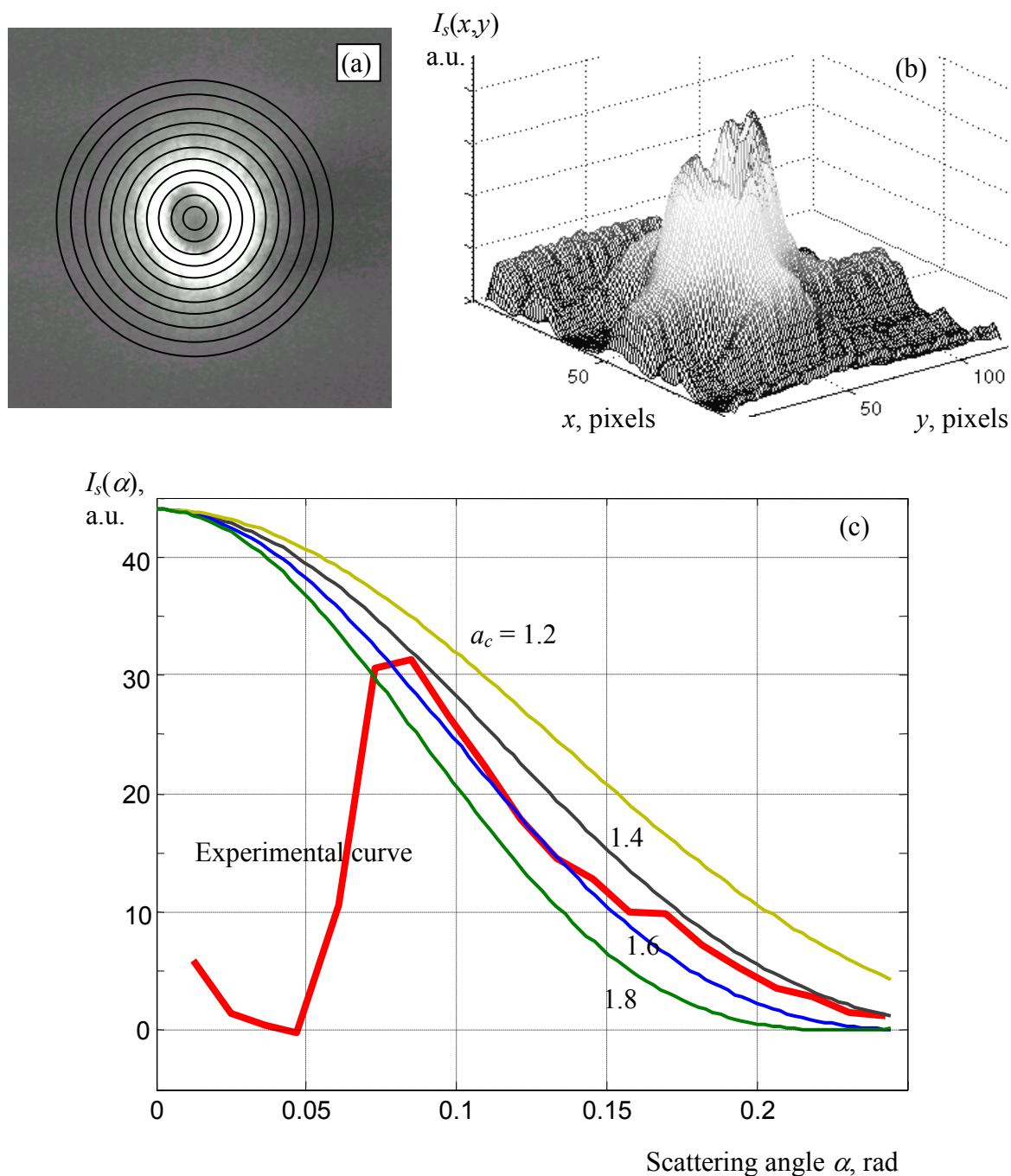


Fig. 3. (a) Scattering pattern registered by the camera (the central dark spot is formed by the opaque “stopper” of the probing beam I_1); (b) 3D intensity plot of the digitalized image (a); (c) Experimental angular intensity distribution (red) and illustration of the adjusting procedure (colored lines are calculated for different values of the parameter a_c indicated near each curve).

$$\mathbf{f} = (\tilde{\mathbf{A}}\mathbf{A})^{-1} \tilde{\mathbf{A}}\mathbf{L}.$$

Thus, the solution of the inverse scattering problem is achieved. The greater the difference $n - m$, the more probable is the stability and regularity of the solution. To increase the stability, additional regularization procedures can be employed based on a comparative reliability assessment for various elements of the experimental data vector $\mathbf{I}$ [10].

References:

1. Aerosol measurement: principles, techniques, and applications / *Paul A. Baron, Klaus Willeke*, Eds. – N.Y.: Wiley, 2001. – 1131 p.
2. *Bohren C. F., Huffman D. R.* Absorption and scattering of light by small particles. N.Y.: Wiley, 1983. – 660 p.
3. *Ishimaru A.* Electromagnetic Wave Propagation, Radiation, and Scattering: From Fundamentals to Applications, 2nd Edition. N.Y.: Wiley-IEEE Press, 2017. – 862 p.
4. *Van de Hulst H. C.* Light Scattering by Small Particles. N.Y.: John Wiley & Sons Inc, 1957.
5. *Samuels R. J.* Small-Angle Light Scattering from Optically Anisotropic Spheres and Disks. Theory and Experimental Verification // *Journal of Polymer Science: Part A-2*. – 1971. – V. 9. – P. 2165–2246.
6. *Renard J. B. et al.* Small-angle light scattering by airborne particulates: Environnement SA continuous particulate monitor // *Measurement Science and Technology*. – 2010. – V. 21, № 8. – P. 085901.
7. *Shifrin K. S., Zolotov I. G.* Determination of the aerosol particle-size distribution from simultaneous data on spectral attenuation and the small-angle phase function // *Appl. Opt.* – 1997. – V. 36, № 24. – P. 6047-6056.
8. *Zhang J. B. et al.* Shape classification of single aerosol particle using near-forward optical scattering patterns calculation // *Acta Physica Sinica*. – 2015. – V. 64, № 5. – 054202.
9. *Korn G.A., Korn T.M.* Mathematical handbook for scientists and engineers. – N.Y.: Dover Publications, 2000. – 1130 p.
10. *Van Trees H.L., Bell K.L., Zhi Tian.* Detection, Estimation and Modulation Theory, Parts I, II. – N.Y.: Wiley, 2013. – 1176 p.

Бекшаєв О.Я., Контуш С.М., Попов А.Ю., Рибак С.С.

Дослідження дисперсного складу суспензій та розпорошених речовин методом малокутового розсіювання світла

АНОТАЦІЯ

Просторовий розподіл світла, розсіяного дисперсною системою частинок, залежить від їх розмірів, форми, розташування тощо, що може бути використано для експериментального визначення вказаних параметрів. Для стохастичних систем з розмірами частинок, що перевищують довжину хвилі випромінювання, більша частина розсіяного світла концентрується поблизу осі зонduючого пучка. У цьому малокутовому наближенні картина розсіювання є особливо простою та регулярною, що дозволяє розробити ефективні процедури для дослідження параметрів дисперсної системи. Описано алгоритм визначення середнього радіуса частинок у системі з логнормальним розподілом частинок за розмірами в умовах нехтовно малого багатократного розсіювання. Ефективність алгоритму продемонстрована на практичному прикладі "туману", який утворюється форсуною для розпилювання рідкого палива. Обговорюються шляхи подальшого вдосконалення алгоритму та його поширення на непараметричний аналіз дисперсних систем з апіорно невідомою формою розподілу частинок за розмірами.

Ключові слова: дисперсна система, розсіювання світла, розмір частинок, функція розподілу, експериментальне визначення.

УДК: 621.791; 533.9

Эннан А.А.-А., Вишняков В.И., Киро С.А., Опря М.В.

*Физико-химический институт защиты окружающей среды и человека,
г. Одесса, E-mail: serkiro1955@gmail.com*

Фракционирование твердой составляющей сварочного аэрозоля

Представлена конструкция и дано описание принципа работы малогабаритной фильтровентиляционной установки с электромеханическим фильтром, которая обеспечивает ~99.5% эффективность улавливания и фракционирование полидисперсного аэрозоля на 4 фракции по электрической подвижности частиц. При рекомендованных режимах сварки углеродистой стали проволокой Св08Г2С в СО₂ получены образцы фракций твердой составляющей сварочного аэрозоля и определены их удельная поверхность, элементный и фазовый состав, соотношение фаз и размеры кристаллитов.

Ключевые слова: сварочный аэрозоль, электромеханический фильтр, фракционирование, физико-химические свойства.

Введение. Известные в Украине малогабаритные фильтровентиляционные установки, принцип действия которых основан на механической фильтрации или электростатическом осаждении, не обеспечивают фракционирование аэродисперсных частиц в процессе улавливания [1], а методы инерционной сепарации эффективны лишь для крупнодисперсных частиц ($d > 5 \div 10$ мкм). Поэтому, решение проблемы утилизации отходов сварочного производства сдерживается отсутствием экономных и эффективных технологий выделения из твердой составляющей сварочного аэрозоля (ТССА) целевых фракций с заданными физико-химическими свойствами, которые могут быть использованы в качестве сырья для переработки в один или несколько видов товарной продукции (катализаторы процессов синтеза высокомолекулярных соединений, окисления монооксида углерода и низкотемпературного разложения озона; хемосорбенты кислых газов и паров; гидрофобные сорбенты для очистки водной акватории от нефтяных загрязнений; наполнители полимерных композиционных материалов и др. [2-4]).

Как показали результаты исследований [5-7], фракционирование ТССА ($d \sim 0.05 \div 5$ мкм) в процессе улавливания можно обеспечить только в процессе электромеханической фильтрации, когда различающиеся по величине электрической подвижности и, следовательно, по физико-химическим свойствам частицы, проходит через отверстия или улавливаются на последовательно расположенных проточных перфорированных и сетчатых осадительных электродах. Малогабаритные фильтровентиляционные установки, действующие на этом принципе (далее «электромеханические фильтрационные установки» - ЭФУ), можно применять при скоростях фильтрации $0.05 \div 0.2$ м/с, при этом существенно уменьшить их габариты и стоимость процесса газоочистки за счет многократной регенерации перфорированных и сетчатых электродов.

В статье представлена конструкция разработанного опытного образца ЭФУ, предназначенного для улавливания и фракционирования полидисперсного аэрозоля, а также результаты измерений удельной поверхности, элементного и фазового состава полученных фракций ТССА.

Устройство и принцип работы ЭФУ. На рис.1 показана принципиальная схема опытного образца ЭФУ.

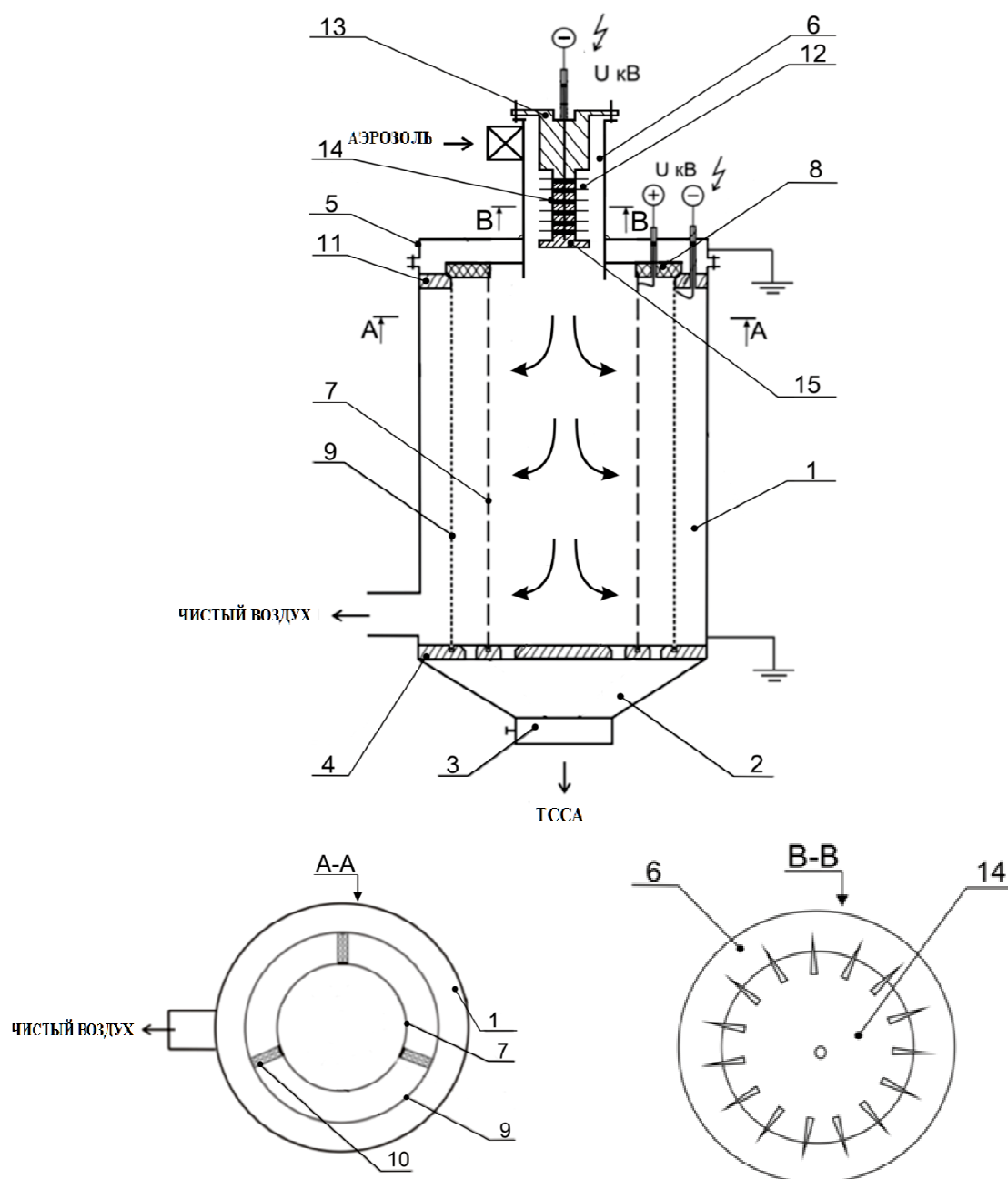


Рис. 1. Принципиальная схема опытного образца ЭФУ.

ЭФУ состоит из расположенного вертикально корпуса 1, к цилиндрической части которого присоединены патрубок, предназначенный для отвода очищенного от ТССА воздуха, и конусообразный бункер 2, оборудованный затвором 3, полость которого отделена от полости цилиндрической части корпуса

опорой из изоляционного материала с отверстиями 4; крышки 5, к которой снаружи, соосно к корпусу 1, присоединена ионизационная камера 6 с коаксиально расположенным игольчатым коронирующим электродом 12, к которой тангенциально присоединен патрубок для подвода загрязненного ТССА воздуха; перфорированного электрода 7 и осадительного сетчатого электрода 9, установленных на фланцах из изоляционного материала 8 и 11, соответственно, и расположенных в цилиндрической части корпуса 1, коаксиально его оси.

Сетчатый электрод 9 (рис. 1) диаметром 200 мм изготовлен из электропроводной сетки с квадратными ячейками 0,063 мм, диаметром проволоки 0,04 мм и живым сечением 37%, которая для жёсткости с помощью обечаек закреплена на внутренней поверхности несущей цилиндрической рамы из перфорированной оцинкованной стали (толщиной 0,6мм с отверстиями 0,8мм и живым сечением 23%), а с помощью фланца 11 и опоры 4 – к цилиндрической части корпуса 1.

Перфорированный электрод 7 диаметром 140мм изготовлен из перфорированной оцинкованной стали толщиной 0,6мм с отверстиями 1,2 мм и живым сечением 27%. Он винтами крепится к подвижному фланцу из изоляционного материала 8 и с помощью опорного кольцевого подшипника к опоре 4. Подвижный фланец с помощью колеса и шестерни соединён с осью вращения системы регенерации. Это позволяет перфорированному электроду вращаться вокруг своей оси (механизм вращения на рис. 1 не показан), и трём щёткам 10, вертикально закреплённым на его внешней поверхности, очищать внутреннюю поверхность сетчатого электрода 9 от осадка ТССА

Коронирующий электрод 12 - шесть металлических дисков 14, на которых равномерно радиально установлены по 15 игл из нержавеющей стали, установлен коаксиально оси корпуса ионизационной камеры 6 с помощью фланца опорно-проходного изолятора 13. Между дисками с иглами установлены изоляторы 15.

В рабочем состоянии ЭФУ корпус 1 и крышка 5 заземлены, коронирующий электрод 12 и сетчатый электрод 9 с помощью высоковольтных разъёмов подключены к источнику отрицательного высокого напряжения (-7 кВ), а перфорированный электрод к источнику положительного высокого напряжения (+5 кВ).

ЭФУ работает следующим образом: воздух, содержащий ТССА ($\geq 0,01 \text{ г/м}^3$), поступает в ионизационную камеру ионизатора через тангенциально присоединённый патрубок и с высокой скоростью $\sim 15 \div 30 \text{ м/с}$ ($Q_{\text{ЭФУ}} = 50 \div 100 \text{ м}^3/\text{ч}$) продолжает свое движение по винтовой траектории вдоль игольчатого коронирующего электрода 12. В поле коронного разряда, в пространстве между корпусом ионизационной камеры 6 и игольчатым коронирующим электродом 12, аэродисперсные частицы ТССА приобретают отрицательные электрические заряды, величина которых зависит от напряженности электрического поля, концентрации ионов, размера и концентрации частиц, времени их пребывания в электрическом поле коронного разряда. Средние значения зарядов, приобретаемых частицами ТССА в ионизационной камере ЭФУ, для заданного режима работы ионизатора рассчитываются по эмпирическим уравнениям [5, 8].

В процессе зарядки предотвращение осаждения частиц ТССА на коронирующих иглы достигается за счет уменьшения вероятности их взаимного контакта в результате действия центробежной силы, которая смещает траектории движения частиц к заземленному корпусу ионизационной камеры. Благодаря этому в процессе эксплуатации ЭФУ обеспечиваются стабильно высокие удельный ток коронного разряда и электрические заряды, получаемые частицами в ионизационной камере. В тоже время интенсифицируется осаждение ТССА на внутреннюю поверхность заземленного корпуса ионизационной камеры. Массовая доля уловленного в ионизационной камере ТССА (фракция 1) зависит от концентрации частиц (вида и режима электродуговой сварки), но не превышает 10÷20% даже в случае $Q_{ЭФУ}=50 \text{ м}^3/\text{час}$.

После ионизатора отрицательно заряженные частицы ТССА поступают в I зону ЭФУ, ограниченную внутренней поверхностью перфорированного электрода, и под действием аэродинамических и электростатических сил осаждаются на его внутренней (лицевой по течению потока) поверхности. Преимущественно улавливаются частицы ТССА, обладающие электрической подвижностью $B \geq 1.4 \cdot 10^{-7} \text{ м}^2/\text{В} \times \text{с}$, т.е. диаметром более 0.4÷0.5 мкм. Массовая доля ТССА уловленного в I зоне ЭФУ (фракция 2) зависит от состава сварочных материалов и изменяется в диапазоне 15÷25% для разных видов и режимов электродуговой сварки. Эффективность улавливания частиц ТССА с $d > 0,4 \text{ мкм}$ превышает 80÷85% при потенциале перфорированного электрода +5 кВ.

Отрицательно заряженные частицы ТССА с электрической подвижностью $B \leq 1.4 \cdot 10^{-7} \text{ м}^2/\text{В} \times \text{с}$ проходят через не зарастающие в процессе фильтрации отверстия перфорированного электрода и осаждаются на его внешнюю поверхность (рис. 2.) в результате действия электростатических сил в направлении противоположном потоку запыленного воздуха и формирования завихрений потока (рециркуляционных зон) при его течении через отверстия перфорированного электрода с малым живым сечением (фракция 3), а за счёт эффектов

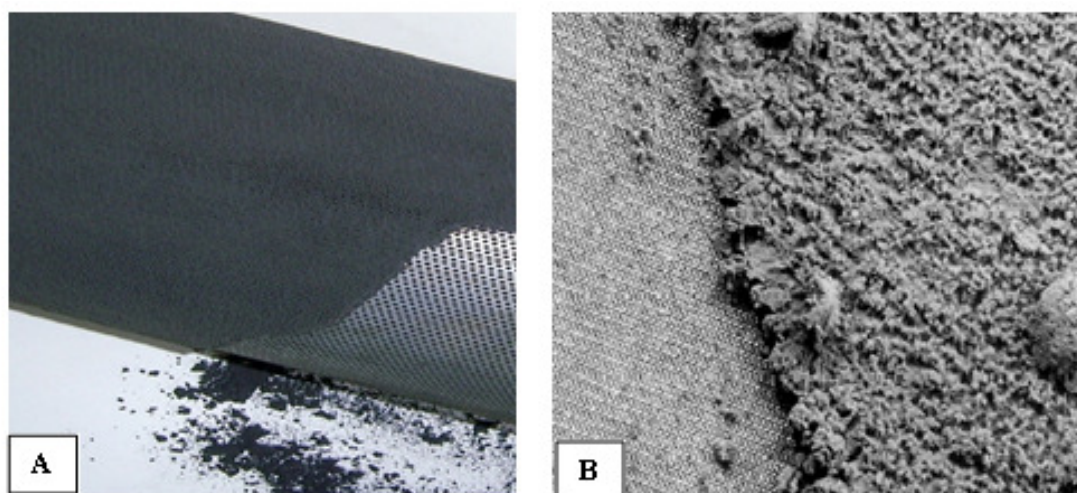


Рис. 2. Осадок ТССА: А - на внешней поверхности перфорированного электрода (фракция 3), В - внутренней поверхности сетчатого электрода (фракция 4).

зацепления, инерционного и диффузионного улавливания осаждаются на внутреннюю поверхность сетчатого электрода (фракция 4). Благодаря малому размеру ячеек (0,063 мм) средняя эффективность улавливания ТССА сетчатым электродом на стадии формирования автофильтрующего слоя дендритной структуры составляет 90÷96%, а на стадии автофильтрации превышает 99,5% [5]. При этом аэродинамическое сопротивление ЭФУ $\Delta P < 2,5$ кПа.

Методика и результаты измерений. Фракционирование ТССА проводили при рекомендованных режимах сварки углеродистой стали Ст3 проволокой Св08Г2С в CO_2 . Исследование адсорбции-десорбции азота образцами фракций ТССА были выполнены объемным методом при температуре жидкого азота на анализаторе сорбции газов Quantachrome Autosorb-6В. Из образцов предварительно в течение 5 часов удаляли газы при температуре 150°C. Площадь удельной поверхности ($S_{уд}$) рассчитывали по многоточечному методу БЭТ. Содержание Cu, Si, Mn и Fe в фракциях ТССА определяли атомно-абсорбционным спектрофотометром Сатурн-3П1. Результаты измерений представлены в табл.1.

Как видно из табл. 1. содержание Mn, Si и Fe в образцах фракций хорошо коррелирует с их удельной поверхностью, причем тенденции изменения содержания Mn, Si и Fe противоположные. Чем больше удельная поверхность образцов фракций, тем меньше они содержат Fe и больше Mn и Si.

Рентгенофазовый анализ образцов фракций проводили на порошковом дифрактометре Siemens D500 в излучении Cu K_α ($\lambda = 0.154178$ нм), с графитовым монохроматором на вторичном пучке, а расчет дифрактограмм выполнен по методу Ритвельда (программа FullProf [9]). Дифрактограммы получены в интервале углов $3^\circ < 2\theta < 100^\circ$ с шагом 0.03° и временем накопления 60 секунд в каждой точке. На рис. 3. представлены дифрактограммы образцов фракций ТССА. Видно, что дифрактограммы образцов по числу рефлексов и их положению практически идентичны. Во всех фракциях преимущественно идентифицируются фазы магнетита Fe_3O_4 , вюститита FeO, железомарганцевой шпинели FeMn_2O_4 и α -Fe. Однако фазовые составы фракций различаются, что проявляется в изменении интенсивности пиков и их ширины. Фазы соединений кремния

Табл.1 Удельная поверхность ($S_{уд}$) и содержание Cu, Si, Mn и Fe в фракциях ТССА.

Образец	Массовая доля в ТССА, %	Содержание элементов, масс. %				$S_{уд}$, м ² /г
		Cu	Si	Mn	Fe	
фракция 1	15	0.4	7.2	8.7	51.6	31.8
фракция 2	22	0.2	2.8	7.3	60.4	16.8
фракция 3	30	0.5	6.2	8.8	53.1	30.8
фракция 4	33	0.6	5.1	8.7	54.9	28.5
проволока Св08Г2С	-	0.2	0.8	1.9	97.0	-

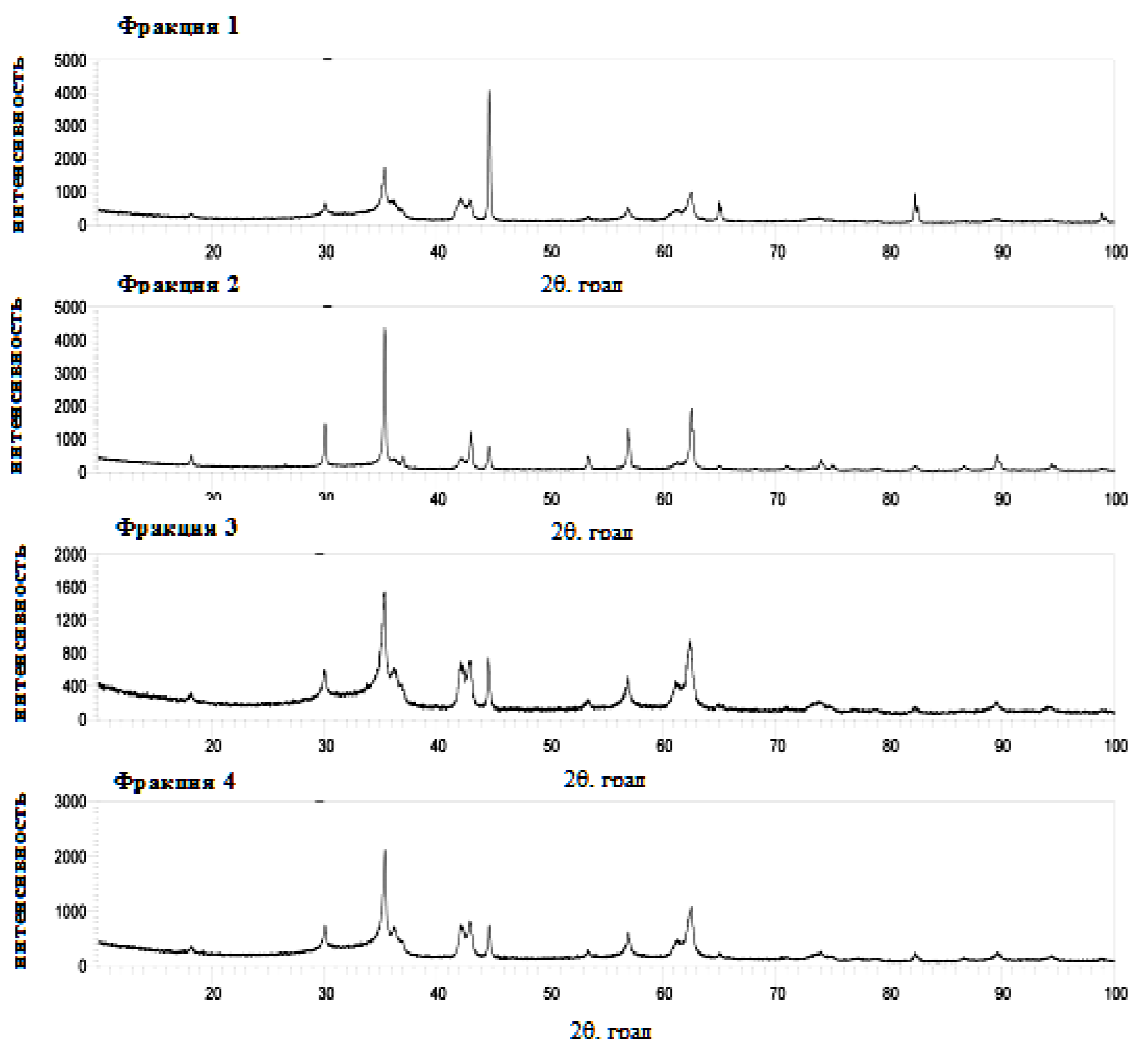


Рис.3. Дифрактограммы фракций ТССА.

не имеют измеримых линий на дифрактограммах. Соединения кремния в частицах фракций ТССА находятся в аморфном состоянии.

Средний размер кристаллитов (D , нм) оценивался из дифрактограмм по формуле Шеррера как размер области когерентного рассеивания:

$$D = 0.9 \cdot \lambda / B \cos \theta,$$

где λ – длина волны рентгеновского излучения, нм; B – ширина рефлекса на половине высоты пика линии рентгеновской дифракции, в радианах; θ – угол в радианах, который соответствует положению дифракционной линии на дифрактограмме. Содержание фаз рассчитывали по сумме интегральных интенсивностей рефлексов данной фазы.

Результаты расчета представлены в табл.2. Как следует из данных табл. 1 и 2, фракции ТССА, полученные с использованием ЭФУ при сварке электродной проволокой Св08Г2С в CO_2 – наиболее распространенном способе сварки металлов в промышленности, отличаются по удельной площади поверхности, элементному и фазовому составу.

Табл. 2. Содержание и размеры кристаллитов фаз в фракциях ТССА.

Образец	Фаза, пространственная группа	Масс. %	Параметры решетки, нм	D , нм
фракция 1	FeO (вюстит). Fm3m	34.2	$a = 0.42856$	13
	Fe ₃ O ₄ (магнетит). Fd3m	25.4	$a = 0.83988$	23
	FeMn ₂ O ₄ . Fd3m	21.1	$a = 0.84320$	8
	α -Fe. Im3m	19.4	$a = 0.286695$	175
фракция 2	Fe ₃ O ₄ (магнетит). Fd3m	73.7	$a = 0.839214$	53
	FeO (вюстит). Fm3m	18.9	$a = 0.42738$	16
	α -Fe. Im3m	5.73	$a = 0.286701$	59
	C (графит). P6 ₃ /mmc	1.7	$a = 0.2464$ $c = 0.8711$	не опред.
фракция 3	FeO (вюстит). Fm3m	17.9	$a = 0.42787$	14
	Fe ₃ O ₄ (магнетит). Fd3m	61.0	$a = 0.840812$	27
	FeMn ₂ O ₄ . Fd3m	19.0	$a = 0.842669$	10
	α -Fe. Im3m	2.45	$a = 0.287021$	56
фракция 4	FeO (вюстит). Fm3m	16.1	$a = 0.42793$	16
	Fe ₃ O ₄ (магнетит). Fd3m	69.0	$a = 0.840544$	31
	FeMn ₂ O ₄ . Fd3m	12.6	$a = 0.842654$	7
	α -Fe. Im3m	2.52	$a = 0.286899$	47

Как известно, в процессе электродуговой сварки образуются два типа первичных частиц - наноразмерные частицы конденсационного происхождения (их средний диаметр $\sim 10 \div 20$ нм [10], а максимальный ≤ 50 нм) и частицы дезинтеграции электродного металла диаметром более $0.5 \div 1$ мкм, формирующиеся в процессе взрывного разрушения перемычки между отрывающейся каплей расплавленного металла и электродом в результате резкого увеличения плотности тока (массовая доля частиц дезинтеграции в ТССА не превышает $15 \div 20\%$ [11]). **Вне зоны** сварки они находятся в виде вторичных частиц - агломератов ($d > 0.05 \div 0.1$ мкм) наночастиц и агрегатов ($d > 0.5 \div 1$ мкм) частиц дезинтеграции и наночастиц [7]. Именно по электрической подвижности вторичных частиц происходит фракционирование ТССА в ЭФУ.

Наночастицы ТССА в результате быстрой гомогенизации не могут содержать несколько фаз [12] и для монокристаллических наночастиц диаметр кристаллитов D на $10 \div 20\%$ меньше их геометрического диаметра, поскольку область когерентного рассеивания соответствует внутренней (упорядоченной) области наночастицы и не включает сильно искаженные границы [13]. Следовательно, во всех фракциях ТССА α -Fe и магнетит в фракции 2 содержатся только в частицах дезинтеграции. При попадании микробрызг расплавленного электродного металла, образованных в результате взрыва перемычки, в окружающую атмосферу происходит их высокотемпературное окисление или горение.

В настоящее время, образующаяся при выполнении сварочных работ ТССА (промышленные отходы II класса опасности) накапливаться в фильтрующих элементах фильтровентиляционных установок с рециркуляцией возду-

ха (местная вентиляция) и систем общеобменной вентиляции сборочно-сварочных цехов или выбрасывается в атмосферу. Вместе с тем, тестирование полученных фракций ТССА в дисперсном состоянии и закрепленных на волокнистые материалы в реакции низкотемпературного разложения озона показало - наибольшую каталитическую активность (время защитного действия ~360 мин) проявляют фракции 3 и 4, что обусловлено высоким содержанием наночастиц Fe_3O_4 и FeMn_2O_4 (>80 масс. %) и уменьшением содержания $\alpha\text{-Fe}$ до ~2.5 масс% [14]. Экспериментально установлено, что добавка фракции 1 в пределах до 10 масс.% в сырьевую шихту обмазочной массы покрытия штучных электродов не влияет на технологические характеристики их плавления. Возможность использования фракций ТССА в качестве гидрофобных сорбентов для очистки водной акватории от нефтяных загрязнений и наполнителей полимерных композиционных материалов была продемонстрирована в [2, 4].

Заключение. Создание систем местной вентиляции сварочно-сборочных цехов с использованием ЭФУ, которая одновременно обеспечивает эффективное ($\eta \geq 99.5\%$) улавливание и фракционирование полидисперсного **аэрозоля**, позволит повысить качество отходов сварочного производства и получать из ТССА целевые наноструктурированные материалы.

Литература:

1. *Jaworek A., Krupa A., Czech T.* Modern electrostatic devices and methods for exhaust gas cleaning. A brief review. // *Journal of Electrostatics*. - 2007. – V. 65. – P. 133–155.
2. *Эннан А.А-А.* Физико–химические основы улавливания, нейтрализации и утилизации сварочных аэрозолей // *Защита окружающей среды, здоровье, безопасность в сварочном производстве: Тр. 1-й международной науч.-практ. конф.* – Одесса: Астропринт, 2002. – С. 10–37.
3. *Ракитская Т.Л., Труба А.С., Эннан А.А-А.* Фазовый состав и каталитическая активность наноструктурированных материалов на основе твердой составляющей сварочного аэрозоля // *Вопросы химии и химической технологии*. – 2016. – № 1. – С. 29-34.
4. Пути переработки твердой составляющей сварочного аэрозоля в сорбенты экологического назначения / *Шихалеева Г.Н., Чурсина О.Д., Кутовая Л.М., Шенкевич Н.Г.* // *Защита окружающей среды, здоровье, безопасность в сварочном производстве: Тр. 1-й международной науч.-практ. конф.* - Одесса: Астропринт, 2002. - С. 352-363.
5. *Эннан А.А-А., Опря М.В., Киро С.А., Вишняков В.И.* О новых возможностях электростатического улавливания твердой составляющей сварочного аэрозоля // *Фізика аеродисперсних систем*. - 2017. - №54. – С. 122-128.
6. *Киро С.А., Опря М.В.* Хімічний склад частинок, що утворюються при зварюванні металів у захисному газі // *Український хімічний журнал*. – 2018. - Т. 84, № 9. – С. 47-56.

7. Киро С.А., Опря М.В., Эннан А.А-А. Влияние параметров режима электродуговой сварки в защитном газе на дисперсный и химический состав частиц сварочного аэрозоля // Физика аеродисперсных систем. - 2018. - №55. – С. 146-154.
8. Vishnyakov V.I., Kiro S.A., Oprya M.V., Ennan A.A-A. Charge distribution of welding fume particles after charging by the corona ionizer // Journal of Aerosol Science. – 2016. – V. 94. – P. 9-21.
9. Rodriguez-Carvajal J., Roisnel T. FullProf.98 and WinPLOTR: New Windows 95/NT Applications for Diffraction. Commission for Powder Diffraction, International Union of Crystallography, Newsletter No.20 (May-August), 1998.
10. Pohlmann G., Holzinger C., Spiegel-Ciobanu V.E. Comparative investigations in order to characterize ultrafine particles in fumes in the case of welding and allied processes // Welding and Cutting. – 2013. – Vol. 12, N 2. – P. 2-10.
11. Jenkins N.T., Pierce W.M., Eagar T.W. Particle size distribution of gas metal and flux cored arc welding fumes // Welding Journal. - 2005. - V. 84, N 10. - P. 156-163.
12. Jenkins N.T., Eagar T.W. Chemical analysis of welding fume particles // Welding Journal. – 2005. - Vol. 84, N 10. - P. 87-93.
13. Гусев А.И., Курлов А.С. Аттестация нанокристаллических материалов по размеру частиц (зерен) // Металлофизика и новейшие технологии. - 2008. - Т. 30, №5. - С. 679–694.
14. Озон. Физико-химические свойства и каталитические способы разложения: монография / Ракитская Т.Л., Труба А.С., Эннан А.А-А. - Одесса: Астро-принт, 2020. – 224с. ISBN 978-966-927-597-0

**Эннан А. А-А., Вишняков В. І., Кіро С. А., Опря М. В.
Фракціонування твердої складової зварювального аерозолі**

АНОТАЦІЯ

Представлено конструкцію і дано опис принципу роботи малогабаритної фільтро-вентиляційної установки з електромеханічним фільтром, що забезпечує ~99,5% ефективність уловлювання та фракціонування полідисперсного аерозолі на 4 фракції по електричній рухливості частинок. При рекомендованих режимах зварювання вуглецевої сталі проволокою Св08Г2С у СО₂ одержано зразки фракцій твердої складової зварювального аерозолі та визначено їх питому поверхню, елементний і фазовий склад, співвідношення фаз і розміри кристалітів. Показано взаємозв'язок між елементним складом фракцій та їх питомою поверхнею - вміст Fe зменшується, а Mn і Si збільшується зі збільшенням питомої поверхні зразків фракцій. Поліфазний склад (ідентифікуються Fe₃O₄, FeO, FeMn₂O₄ і α-Fe) та наявність монокристалічних наночастинок магнетиту, вюститу і залізо-манганової шпінелі у зразках фракцій підтверджено результатами рентгенофазового аналізу. Сполуки кремнію у частинках фракцій знаходяться в аморфному стані. На основі експериментальних даних проаналізовано можливість утилізації наноструктурованих фракцій твердої складової зварювального аерозолі

Ключові слова: зварювальний аерозоль, електромеханічний фільтр, фракціонування, фізико-хімічні властивості.

Ennan A.A-A., Vishnyakov V.I., Kiro S.A., Oprya M.V.
Fractionation of solid component of welding aerosol

SUMMARY

The design of portable filtration device with electrostatic filter and description of its work, which provides the trapping efficiency about 99.5% and fractionation of the polydisperse aerosol to four fractions via particles' electrical mobility, are presented. The samples of aerosol particles' fractions are obtained under usual welding regimes by welding wire C608Г2C in CO₂ and their specific surface area, element and phase compositions, phase ratio and crystallite sizes are determined. The correlation between fraction's element composition and its specific surface area is demonstrated – the iron content is decreased, and manganese and silicon contents are increased when specific surface area is increased. The polyphase content (Fe₃O₄, FeO, FeMn₂O₄ u α-Fe are determined) and presence of the monocrystal nanosized magnetite particles, wustite and iron-manganese spinel in the fraction samples are confirmed by the X-ray analysis. The silicon compounds in particles are in amorphous state. The possibility of utilization of the nanostructured aerosol particles are proposed as a result of experimental data analysis.

Keywords: *welding aerosol, electrostatic filtration, fractionation, physical and chemical properties.*

**Glushkov A.V., Khetselius O.Yu., Kuznetsova A.A.,
Svinarenko A.A., Ternovsky V.B.**

*Odessa State Environmental University, Odessa
National University “Odessa maritime Academy”, Odessa
E-mail: glushkovav@gmail.com*

Advanced Laser-Photoionization Scheme of Separation of Heavy Isotopes in the Gases Separator Devices

An effective approach to determining the parameters of the optimal schemes of the method of laser selective photoionization of atoms (elements and isotopes) with finite ionization due to collisions, ionization by a pulsed electric field, ionization through high (Rydberg) states and narrow autoionization resonances for the separation of heavy isotopes has been proposed. in gas separator devices. On the basis of the theory of optimal control and previously developed quantum models for calculating the characteristics of elementary atomic processes, optimization models of isotope separation are numerically implemented in the scheme of selective laser photoionization with ionization due to collisions in gas mixtures, ionization by a pulsed electric field, autoionization, etc. etc. The data obtained quantitatively confirm the promise of the method of laser photoionization with finite ionization due to collisions, ionization by a pulsed electric field, ionization through high-lying (Rydberg) states and narrow autoionization resonances and give a set of parameters for the desired optimal schemes, in particular, the laser pulse optimal shape for rubidium and uranium isotopes.

Keywords: *gas separator, isotope separation, laser photoionization method, optimal control theory*

Introduction. Studying of physical and chemical processes with participation of atomic systems (gases) in the isotopes and gases separator devices is of a great interest for many gas-dynamical topics, relating to physics of atoms (molecules) gas-surface interactions in presence of external electromagnetic fields. The intensive theoretical and experimental investigations are carried out in a field of studying and constructing the optimal laser—photoionization schemes of separation of different atomic elements (isotopes) in the vapour state in the gases separator devices (e.g. [1-16]).

In this paper, we present an effective theoretical approach to the calculation of optimal schemes of the atomic systems laser-photoionization method (based on selective resonant excitation of atoms by laser radiation into quantum states near the ionization limit and subsequent autoionization decay due to so-called gas-separators, or under the action of an external electric field, etc.) on the basis of methods of an optimal control theory as well as the theory of corresponding quantum models of elementary atomic processes [17-30]). The desired methods have previously been used in solving various problems of optimal laser effects (c.g., [11, 12]). The element of novelty is the implementation of the optimization model of selective photoionization of atoms with finite ionization by means of electric field (or autoionization or collisional ionization) (e.g.[9-17, 30-36]). The generalized

Krasnov-Shaparev-Shkedov optimization model for classical two-stage selective photoionization is used as the starting one, summarizing it in the case of electric field ionization, autoionization, and collision ionization. Using the calculated data obtained for these ionization scenarios (the last step of the scheme), one could numerically calculate the optimal schemes of the method of laser photoionization of atoms in a vapour state. The solution of the optimal control problem for multi-stage selective photoionization can be based on the model of balance relations arising from the equations for the density matrix [12-17]. The problem is formulated as a way to find the optimal shape of the laser pulse of resonant radiation, which provides the maximum of ionized particles in the scheme of selective photoionization with pulsed electric field ionization and through autoionization resonances, as well as through the collision ionization mechanism.

Theoretical quantum model of optimal control. In general, the desired task of optimal control, taking into account spontaneous relaxation can be written in the form [11, 12]:

$$J = - \int_0^{\tau_f} R(\tau) x_2 d\tau \rightarrow \min; \quad (1)$$

$$dx_1 / d\tau = x_2 - \bar{u}(x_1 - x_2), x_1(0) = 1; \quad (2)$$

$$dx_2 / d\tau = -[R(\tau) + 1]x_2 + \bar{u}(x_1 - x_2), x_2(0) = 0; \quad (3)$$

$$dx_3 / d\tau = \bar{u}, x_3(0) = 0, x_3(\tau_f) = E_f; \quad (4)$$

$$0 \leq \tau \leq \tau_f, \bar{u}(\tau) \geq 0; \quad (5)$$

where x_1, x_2 – normalized populations of the ground and excited states of the atom; $\bar{u} = u/\gamma$ – dimensionless speed of induced processes of emission and absorption of resonant radiation; γ – the probability of spontaneous decay per unit time; $u(t) = \sigma_{12}I_1(t) / \hbar\omega_{21}$ – rate of induced transitions (transition 1-2); ω_{21} – radiation frequency corresponding to the transition 1-2; σ_{12} – absorption cross section at the transition 1-2; $R = R'/\gamma$ – dimensionless ionization rate from the excited state; $R'(t) = \sigma_{ph}I_2(t) / \hbar\omega_{ph}$ – photoionization rate; ω_{ph} – radiation frequency ($\sim$ photoionization); σ_{ph} – cross section of photoionization; $\tau = t_\gamma$ – dimensionless time; I_1, I_2 – intensity of laser pulses, respectively, for excitation from the ground state and ionization from the excited level; E_f, τ_f – the energy of the pulse of resonant radiation and its duration. According to the standard approach of the theory of optimal control, the transition to the derivative problem is carried out by relations [11, 12]:

$$s_1 = x_1 + x_2.$$

$$s_2 = (x_1 - x_2) \exp(2x_3). \quad (6)$$

The new function is the governing function:

$$(\tau) = \exp(-2x_3). \quad (7)$$

The task of optimal control takes the following form:

$$J = s_1(\tau_f) \rightarrow \min, \quad (8)$$

$$ds_1 / d\tau = -R / 2(s_1 - s_2 w), s_1(0) = 1, \quad (9)$$

$$ds_2 / d\tau = 1 / w[R / 2 + 1](s_1 - s_2 w), s_2(0) = 1. \quad (10)$$

The control entered satisfies the following obvious conditions:

$$w_0 \leq w \leq 1, w_0 = \exp(-2E_f). \quad (11)$$

The Hamiltonian and the equations for the related variables λ_1, λ_2 are written in the form:

$$H = (s_1 - s_2 w)[-R(\tau) / 2 \cdot \lambda_1 + \{R(\tau) / 2 + 1\} \lambda_2 / w], \quad (12)$$

$$d\lambda_1 / d\tau = R(\tau)\lambda_1 - (R(\tau) / 2 + 1)\lambda_2 / w, \lambda_1(\tau_f) = -1, \quad (13)$$

$$d\lambda_2 / d\tau = -w[R(\tau)\lambda_1 - (R(\tau) / 2 + 1)\lambda_2 / w], \lambda_2(\tau_f) = 0, \quad (14)$$

Then the problem can be reduced to the corresponding nonlinear two-point boundary of the maximum principle. Optimal modes of qualitatively different types can be separated on the basis of the KSSH condition. Condition:

$$\arg \max_{w_0 \leq w \leq 1} H = w_0 \quad (15)$$

is the solution of the derivative problem at a given time interval. The condition for the existence of optimal laser exposure in the form of a single pulse has the form:

$$p = \exp(-2E_f) \{1 + 2 / R_0 + \exp[-(R_0 + 1)\tau_f]\} / \\ (1 + 2 / R_0) \{1 - \exp[-(R_0 + 1)\tau_f]\}, p \geq 1 \quad (16)$$

A formal expression for optimal control in the general case:

$$\tilde{u}(\tau) = \begin{cases} E_1 \delta(\tau) + \tilde{u}'(\tau), \tau \in [0, \tau_1] | p < 1 \\ 0, \dots\dots\dots / \tau \in [\tau_1, \tau_f] | p < 1 \\ E_f \delta(\tau), \dots\dots\dots \tau \in [0, \tau_f] | p \geq 1 \end{cases} . \quad (17)$$

The process of isotope separation is described by the following system of equations (see [12, 17]):

$$\begin{aligned} d\rho_0 / dt &= -W_1(\rho_0 - \rho_1) + \rho_1 T_1 + K_1 \rho'_0 \rho_1, \\ d\rho_1 / dt &= -W_1(\rho_0 - \rho_1) - \rho_1 T_1 - R\rho_1 - K_1(\rho'_0 \rho_1 - \rho'_1 \rho_0) \\ d\rho'_0 / dt &= -W_1(\rho'_0 - \rho'_1) + \rho'_1 T_1 + K_1 \rho_0 \rho'_1 \\ d\rho'_1 / dt &= -W_1(\rho'_0 - \rho'_1) - \rho'_1 T_1 - R\rho'_1 - K_1(\rho_0 \rho'_1 - \rho_1 \rho'_0), \\ dn / dt &= R\rho_1 - n_1(K_2^{(o)} \rho'_0 - K_2^{(1)} \rho'_1) + n'(K_2^{(0)} \rho_0 - K_2^{(1)} \rho_1) - n / t, \\ dn' / dt &= R\rho'_1 - n'_1(K_2^{(o)} \rho_0 - K_2^{(1)} \rho_1) + n(K_2^{(0)} \rho'_0 - K_2^{(1)} \rho'_1) - n' / t, \end{aligned} \quad (17)$$

де $\tau = \gamma t$ – dimensionless time; γ – the probability of spontaneous decay per unit time; ρ_0, ρ'_0 – the concentration of atoms of matter and impurities in the ground state; ρ_1, ρ'_1 – the concentration of atoms of matter and impurities in an excited state; n, n' – the concentration of their ions; coefficients K_1, K_2 – accordingly determine the speed of the process of resonant transfer of excitation energy: $K_1 = \sigma_w v$; σ_w – Weiskopf cross section; v – the speed of atoms; K_2 – the speed of the recharging process: $K_2 = \sigma_{ch}(v_i) v_i$; $\sigma_{ch}(v_i)$ – cross section of resonant recharging; v_i – the relative

velocity of ions relative to neutral atoms; W_1 , W_2 – probabilities of radiation transitions. Probabilities of radiation transitions W_1 , W_2 are determined by expressions:

$$W_1 = I_1 \sigma_1(\omega) / \hbar \omega_1 = I_1 (16\pi / c T_2) (\mu_{01} / 2\hbar)^2 \cdot [(1/T_2)^2 + (\omega - \omega_{01})^2]^{-1},$$

$$W'_1 = I_1 \sigma'_1(\omega) / \hbar \omega_1 = I_1 (16\pi / c T_2) (\mu_{01} / 2\hbar)^2 \cdot [(1/T_2)^2 + (\omega - \omega'_{01})^2]^{-1}. \quad (18)$$

where I_1 – the intensity of the resonant radiation field; T_2 – transverse relaxation time; other designations are standard.

The above optimization model was implemented by us to determine the optimal scheme of selective ionization of radioactive isotopes by laser radiation with ionization by a pulsed electric field and through autoionization resonances, as well as ionization due to collisions. Note that in the future in the case of the implementation of the scheme of selective ionization by laser radiation with ionization by a pulsed electric field (and ionization through autoionization resonances) as R substituted values: $R \rightarrow W/\gamma$, where W – the ionization rate of excited atoms by a pulsed electric field. In the case of the implementation of the scheme of selective ionization by laser radiation with the mechanism of ionization due to collisions under R means the value: $R \rightarrow S/\gamma$, where S – the ionization rate of excited atoms due to the collision mechanism (e.g. [12, 17]).

Modelling results and conclusions. In the practical implementation of selective photoionization schemes by laser radiation, as a rule, a mixture of buffer and fissile gases (isotopes) moves across the zone of electric discharge, and the discharge zone is irradiated by an electromagnetic field resonant with one of the selected isotopes. (see Fig. 1, and [9, 10, 12-16]).

A buffer gas determines the characteristics of the discharge (temperature T , particle concentration n). The ionization time corresponds to the time of flight of the atom through the zone of electromagnetic fields: $t_f = L/v$, where L – the size of the irradiated

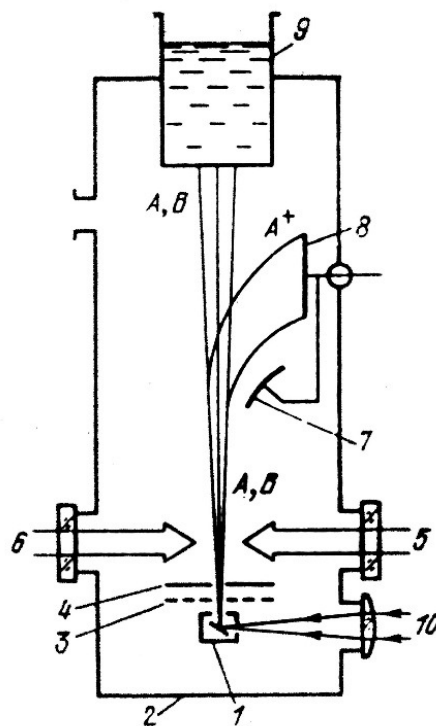


Fig. 1. Possible scheme for separation of isotopes in gas separator (atoms A in a beam in mixture with other atoms B): 1 – source of atomic beam; 2 – vacuum box; 3 – collector of non-selective ions; 4 – diaphragm; 5 – laser ray for the first step excitation; 6 – laser ray for second-step excitation to Rydberg states and further autoionization in a laser pulse or ionization by external electric field or the collisional ionization; 7 – deflecting electrodes; 8 – sublayer; 9 – cold sublayers for freezing atoms; 10 – laser ray for vaporising the substance

area; ν – particle flow rate. If the radiation saturates the resonant transition and the ionization mechanism is realized due to collisions of excited atoms, then the ionization condition of the resonant component has the form: $1/nS'(T) > 1/\nu = t_f$, where S' – the ionization coefficient of excited atoms in the collision. These parameters satisfy the following value: $L = 1$ cm, $\nu = 10^4$ cm/s, $n = (10^{11} - 10^{13})$ cm $^{-3}$. Then it is convenient to make replacements: $R \rightarrow S'n/\gamma$, $\tau \rightarrow \gamma z/\nu$, $E_f = \sigma_{12}\bar{w}_0 / \nu d \hbar \omega_{21}$, where z – spatial coordinate along the flow, d – transverse dimensions of the irradiated area. Typical parameter values: $S'n = 10^4$ c $^{-1}$, $\gamma = 10^4$ c $^{-1}$, $t_f = 4 \cdot 10^{-4}$ c, $E_f = 2.5$. Consider the scheme for Rb. Stage 1 uses laser radiation with a wavelength of 7950 Å (excited to the state $5p^2P_{1/2}$); laser pulse ionization (quantum energy 2.62 eV). For Rb vapors at 100°C (pressure 10^{-4} torr) Doppler absorption width $\Delta\omega_D = 4 \cdot 10^9$ c $^{-1}$, cross-section of excitation $\sigma_1 = 10^{-11}$ cm 2 , cross section of photoionization from the excited state $\sigma_2 = 10^{-18}$ cm 2 . In the case of the photoionization scheme with excitation of Rydberg S and D states $n = 12-18$ and ionization by an electric field (~ 30 kV/cm) the calculation (c.g. [17,33]) gives transition $5^2P_{1/2} - 16^2D_{3/2}$ cross-section of excitation – $\sigma_2 = 0.88 \cdot 10^{-14}$ cm 2 . This is 10 (+5) more than the cross section of ionization from the ground state and 10 (+4) – from the low excited state. For the classical scheme of photoionization of Rb atoms, the energy density for saturation of resonant absorption: $\Phi_{sat}^{(1)} \hbar \omega_1 = 1,2 \cdot 10^{-8}$ J/cm 2 and to saturate the photoionization transition: $\Phi_{sat}^{(2)} \hbar \omega_2 = 0,42$ J/cm 2 . Parameter (16) depends in a complex way on all physical parameters of the optimal control problem: relaxation rates, photoexcitation and photoionization, energy and duration of the laser pulse, electric field pulse (e.g. [11-17, 32-36]). With moderate requirements for the parameters of the laser pulse by appropriate selection of pulse durations and quantum transitions, it is possible to achieve a maximum of up to 100% ionization yield. This implies a fairly short exposure time $\exp[-(R+1)\tau_f] \sim 1$ in formula (16) at a sufficiently economical value of the energy of the laser radiation E_f . In the laser photoionization scheme with different final ionization scenarios, the optimal scheme will be if the atom is excited by laser radiation to a state that has a probability of decay in an electric field (autoionization decay) greater than the probability of radiation decay. Fig. 2 illustrates the results of modeling the optimal shape of a laser pulse in the problems of selective photoionization of the Rb isotopes (rubidium vapour by laser radiation with ionization by a pulsed electric field (autoionization resonances), as well as typical behavior of populations of for the ground (curve 1) and excited states (curve 2).

Analysis shows that, as in the problem of classical two-stage photoionization, depending on the physical parameter p (16), two qualitatively different modes are realized from the point of view of the theory of optimal control: $p > 1, p < 1$. For Rydberg levels, the cross section of photoionization (due to electric field-induced autoionization resonances) increased sharply in comparison with ionization from the

low-excited state. In this case, the δ -pulse provides the maximum possible level of excitation of the upper state and then parasitic processes such as spontaneous relaxation and the corresponding collision processes in a short time can not significantly change the degree of excitation achieved. If the pulse of the electric field is turned on after the end of the laser pulse, it provides a high degree of ionization (100% ionization occurs only from the last highly excited state). In the case of using a continuous electric field that devastates the final state of the atom during laser pulses, the scheme will not be optimal due to the strong Stark shift of the highly excited levels. Although the advantage, as already mentioned, is that, acting on the atom by an external electric field, it is possible to control the structure of the levels of highly excited states and the optical properties of atoms. The strong Stark effect allows you to adjust the absorption spectra at the last stage of excitation to the generation frequency of a narrowband unconstructed laser (gas discharge type). As a result, the efficiency of the whole process of photoionization of atoms increases if the parameter $p < 1$ (formula (15)), i.e. one should talk about large values of a given energy of the pulse of resonant radiation $E_f \gg 1$ and not very low energy and pulse duration ($R\tau_f \geq 1, \tau_f \sim 1$) ionizing radiation. The optimal mode of laser exposure will include at the end of the so-called passive control area (see formula (16), for the first time it is provided for the scheme of classical photoionization in the KSSH model [11]. In our case, its appearance is associated with the final ionization rate and the subsequent inefficiency of the energy input into the resonant channel of the optimization process. The dispersion of part of the energy in the time interval of finite length will reduce the negative role of the reverse forced spontaneous radiation processes and reduce the equalization of populations of all levels used, which is especially important for the circuit with ionization by electric field. In our case, its appearance is associated with the final ionization rate and the subsequent inefficiency of the energy input into the resonant channel of the optimization process. The dispersion of part of the energy in the time interval of finite length will reduce the negative role of the reverse forced spontaneous radiation processes and reduce the equalization of populations of all levels used (e.g. [12-17]).

Further let us consider a laser photoionization scheme of the uranium isotopes. It is worth to remind that a detailed account of the experiments on laser fission of uranium isotopes in the framework of the “Exxon Nuclear” and “Avco Everett” programs is given in [6,7,12,31] (and refs therein). According to Ref. [17], the possible scheme of selective photoionization of uranium isotopes could include an excitation of atoms ^{235}U from the main ($5f^3 6d 7s^2 - ^5L_6^0$) and low-lying metastable state ($5f^3 6d 7s^2 - ^5K_5^0$ with energy $620,32 \text{ cm}^{-1}$) by a laser radiation in the first stage, the further transition to a narrow autoionization state with a double-excited outer shell and then ionization by an electromagnetic field. To remove atoms ^{235}U from the ground and low-lying metastable state (with energy 620 cm^{-1}) dual-frequency radiation is used in the first place. The required uranium vapor pressure (about 1 torr) is created by heating liquid uranium to 2500°C using an electron beam. Uranium vapors emitted by a hot source pass through parallel plates, between which the atoms are irradiated with 4-frequency laser radiation, photoions formed ^{235}U gather on the collector

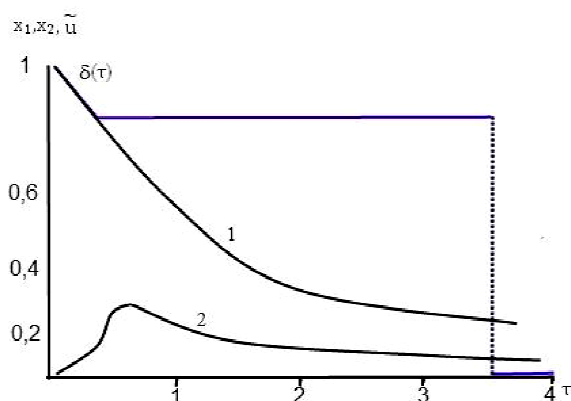


Fig. 2. The results of numerical simulation of the problem of photoionization of Rb atoms by laser radiation with ionization by a pulsed electric field: δ + dotted line – the optimal shape of the laser pulse, curves 1 and 2 – the corresponding behavior of the populations of the ground and excited states

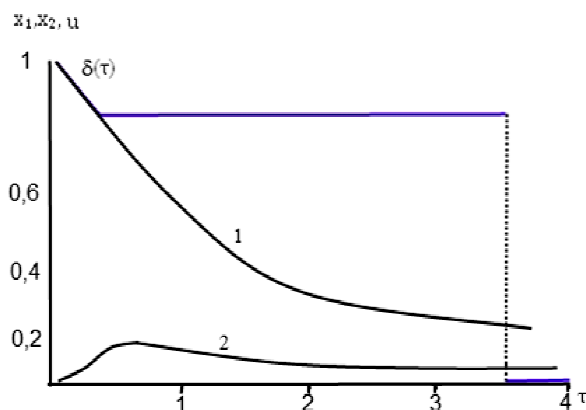


Fig. 3. The results of numerical modeling of the optimal shape of the laser pulse in the problem of photoionization separation of uranium isotopes: δ + dotted line – optimal shape of the laser pulse, curves 1 and 2 – the corresponding behavior of the population of the ground and excited states

plates, and neutral atoms ^{238}U pass by. The collision of ions with U atoms significantly limits the selectivity of separation [12]. The ionization time corresponds to the time of flight of the atom through the zone of electromagnetic fields: $\tau = t_f = L/v$ (L – the size of the irradiated area; v – particle flow rate). If the radiation saturates the resonant transition and the scheme of highly excited atoms is realized by pulsed laser radiation, then the ionization condition of the resonant component has the form: $1/nS'(T) > 1/v = t_f$, where S' – the ionization coefficient of excited atoms. The stage of optimization of the laser separation model is to find the optimal shape of the electromagnetic pulse of resonant radiation, which provides max of ionized atoms in the gas isotope separation scheme (one of the possible formulations). Fig. 3 shows the results of simulation of the optimal shape of the laser pulse in a problem of the uranium isotopes separation.

The δ -pulse could provide the maximum possible level of excitation of the upper state and then parasitic processes such as spontaneous relaxation, resonant excitation transmission and resonant recharging in a short time, which can not significantly change the degree of excitation. As a result, the efficiency and optimality of the entire separation scheme could increase. If the above conditions are not met, the optimal mode of laser exposure will contain at the end of the so-called passive control area, first provided for the scheme of classical photoionization (e.g. [11, 12]). Its appearance is associated with the final ionization rate and the subsequent inefficient input of energy into the resonant channel at the end of the process. The redistribution of radiation energy eliminates the harmful role of reverse forced and spontaneous radiation transitions for the process of photoionization separation. The main result of

the calculations is that the described method of modeling optimal schemes of laser photoionization separation of isotopes allows to choose optimized values of key physical parameters, the most optimal variant of the scheme as a whole, which can ensure the efficiency of isotope and nuclear isomer separation technology.

References:

1. *Letokhov V.S.*, Nonlinear Selective Photoprocesses in atoms and molecules. – Moscow, 1983.
2. *Bagrashvili V.N., Letokhov V.S., Makarov A.A., Ryabov E.A.*, Multiple Photon infrared Laser Photophysics and Photochemistry. –N-Y, Acad.Publ., 1995.
3. *Bokhan P.A., Buchanov V., Fateev N., Kalugin M., Kazaryan M., Prokhorov A.M., Zakrevskiy D.*, Laser Isotope Separation in Atomic Vapor- N.-Y., Wiley, 2006.
4. *Ryabov E.A.*, Laser separation of isotopes on the basis of IR multi-photon dissociation of molecules // *Phys. Uspekhi.* –2004. –Vol.174. –P.684-688.
5. *Khetselius O.Yu.*, Hyperfine structure of atomic spectra.-Odessa: Astroprint, 2008.
6. Stoll W. Present Status of industrial Isotope separation by laser technology // *Atomic and Molecular Pulsed Lasers.* –Tomsk: SO RAN, –2001.
7. *Buchanov V.V., Kazaryan M., Kalugin M., Prokhorov A.M.*, Laser separation of Silicon Isotopes by the AVLIS Technology // *Atomic and Molecular Pulsed Lasers.* –Tomsk: SO RAN, –2001.
8. *Khetselius O.Yu., Ambrosov S. V., Lopatkin Yu.M., Svinarenko A.A.*, Laser photoionization isotope separation technology and new principal scheme for γ -laser on quickly decayed nuclear isomers with autoionization sorting of highly excited atoms/ // *Photoelectronics.*- 2010.-N19.-P.70-73.
9. Ambrosov S.V. New optimal scheme for gases and isotopes optically discharged separation with penning and stochastic collisional ionization // *Phys.Aerodisp.Syst.* –2003. –N40. –P.340-352.
10. *Ambrosov S.*, Selective Photoionization of atoms: resonant re-charging in vapours of alkali elements and uranium // *Photoelectronics.* –2002. –Vol.11. –P.40-45.
11. *Krasnov I.V., Shaparev N.Ya., Shkedov I.M.* Optimal laser effects.- Novosibirsk: Nauka, 1989.
12. *Glushkov A.V., Ambrosov S.V., Shpinareva I.M.*, Quantum modelling and optimal governing by selective atomic photoprocesses.- Odessa: TEC, 2004.
13. *Glushkov A.V., Ambrosov S.V., Shpinareva I.M.*, Non-linear Selective Photoprocesses in Atoms and Molecules and their Optimal Governing. Optimized Isotope Separation Schemes // *Atom. and Molec. Pulsed Lasers.* –Tomsk: SO RAN, – 2001.
14. *Glushkov A.V., Lepikh Ya.I., Ambrosov S.V., Khetselius O.Yu.*, New optimal schemes of the laser photoionization technologies for cleaning the semiconductor materials and preparing the films of pure composition at atomic level // *Ukrainian Journal of Physics.* –2008. –Vol.53, –N10. –P.1017-1022.
15. *Glushkov A.V., Lepikh Ya.I., Svinarenko A.A., Prepelitsa G.P., Ambrosov S.V., Bakunina E.V., Loboda A.V.*, Physics of the laser-photoionization atomic process-

- es in the isotopes and gases separator devices: new optimal schemes//Sensors Electronics and Microsystems Technologies.-2011.-Vol.2(8),N1.-P.27-35.
16. *Glushkov A., Prepelitsa G., Svinarenko A., Pogosov A., Shevchuk V., Ignatenko A., Bakunina E.*, New laser photoionization isotope separation scheme with autoionization sorting of highly excited atoms for highly radioactive isotopes and products of atomic energetics//Sens. Electr. and Microsyst. Techn.-2011.-Vol.2(8).-P.81-86.
17. *Glushkov A.V.*, Relativistic Quantum Theory. Quantum mechanics of Atomic Systems.-Odessa: Astroprint, 2008.
18. *Baldwin G.G., Salem J.C., Goldansky V.I.*, Approaches to the development of gamma ray lasers // Rev.Mod.Phys. –1981. –Vol.53. –P.687-742.
19. *Ivanov L.N., Letokhov V.S.*, Spectroscopy of autoionization resonances in heavy elements atoms // Com.Mod.Phys.D.: At.Mol.Phys. –1985. –Vol.4. –P.169-184.
20. *Goldansky V.I., Letokhov V.S.*, Effect of laser radiation on nuclear decay processes // Sov. Phys. JETP. –1974. –Vol.67. –P.513-516.
21. *Glushkov A.V., Ivanov L.N., Letokhov V.S.*, Nuclear quantum optics // Preprint of Institute for Spectroscopy of the USSR AS, ISAN-N4, –1991.
22. *Glushkov A.V., Ivanov L.N.*, Radiation Decay of Atomic States: atomic residue and gauge non-invariant contributions // Phys. Lett.A. –1992. –Vol.170(1).–P.33-36.
23. *Glushkov A.V., Ivanov L.N.*, DC Strong-Field Stark-Effect: consistent quantum-mechanical approach//J. Phys.B: At. Mol. Opt. Phys.–1993.–Vol.26.– P.L379-386
24. *Khetselius O.Yu.*, Forecasting evolutionary dynamics of chaotic systems using advanced non-linear prediction method// Dynamical Systems – Theory and Applications, Eds. J. Awrejcewicz et a.-2013.-Vol.1.-P.145-152.
25. *Khetselius O.Yu.*, Hyperfine structure of atomic spectra.-Odessa: Astroprint, 2008.
26. *Khetselius O.Yu., Lopatkin Yu.M., Dubrovskaya Yu.V., Svinarenko A.A.*, Sensing hyperfine-structure, electroweak interaction and parity non-conservation effect in heavy atoms and nuclei: new nuclear Qed approach// Sensor Electr. and Microsyst. Techn.-2010.-N2.-P.11-19.
27. *Khetselius O.* Relativistic perturbation theory calculation of the hyperfine structure parameters for some heavy-element isotopes//Int. J. Quant.Chem.-2009.-Vol. 109.- P.3330-3335.
28. *Khetselius O.* Relativistic calculation of the hyperfine structure parameters for heavy elements and laser detection of the heavy isotopes//Phys.Scr.-2009.-Vol. 135.-P.014023
29. *Ivanov L., Ivanova E., Knight L.* Energy Approach to consistent QED theory for calculation of electron-collision strengths//Phys.Rev.A.-1993.–Vol.48.–P.4365.
30. *Glushkov A.V., Rusov V.D., Ambrosov S.V., Loboda A.V.*, Resonance states of compound super-heavy nucleus and EPPP in heavy nucleus collisions // New Projects and New Lines of research in Nuclear physics. Eds. Fazio G., Hanappe F.-Singapore: World Sci., –2003. –P.142-154.

31. Solatz R.W., May C.A., Carlson L.R. et al, Detection of Rydberg states in atomic uranium using time-resolved stepwise laser photoionization // Phys.Rev.A. – 1976. –Vol.14, –N3. –P.1129-1148.
32. Ambrosov S., Ignatenko V., Korchevsky D., Kozlovskaya V. Sensing stochasticity of atomic systems in crossed electric and magnetic fields by analysis of level statistics for continuous energy spectra// Sensor Electr. and Microsyst. Techn. – 2005. – Issue 2. –P.19-23.
33. Ambrosov S., Khetselius O., Ignatenko A. Wannier-Mott exciton and H, Rb atom in a DC electric field: Stark effect// Photoelectronics.–2008.–Vol.17.–P. 84-87.
34. Glushkov A.V., Khetselius O.Yu., Svinarenko A.A., Buyadzhi V.V., Methods of computational mathematics and mathematical physics. P.1. TES: Odessa, 2015
35. Glushkov A.V., Kondratenko P.A., Lepikh Ya.I., Fedchuk A.P., Svinarenko A.A., Lovett L. Electrodynamical and quantum - chemical approaches to modelling the electrochemical and catalytic processes on metals, metal alloys and semiconductors // Int. J. Quant. Chem.–2009.–Vol.109(14).–P.3473-3481.
36. Prepelitsa, G., Buyadzhi, V., Ternovsky, V. Non-linear analysis of chaotic self-oscillations in backward-wave tube//Photoelectr.–2013.–Vol.22.– P.103-107.

**Глушков О.В., Хецеліус О.Ю., Кузнєцова Г.О.,
Свинаренко А.А., Терновський В.Б..**

Оптимальна лазерно-фотоіонізаційна схема розділення важких ізоотопів в газових сепараторних приладах

АНОТАЦІЯ

Запропоновано ефективний підхід до визначення параметрів оптимальних схем методу лазерної селективної фотоіонізації атомів (елементів і ізоотопів) з кінцевою іонізацією за рахунок зіткнень, іонізацією імпульсним електричним полем, іонізацією через високо лежачі (рідбергівські) стани і вузькі автоіонізаційні резонанси для поділення важких ізоотопів в газових сепараторних пристроях. На основі теорії оптимального управління і розроблених раніше квантових моделей обчислення характеристик елементарних атомних процесів чисельно реалізовані оптимізаційні моделі поділення ізоотопів в схемі селективної лазерної фотоіонізації з іонізацією за рахунок зіткнень в газових сумішах, іонізацією імпульсним електричним полем, автоіонізацією і т.і. Отримані дані кількісно підтверджують перспективність методу лазерної фотоіонізації з кінцевою іонізацією за рахунок зіткнень, іонізацією імпульсним електричним полем, іонізацією через рідбергівські стани та вузькі автоіонізаційні резонанси і дають набір параметрів шуканих оптимальних схем, зокрема, оптимальної форми лазерного імпульсу для ізоотопів рубідію та урану.

Ключові слова: газовий сепаратор, поділення ізоотопів, метод лазерної фотоіонізації, теорія оптимального управління

**Глушков А.В., Хецелиус О.Ю., Кузнецова А.А.,
Свинаренко А.А., Терновский В.Б.**

Оптимальная лазерно-фотоионизационная схема разделения тяжелых элементов в газовых сепараторных устройствах

АННОТАЦИЯ

Предложен эффективный подход к определению параметров оптимальных схем метода лазерной селективной фотоионизации атомов (элементов и изотопов) с конечной ионизацией за счет столкновений, ионизацией импульсным электрическим полем, ионизацией через высоко лежащие (ридберговских) состояния и узкие автоионизационные резонансы для разделения тяжелых изотопов в газовых сепараторных устройствах. На основе теории оптимального управления и разработанных ранее квантовых моделей вычисления характеристик элементарных атомных процессов численно реализованы оптимизационные модели разделения изотопов в схеме селективной лазерной фотоионизации с ионизацией за счет столкновений в газовых смесях, ионизацией импульсным электрическим полем, автоионизацией и т.д. Полученные данные количественно подтверждают перспективность метода лазерной фотоионизации с конечной ионизацией за счет столкновений, ионизацией импульсным электрическим полем, ионизацией через высоко лежащие (ридберговских) состояния и узкие автоионизационные резонансы и дают набор параметров искомых оптимальных схем, в частности, оптимальной формы лазерного импульса для изотопов рубидия и урана.

Ключевые слова: *газовый сепаратор, разделения изотопов, метод лазерной фотоионизации, оптимальное управление.*

УДК 574:378 (53.08)

Андріанова І.С., Герасимов О.І., Курятников В.В., Співак А.Я.

Одеський державний екологічний університет, вул. Львівська, 15, м. Одеса

E-mail: kuryatnikov1@ukr.net

Концептуальні питання освітньо-професійної підготовки фахівців з спеціальності «Технології захисту навколишнього середовища»

Складання освітніх програм підготовки фахівців у галузі захисту навколишнього середовища потребує чітких уявлень про концепції, місце базових дисциплін і основних питань майбутньої спеціальності. Розглянуті особливості методологічних аспектів опису рівнів та оцінки якості освіти у термінології компетентностей та результатів навчання. Вони полягають у превалюванні компетентностей, що мають фізичний зміст та забезпечують наповнення «ядра» освітньої програми фізичними принципами, методами та моделями.

Вивчення забруднювальних процесів у природних об'єктах потребує знань фізики аеродисперсних систем у зв'язку з вирішенням питань аерозольних викидів в атмосферне повітря, знань фізики дисперсних замулених скидів у водне середовище, знань та розуміння фізичних явищ процесів тепло-масопереноса у ґрунті, як у гранульованій системі, знань фізики зовнішніх випромінювань, включаючи звукові, теплові, електромагнітні, зокрема, іонізуючі випромінювання, та вплив їх на оточуюче середовище.

Особливості освітньої системи підготовки фахівців у галузі захисту навколишнього середовища враховують задачі системної радіоекології, серед яких особливо важливими є задачі радіаційного моніторингу. Запропонований концептуальний підхід вивчення радіоекології не в цілому, змішуючи закони фізики, хімії та, наприклад, біології, а за окремими галузями, при тому системно.

Ключеві слова: *системна радіоекологія, фізика дисперсних систем, гранульовані системи*

Вступ. Метою статті є розгляд особливостей освітньої системи підготовки фахівців у галузі технологій захисту навколишнього середовища із забезпеченням фізичного змісту навчання, зокрема, врахуванням задач фізики аеродисперсних систем та системної радіоекології.

Серед основних загальних методологічних принципів і підходів у розвитку сучасних технологій із захисту навколишнього середовища є:

- системний підхід, орієнтований на вивчення природних об'єктів в умовах забруднення, впливу зовнішніх випромінювань, включаючи звукові, теплові, електромагнітні, іонізуючі випромінювання, вивчення різноманітних зв'язків між окремими елементами складної системи, якою є довкілля, та підпорядкування цих елементів, що стосуються фізичних та інших аспектів;
- комплексність, на основі якої розглядаються різні сторони екологічних процесів, а також загальний характер, пов'язаний з фізикою дисперсних систем, вивченням багатьох забруднювальних процесів - аерозольних викидів в атмосферне повітря, дисперсних замулених скидів у водне сере-

довище, фізичних явищ процесів у ґрунті, як у гранульованій системі, впливу випромінювань і т.ін.;

- моделювання як метод формалізованого опису об'єктів дослідження у дисперсному або гранульованому стані.

Застосування цих методів і підходів, і перш за все використання методу системно-структурного аналізу в поєднанні з методом моделювання, створення та вивчення різних екологічних моделей дозволяє останнім часом говорити про важливе значення у розвитку технологій захисту навколишнього середовища таких фізичних дисциплін, як системна радіоекологія [1- 3], фізика дисперсних систем, включаючи питання фізики гранульованих систем, що інтенсивно вивчаються в останні часи.

Задачі, які ставляться перед усім у підготовці фахівців з технологій захисту навколишнього середовища пов'язані з історичними аспектами напрямку роботи екологічного університету, послідовності вивчення природних гідрометеорологічних процесів, а також роботи кафедри у вивченні фізики і радіоекології.

1. Задачі системної радіоекології. Сучасна радіоекологія – синтетична дисципліна, яка пов'язана з багатьма природничими та гуманітарними науками.

У системній радіоекології можна виділити основні методи та моделі, які мають певний характер взаємодій, та досліджувати ці взаємодії.

Це концептуальний підхід, який дозволяє розглядати радіоекологію не в цілому, змішуючи закони фізики та, наприклад, біології, а за окремими галузями [4].

Основна задача системної радіоекології при такому підході – це статистичний аналіз структури складних природних систем, визначення статистичних розподілів факторів радіаційного забруднення об'єктів довкілля, доз випромінювання і радіаційних характеристик опромінених об'єктів.

Вирішення цієї задачі дозволяє здійснювати прогноз динаміки складних радіоекологічних систем, умов їх функціонування, прогнозувати радіоекологічні ризики [1-4].

Більш, ніж 30-річний досвід роботи кафедри загальної та теоретичної фізики ОДЕКУ наводить на думку, що викладання системної радіоекології в рамках освітньо-професійної програми (ОПП) за фахом «Технології захисту навколишнього середовища» повинно передбачати розгляд питань, що складають фундаментальну базу дисципліни, та потребують у теперішній час подальшого розвитку і додаткових наукових досліджень:

- радіаційний моніторинг радіоактивного забруднення та його перерозподілу;
- статистичний аналіз даних радіаційного моніторингу, розрахунки статистичних характеристик поля радіаційного забруднення;
- оцінка надійності методів і засобів контролю;
- аналіз адекватності радіаційного стану середовища встановленим на Україні нормативам [5-6];
- моделювання радіоекологічних процесів, зокрема, моделювання динаміки міграції радіоактивного забруднення та його перерозподілу;
- статистичні закони спектроскопії іонізуючого випромінювання, справжні і

апаратні функції розподілів в спектроскопії, зокрема в гамма-спектрах;
- моделювання спектрів гамма-випромінювання.

Особлива увага при підготовці фахівців повинна приділятися фізичному характеру зовнішнього впливу на об'єкти навколишнього середовища, який являє собою активні та пасивні фактори (радіаційне опромінювання, електромагнітне, акустичне, теплове випромінювання).

Що стосується досліджень питань екологічного моніторингу - потрібно виділити питання вивчення дисперсних систем в об'єктах навколишнього середовища, якими є атмосферне повітря, водне середовище і ґрунт.

Для атмосфери - визначення параметрів статистичних розподілів потужності газоаерозольних викидів радіоактивних речовин у атмосферу у зоні, наприклад, АЕС є необхідним для отримання імовірнісної оцінки ефективності контролю неперевикнення значень гранично допустимих викидів, які забезпечується прийнятими величинами контрольних рівнів викидів окремих компонент. Як свідчать дані моніторингу [7, 8], динаміка викидів інертних радіоактивних газів, довго живучих нуклідів і I^{131} в стаціонарному режимі експлуатації АЕС характеризується незначними флуктуаціями щодо деякого середнього, не дуже великого рівня.

Статистичні розподіли потужності різних компонент газоаерозольних викидів в цілому непогано описуються гаусовим розподілом.

У тому випадку, коли середнє значення вимірювального ефекту μ_E не є схильним до флуктуацій, можна вважати [9], що статистичні властивості реєстрованих відліків вже при порівняно невеликих середніх значеннях μ_E добре описуються нормальним законом розподілу:

$$p_E(x; \mu_E) = N(x; \mu_E, \sigma_E^2) \quad (1)$$

з характерною для пуассонівського розподілу дисперсією $\sigma_E^2 = \mu_E$.

Флуктуації даних вимірювання відбуваються внаслідок статистичної природи параметра A поля радіоактивного забруднення, що оцінюється, а також варіацій умов і параметрів вимірювання, які описуються величинами коефіцієнтів зв'язку X . Вводячи для A і X відповідні розподіли $p_A(x)$ і $p_X(x)$, для функції розподілу середнього значення μ_E вимірюваного ефекту отримуємо

$$P_{\mu_E}(x) = \int_0^{+\infty} p_A(\xi) p_X(x/\xi) \frac{d\xi}{\xi} \quad (2)$$

Для водного середовища суттєво зростає роль міграційних процесів. Моделювання процесів міграції радіонуклідів розвивається за декількома напрямками. Один з них стосується статистичної теорії, кінцевим результатом якої є гаусові моделі розподілу (гаусів розподіл) суміші в потоці викиду, другий – пов'язаний з розв'язком диференціальних рівнянь переносу типу

$$\frac{\partial C}{\partial t} + \frac{\partial(u_i C)}{\partial x_i} = \frac{\partial}{\partial x_i} \left(D_i \frac{\partial C}{\partial x_i} \right) + \lambda C + \sum_j R_j \quad (3)$$

де C – концентрація радіонуклідів, x_i – координата, λ – константа розпаду, u_i – швидкість течії уздовж x_i , D_i – ефективний дифузійний коефіцієнт, R_j – потужність джерел викиду.

У випадку стаціонарності потоку на великих відстанях від місця викиду для замулених у турбулентному потоці радіонуклідів розв'язок рівняння (3) при умові, що $\sum R_j = 0$, має вигляд:

$$C = C_0 e^{-\frac{x}{u}(b+\lambda)}, \quad (4)$$

де $b = \frac{v_s^2}{D} u_x$ – константа осадження частинок, v_s – швидкість стоксової седиментації частинок.

Для визначення перерозподілу радіонуклідів в біосфері моделюється також міграція їх по біологічним та харчовим ланцюжкам. З цією метою використовують модель „хижак-жертва”, „камерні моделі” та інші.

Змінення функції розподілу, що досліджується, описується еволюційними рівняннями, наприклад, рівнянням Фоккера – Планка [9].

У ґрунтовому радіоекологічному моніторингу можна вважати, що ґрунт – це: 1) складна гранульована система, 2) неоднорідність радіаційного забруднення поверхні ґрунту пов'язана з нерівномірністю геохімічних ландшафтів (автономних ландшафтів, геохімічних бар'єрів і ін.).

Тоді, наприклад, для оптимізації процесів дезактивації і досягнення економічного ефекту за рахунок фрагментарної дії розглядається можливість використання методу діаграм Вороного. В рамках стереологічного аналізу розглянуто випадок двомірної системи дисків – фігур Вороного, при якому встановлені зв'язки між розподілами параметрів моделюючої функції і характеристиками структур, які спостерігаються в конфігураційному просторі [10]. Для апроксимації функції розподілу площ фігур Вороного використовується також класична теорія моментів [11].

2. Особливості освітньої системи підготовки фахівців у галузі захисту навколишнього середовища з врахуванням задач системної радіоекології.

Метою підготовки фахівців у галузі захисту навколишнього середовища, здатних до побудови фізико-технічних концепцій, фізичних моделей, методів та засобів захисту довкілля, обумовлені особливості освітньої програми з ТЗНС:

- одне з центральних місць фізики та дисциплін радіоекологічного напрямку серед інших дисциплін освітньої програми;
- вивчення фізичних моделей систем довкілля (агрегатні, термодинамічні, суцільно-механічні, за характером – нелінійні, динамічні та стохастичні);
- акцент на фізичному характері зовнішнього впливу, який являє собою активні та пасивні фактори (радіаційне опромінювання, електромагнітне, акустичне, теплове випромінювання, шкідливі домішки);
- використання у навчанні статистичних методів.

Сучасні методи моделювання освітньої системи підготовки за європейськими стандартами [12] засновані на виділенні та класифікації основ-

них, загальних та професійних так званих компетентностей, досягнення яких ставиться за мету освітньої підготовки.

Для випадку освітньої програми підготовки фахівців у галузі захисту навколишнього середовища наявні особливості методологічних аспектів опису рівнів та оцінки якості освіти у термінології компетентностей та результатів навчання [13]. Вони полягають у превалюванні компетентностей, що мають фізичний зміст та забезпечують наповнення «ядра» освітньої програми фізичними принципами, методами та моделями. У кластері головних (нормативних) спеціалізовано-професійних компетентностей (КСП) вони складають 75%; у кластері варіативних КСП – 50%.

Основні компетентності КСП, що мають фізичне наповнення:

- здатність використовувати фізичні принципи в екології та закони теоретичного опису властивостей систем із складною морфологією, володіння методичною базою екологічної фізики, застосовуючи її до розв'язання задач захисту навколишнього середовища.
- здатність застосовувати теоретичні концепції, що базуються на досягненнях фундаментальних наук до моделювання динаміки станів систем довкілля, оцінки та прогнозування наслідків впливу зовнішніх факторів з метою вибору адекватних заходів убезпечення елементів довкілля. на основі знань статистичних законів виявляти негативний вплив зовнішніх збурень на об'єкти навколишнього середовища;
- здатність застосовувати методи статистичного аналізу до даних спостережень. Володіння методами статистичної фізики, молекулярної фізики та термодинаміки для опису та прогнозування міграції забруднюючих речовин у навколишньому середовищі;

Разом із компетентностями у методології освіти зараз використовують категорію «результати навчання». Відповідними до указаних компетентностей результатами є:

- вміти здійснювати фізичне моделювання кінетичних процесів у задачах довкілля, прогнозування характеру міграції забруднюючих речовин у біосфері;
- вміти визначати на основі знань статистичних розподілів характер, критерії та параметри перерозподілу шкідливих речовин в об'єктах навколишнього середовища та описувати їх динаміку.

Ці компетентності та результати навчання віддзеркалюють у тому числі важливу роль дисципліни «Спецрозділи радіоекології», яка включає в себе як питання моніторингу, так і радіоекології – системної та за галузями, в освітній підготовці фахівців за спеціальністю ТЗНС.

Питання системної радіоекології в освітній системі підготовки фахівців у галузі захисту навколишнього середовища тісно пов'язані з дисциплінами, які вивчають студенти на бакалаврському та магістерському рівнях - «Екологічна фізика», «Теоретичні основи фізики іонізуючого випромінювання», «Моделювання в задачах захисту довкілля», «Фізика складних, нелінійних, нерівноважних систем довкілля» «Методи математичної та теоретичної фізики в екологічних дослідженнях» та ін.

Зміст та назва дисциплін, підтверджує особливу роль фізики у формуванні фахівця, здатного вирішувати важливі екологічні задачі.

Мета цих дисциплін полягає у формуванні у студентів знань фізичних методів та засобів захисту об'єктів навколишнього середовища, здатності застосовувати для захисту екосистем адекватні до умов галузі сучасні технології.

На основі фундаментальних знань фізики студент отримує вміння та навички виявляти негативний вплив зовнішніх збурень на об'єкти довкілля, оцінювати небезпеку техногенних випромінювань та забруднюючих речовин.

3. Моделювання спектрів гамма-випромінювання та використання віртуальної гамма-лабораторії GAMMALAB у навчальному процесі. В останній час в Україні все більша увага приділяється задачам удосконалення системи контролю радіоактивних матеріалів, основні з яких:

- удосконалення гамма-спектрометричних методів контролю і аналізу речовини по радіонуклідному складу, які використовуються у таких галузях, як екологія та охорона навколишнього середовища, митний контроль, сертифікація продукції та т. ін.;
- навчання персоналу сучасним методам роботи із гамма-спектроскопічним обладнанням;
- моделювання спектрального розподілу джерел довільного радіонуклідного складу, трансформація спектра при взаємодії іонізуючого випромінювання з речовиною, перетворення спектра в апаратурний при реєстрації детектором.

Потужним методом у навчанні студентів у цьому напрямі на будь-якому етапі їх підготовки в ОДЕКУ є лабораторний практикум на комп'ютерній основі GAMMALAB, призначений для моделювання в реальному часі апаратурних гамма-спектрів напівпровідникових та сцинтиляційних детекторів під час вимірювань джерел довільного радіонуклідного складу.

Комплекс інтегровано до спектрометричного програмного забезпечення, яке постачається під маркою «ЛСРМ» - відомого виробника програмних продуктів у галузі спектрометрії [14].

GAMMALAB - програмний комплекс для емуляції апаратурних гамма-спектрів у реальному часі, який уявляє собою:

- гамма-спектрометричну лабораторію на комп'ютерній основі із віртуальними детекторами та джерелами;
- інтегрований у спектрометричне програмне забезпечення пакет “ЛСРМ”;
- може використовуватися при навчанні роботі із спектрометрії;
- може використовуватися для калібрування вимірювальної апаратури у тих випадках, коли атестовані джерела випромінювання відсутні;
- моделювання джерел довільного радіонуклідного складу.

Принципи моделювання спектрів та логіка побудови системи “ГАММА-ЛАБ” засновані на:

- відповідності між істинним та апаратурним спектрами, яка описується функцією відгуку $K(E, E^1)$, що дає імовірність того, що ядерна частинка з енергією E зареєструється приладом, як частинка з енергією E^1 ;

- найбільш загальний зв'язок між істинним спектром, що описується функцією $\varphi(E)$, і апаратним спектром $\psi(E^1)$ дається інтегральним рівнянням Фредгольма 1-го роду:

$$\psi(E^1) = \int_0^{\infty} K(E, E^1) \cdot \varphi(E) dE, \quad (5)$$

- фізичний спектр віртуального джерела заданого радіонуклідного складу є суперпозицією спектрів моноліній у відповідності з інтенсивністю ліній випромінювання;
- моделювання гамма-спектрометричних вимірювань складається у розрахунках спектра випромінювання джерела, його перетворенні з урахуванням апаратних ефектів та передачі у зовнішню програму для обробки.

Приклади змодельованих апаратних гамма-спектрів для різних за складом радіонуклідів наведені на рис. 1-2.

В Одеському державному екологічному університеті підготовка фахівців здійснюється по бакалаврському та магістерському рівнях вищої освіти. На обох рівнях особливістю навчання є наявність лабораторного практикуму, метою якого є придбання вмінь та навичок у роботі із радіоактивними ізотопами при вивченні роботи радіометрів, дозиметрів та визначенні за їх допомогою радіоактивності, доз або потужності доз випромінювання. До недавнього часу можливість опромінювання завжди ускладнювала процес навчання студентів. Однак у теперішній час є можливість запобігти цим труднощам шляхом використання віртуальних джерел іонізуючого випромінювання, або їх моделей.

Використання віртуальної лабораторії ГАММАЛАБ розпочинається на лабораторних заняттях з дисципліни «Радіоекологія». Перш за все – це знайомство з фізичними та апаратними спектрами випромінювання радіоізотопів. При цьому вирішуються задачі:

- вивчення експериментальних методів визначення спектрів гамма-випромінювання та інтерпретація спектрів;
- знайомство з роботою детекторів іонізуючого випромінювання, принципом

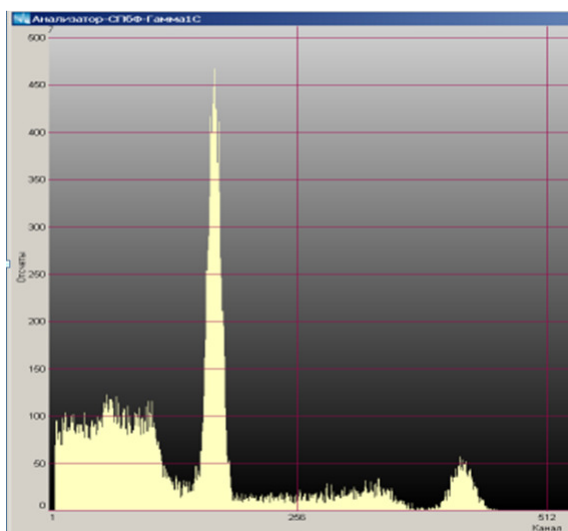


Рис.1. Спектр ізотопів I-125, U-230, Na-22

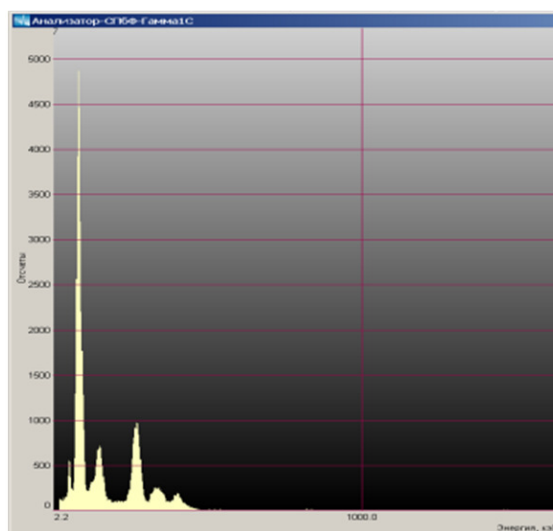


Рис.2. Спектр ізотопів Ra-222, Rn-220, K-40, Ra-223

роботи аналізатора імпульсів та правилами проведення вимірювань спектрів випромінювання при перегляданні відеофільмів реальної роботи з джерелами;

- вивчення загальної схеми і принципу роботи гамма-спектрометра.

При вивченні розділу “Фізичні основи радіометрії та дозиметрії” в ході виконання лабораторних і практичних робіт та при проведенні навчальної практики розглядаються питання:

- ознайомлення із структурою програмного навчального комплексу ГАММА-ЛАБ та його можливостями;
- вивчення послідовності проведення його енергетичного калібрування;
- вивчення принципів визначення радіоактивності ізотопів по спектру випромінювання;
- вивчення процесу вимірювань гамма-фону;
- переглядання відеофільмів та виконання завдань із переліку програмного пакету ГАММАЛАБ.

У розділі “Спектроскопія іонізуючого випромінювання” дисципліни «Спецрозділи радіоекології» та в ході навчальної практики у магістрів – питання:

- калібрування гамма-спектрометра по ефективності реєстрації;
- створення шаблонів джерел випромінювання у програмному комплексі ГАММАЛАБ;
- визначення для них геометричного фактора;
- емуляція дій персоналу на робочому місці – переміщення детектора та джерела, керування параметрами спектрометра (вмикання, вимикання, подача високої напруги та ін.), робота із штатною програмою спектрометра;
- набір спектрів у режимі реального часу, їх обробка та аналіз;
- визначення фізичних характеристик джерела випромінювання – ідентифікація джерела, визначення радіоактивності;
- визначення ізотопного складу, ступеня збагачування урану та ін.

Використання віртуальної гамма-лабораторії GAMMALAB у дистанційній формі навчання передбачає створення та використання віртуальних джерел іонізуючого випромінювання, дозволяє удосконалити та розвинути методи дистанційної форми навчання, коли студенту поза межами навчального закладу потрібно отримати та засвоїти практичні знання та вміння при роботі із лабораторними приладами.

Перспективи використання лабораторії ГАММАЛАБ у навчальному процесі.

- Підготовка дипломних проектів – наповнення програмного комплексу ГАММАЛАБ зовнішніми програмами (задачі дозиметрії, питання міграції радіонуклідів та ін.).
- Використання у навчальній практиці фахівців (бакалаврів та магістрів), які спеціалізуються у напрямку захисту навколишнього середовища та вивчають радіоекологію.

- Навчання слухачів факультету післявузівської освіти у рамках підвищення кваліфікації, наприклад по митному радіоекологічному контролю.
- Використання у задачах тестування програмного забезпечення та методик вимірювання у всіх випадках, коли атестовані джерела випромінювання із заданими властивостями (фізико-хімічними характеристиками, радіонуклідним складом, розмірами та ін.) відсутні.

Висновки. Розглянуті особливості освітньої системи підготовки фахівців у галузі захисту навколишнього середовища, які полягають у врахуванні задач фізики аеродисперсних систем, системної радіоекології та радіаційного моніторингу.

Використання віртуальної гамма-лабораторії GAMMALAB у наукових дослідженнях та викладанні системної радіоекології дозволяє:

- вирішувати задачі моделювання джерел довільного радіонуклідного складу, їх апаратурних гамма-спектрів;
- удосконалювати методи дистанційної форми навчання.

Література:

1. Спиридонов С.И. Системная радиоэкология. Моделирование экологических процессов и оценка радиационных рисков. // Радиационная биология. Радиоэкология. – 2009. – Том 49, № 3. – С.346-354.
2. Алексахин. Р.М., Спиридонов С.И., Спирин Е.В. Интегральные показатели радиационного воздействия предприятий открытого и замкнутого ядерных топливных циклов на окружающую среду «XLIII Радиоэкологические чтения В.М. Ключковского» // Радиационная биология. Радиоэкология. – 2015. – Том 55, № 3. – С.333-334
3. Спиридонов С.И. Перспективы системной радиоэкологии в решении инновационных задач ядерной энергетики // Радиационная биология. Радиоэкология. – 2014. – Том 54, № 4. – С.415-422.
4. Герасимов О.І. Радіоекологія за галузями. Підручник/ОДЕКУ. – Одеса: ТЕС, 2016. –100 с.
5. Норми радіаційної безпеки України. (НРБУ-97), Державні гігієнічні нормативи. – К.: Відділ Поліграфії Українського центру держсанепіднагляду МОЗ України, 1997. – 121 с.
6. Гусев Н.Г., Беляев В.А. Радиоактивные выбросы в биосфере. Справочник. 2-е изд. перераб. и дополн. – М.: Энергоиздат, 1991. – 256 с.
7. Хмельницкая АЭС. Данные для проведения оценки воздействия на окружающую среду. UKKE00001Y
8. Бруязкий Е.В. Теория атмосферной диффузии радиоактивных выбросов. – Киев: Институт гидромеханики НАН Украины, 2000. – 443 с
9. Худсон Д. Статистика для физиков. М.: Мир, 1967. – 243 с.
10. Герасимов О.І., Сомов М.М. Стереологічний аналіз локальної структури гранульованих матеріалів (Метод Вороного) // Вісник ОДЕКУ. – 2011. – Вип. 12. – С. 215-219

11. Герасимов О. І., Худинцев М.М. Побудови Вороного та класична теорія моментів у застосуванні до параметризації структури гранульованих матеріалів // Вісник ОДЕКУ. – 2015. – №19. – С. 170-174
12. Ключевые ориентиры для разработки и реализации образовательных программ в предметной области «Инженерная защита окружающей среды». Под редакцией: Дюкарев И. и др.: Университет Деусто Бильбао, 2013. – 86 с.
13. odeku.edu.ua. Освітні програми/ www.library-odeku.16mb.com Освітньо-професійна програма підготовки бакалаврів за спеціальністю 183 «Технології захисту навколишнього середовища»
14. Пакет программ LSRM-2000. Руководство пользователя.–Менделеево Московской обл.: ГП “ВНИИФТРИ”, ООО “ЛСРМ”, <http://www.lsrn.ru>.

Andrianova I.S., Gerasimov O.I., Kuryatnikov V.V., Spivak A.Ya.

Conceptual issues of professional education of specialists in the "Environmental Protection Technologies"

SUMMARY

Composing the programs for the education of specialists in the field of environmental protection requires clear ideas about the concepts, place of basic disciplines and the main issues of the future specialty. Peculiarities of methodological aspects of description of levels and assessment of quality of education in terminology of competences and learning outcomes are considered. They consist in the predominance of competencies, that have a physical meaning and ensure the filling of the "core" of the educational program with physical principles, methods and models.

The study of polluting processes in natural objects requires knowledge of the physics of aerodisperse systems in connection with the solution of aerosol emissions into the atmosphere, knowledge of the physics of the dispersible silt-covered upcasts into the aquatic environment, knowledge and understanding of physical phenomena of heat and mass transfer processes in soil, as in the granular system, knowledge of the physics of external radiation, including sound, heat, electromagnetic, in particular, ionizing radiation, and their impact on the environment.

Peculiarities of the educational system of training specialists in the field of environmental protection take into account the tasks of systemic radioecology, among which the tasks of radiation monitoring are especially important. The conceptual approach to the study of radioecology is proposed not as a whole, mixing the laws of physics, chemistry and, for example, biology, but by individual branches, and systematically.

Keywords: *system radioecology, physics of dispersed systems, granular systems.*

**Герасимов О.І., Андріанова І.С., Сідлецька Л.М., Співак А.Я.,
Кусятников В.В., Кільян А.М.**

*Одеський державний екологічний університет
E-mail: gerasymovoleg@gmail.com*

Технології радіаційного захисту з використанням гранульованих матеріалів

Технологічні подолання потенційної загрози зниження якості радіаційних монолітних конструкцій захисних екранів, які знаходяться під постійним впливом іонізуючого випромінювання (внаслідок радіаційного окрихчування) є однією з найактуальніших задач забезпечення захисту від радіаційного опромінювання.

Метою роботи є проведення порівняльного аналізу якості (в сенсі радіаційного захисту) монолітних та гранульованих захисних екранів. На відміну від монолітних прототипів гранульована конгломерація має наочні переваги, які полягають в уникненні руйнівних процесів радіаційного окрихчування, спрощенні заміни та маніпулювання (уцілювання та компактизація), а також утилізації. Важливо підкреслити, що захисні властивості гранульованих екранів майже не відрізняються від монолітних аналогів, а економічні переваги відповідних технологій в той же час є суттєвими.

Наданий матеріал є фактично формулюванням задачі про теоретичне обґрунтування переваг використання гранульованих матеріалів (у порівнянні із монолітними) в технологіях радіаційного захисту на підставі аналізу, як фізичних механізмів, і форм-факторів взаємодії нейтронного та гамма випромінювання із речовиною із розвиненою у мікро-масштабі морфологією.

Ключові слова: *радіаційне окрихчування, гранульовані матеріали, іонізуюче випромінювання, технології радіаційного захисту*

Вступ. В сучасному світі у всіх країнах, де використовують ядерну енергетику, найважливішим питанням є утилізація та убезпечення відпрацьованих радіоактивних речовин (як рідких, так і твердих). Методи та матеріали, що використовують для екранування контейнерів та захисту від шкідливих наслідків зберігання відходів є різними. В даній роботі розглянута концепція раціонального використання властивостей гранульованих захисних екранів [1].

Розв'язок питання про поводження з радіоактивними відходами (РАВ) передбачає оцінку різних категорій і методів їх зберігання, а також забезпечення низки вимог щодо захисту навколишнього середовища. Кінцевою метою є ізоляція відходів від біосфери на тривалі періоди часу, забезпечення того, що залишкові радіоактивні речовини, які досягають біосфери, будуть у незначних концентраціях порівняно, наприклад, з природним фоном радіоактивності, а також забезпечення впевненості в тому, що ризик при недбалому втручанні людини буде малим.

Одним з технологічних методів вирішення цієї проблеми є довготривале зберігання РАВ в спеціалізованих модулях, в які поміщують контейнери з відходами. Проте, не дивлячись на високу експертну оцінку, яку дають таким модулям, вони мають ряд недоліків, наприклад, однією з головних проблем є

те, що технологічно передбачено для додаткового захисту використовувати цементні матеріали, якими заповнюють порожній простір, утворений навколо контейнера. У якості заповнювача використовують цементуючі монолітні матеріали. Затверділий монолітний цементний матеріал ліквідує пустоти і створює достатньо надійний захист від дії радіаційного опромінення. Але, в той же час, його використання не є економічно та технологічно привабливим. Так, відомо, що тривала дія радіації призводить до окрихчування монолітного цементного матеріалу [2]. До того ж, деякі критичні стани навколишнього середовища (наприклад: сейсмічна активність) можуть викликати його пошкодження у вигляді формування дефектів, сколів, тріщин чи інших деформацій.

У якості заміни дорого вартісних та громіздких цементних матеріалів ми пропонуємо використовувати мікро-механічні конгломерації (гранульовані матеріали) із маніпулюємими та прогнозуємими властивостями у сенсі задачі радіаційного захисту. Подібні матеріали у достатній кількості представлені та традиційно за відомими існуючими технологіями видобуваються у навколишньому середовищі, при цьому їх власний природний радіаційний фон зазвичай є незначним [3].

1. Радіаційний захист за допомогою монолітного модуля. Найбільшу небезпеку для живих організмів представляють гамма-промені і нейтронне випромінювання. У спорудах захисту від гамма-випромінювання найбільше значення відіграє товщина і маса огороження. Ефективний захист від нейтронного випромінювання досягається, якщо матеріал містить велику кількість водню.

Бетон є ефективним матеріалом для захисту від ядерних випромінювань, оскільки в ньому поєднуються висока густина і вміст певної кількості водню в хімічно зв'язаній воді. Для зменшення товщини захисних екранів атомних електростанцій та підприємств з виробництва ізотопів поряд зі звичайним важким бетоном використовують густі бетони із середньою густиною від 2500 до 7000 кг/м³ і гідратні – з високим вмістом хімічно зв'язаної води.

У якості заповнювачів особливо густих бетонів використовують важкі природні або штучні заповнювачі: магнезитові, гематитові чи лимонітові залізні руди, барит, механічний скрап, свинцевий дріб і ін. Для одержання гідратних бетонів ефективними є матеріали, що мають високу густину і значний вміст хімічно зв'язаної води: лимоніт, серпентиніт і т. ін. [4]. Для покращення захисних властивостей у гідратні бетони вводять добавки, що підвищують вміст водню – карбід, бор, хлористий літій, сульфат кадмію й ін.

Вихідними показниками при підборі складу радіаційно-стійких бетонів є густина бетону, вміст хімічно зв'язаної води, а також міцність і легкість заповнення. Захисний бетон, що використовується для влаштування екранів ядерних реакторів, повинен мати також підвищену термостійкість, високу теплопровідність, низькі значення усадки, коефіцієнта термічного розширення і повзучості.

З метою захисту від радіаційного опромінення законодавчо встановлені максимальні значення допустимих доз опромінення. При використанні бетону для ослаблення впливу небезпечного випромінювання фахівець з радіаційного захисту повинен надати інженеру-бетоняру необхідні параметри для проекту-

Таблиця. Радіаційно-захисні властивості бетону

Випромінювання	Джерела випромінювання (приклади)	Вимоги до якості бетону для захисту від радіації
рентгенівське випромінювання	рентгенівські прилади, лінійний прискорювач	- звичайний бетон з $\rho R \geq 2,4 \text{ кг/дм}^3$ і товщиною близько 300 мм
α - випромінювання β -випромінювання	радіонукліди	- товщина бетону ~ мм
γ -випромінювання	ядерні реактори, радіонукліди, ядерні вибухи	висока щільність і / або - велика товщина
нейтронне випромінювання		- високий вміст хімічно зв'язаної води - добавки у вигляді бору, кадмію або гафнію - висока щільність - велика товщина

вання бетону з урахуванням конструктивних характеристик (наприклад, товщина будівельного елемента): щільність твердого бетону, вміст хімічно зв'язаної води.

Деякі радіаційно-захисні властивості бетону представлені у наданій таблиці.

Хоча модулі для зберігання радіоактивних відходів створюються з монолітного, досить товстого бетону, щоб зробити їх механічно міцними і нечутливими до води, як зазначено вище, може виникнути проблема появи тріщин, окрихчування, тощо. Такі процеси є наслідками створення під впливом постійно діючого опромінення структурних дефектів [2]. Як додатковий бар'єр для іммобілізації радіоактивних відходів всередині модуля використовують цементне затирання. Незважаючи на те, що модуль після цементного затирання потенційно здатний забезпечити зберігання контейнерів радіоактивних відходів протягом тривалого періоду часу, існують реальні умови, які можуть призвести до виникнення тріщин і подальшого витоку небезпечних речовин матеріалів відходів через стінки модулів і таке інше [5].

Ще один недолік, пов'язаний з використанням цементного розчину, – спливання (видавлювання) легких контейнерів під час завантаження в модуль цементного розчину. У цьому випадку, потрібно підштовхувати контейнер назад у внутрішній простір модуля до того, як цементний розчин затвердіє (зазвичай, ця функція потребує участі оператора), так, щоб кришка модуля прилягала належним чином. Це останнє ускладнює процедуру створення модуля.

Існують інші методи зберігання радіаційних відходів у підземному депозитарії, який фіксує матеріали відходів усередині твердого масиву, утвореного шляхом додавання до композиції затвердіваючих рідких розчинів. Однак такі методи практично не дають можливості для видалення (заміни) матеріалу заповнювача, якщо виникає проблема його заміни.

Отже, є потреба у розробленні більш оптимізованої технології упаковки, зберігання та конструкції модуля, які б усували порожній простір, але в той же час дозволяли у разі потреби легко вилучати контейнери з модулів зберігання. Такий модуль мав би включати стійкий бар'єр проти формування тріщин, здатний шляхом спрацювання відповідних фізичних механізмів перешкоджати формуванню потоку рідких відходів, щоб запобігти міграції радіонуклідів у навколишнє середовище.

На цьому шляху можна запропонувати гранульований або порошковий наповнювач, який є вочевидь вільним від радіаційного окрихчування та забезпечує легку можливість вилучення відходів з модуля зберігання, майже повністю заповнює порожній простір, який виникає між контейнером чи фракцією відходів і модулем, та діє як бар'єр (мембрана), здатний достатньо ефективно блокувати як випромінювання так і дифузійні (міграційні) процеси переносу (наприклад, рідини) [6].

2. Фізичні властивості гранульованих матеріалів. Переваги гранульованого захисного радіаційного екрану над монолітним. Поведінка гранульованих матеріалів при маніпуляціях над ними дійсно виглядає цілком специфічно. Так, наприклад, якщо повільно насипати пісок на підкладку, то пагорб роститиме, зберігаючи конусоподібну форму, поки кут біля основи не досягне деякого критичного значення. Після досягнення цього критичного параметра починається осипання верхніх шарів насипу, яке зовні нагадує лавину. Причому в лавиноподібному русі беруть участь лише частинки, що належать шару деякої товщини, – поблизу поверхні конусоподібного насипу, тоді як інший масив залишається в стані спокою. Дуже багато матеріалів, які оточують нас в повсякденному житті, становлять основу різних галузей індустрії (будівельної, хімічної, фармакологічної, харчової) знаходяться, якраз, в гранульованому стані. Взагалі, серед споживаних і використовуваних людством матеріалів в переважній більшості, на тій або іншій стадії виробництва, обробки, або споживання, вони знаходяться, переважно, або в рідкому, або в гранульованому станах [7].

Таким чином, окрім перспектив ефективного подальшого застосування гранульованих матеріалів, у зв'язку з їх унікальними властивостями, в технологіях, розвиток фундаментальної теорії, яка дозволила б зрозуміти і передбачити особливості їх поведінки, є дуже актуальним завданням сьогодення.

Дуже важливим в поведінці гранульованих матеріалів є власне те, що обумовлює дисипативний характер системи цих матеріалів, і як наслідок – незвичайну їх поведінку, що залежить від природи, форми, розмірів частинок - гранул, а також від середовища, в яке вони поміщені. Всі властивості та поведінка гранульованих матеріалів часто нагадують, так би мовити, статистичні, хоча за своєю природною суттю, гранульований матеріал – механічна система, яка лише зовні показує колективну поведінку, ізоморфну, що вважається, внаслідок своєї нелінійності. Саме цей «колективний характер» поведінки гранульованих матеріалів мають на увазі фахівці, коли вони використовують термін «статистична механіка» гранульованих матеріалів. «Колективна поведінка» гранульо-

ваних матеріалів – це невідмінна характеристика всіх їх властивостей та параметрів [8].

За певних умов, та при певному розташуванні гранул, спостерігається явище спливання фрагменту гранульованого шару, яке використовується для захисту від шкідливих випромінювань. Це явище має абсолютно самостійну та унікальну фізичну природу, відмінну від своїх класичних прототипів. Відмінний шар гранул великої товщини на однорідно збурений у вертикальному напрямку горизонтальній підкладці покривається сіткою осередків (патернів), що мають специфічну симетрію наприклад – гексагональну та гептогональну, які залежать від умов збудження, товщини шару і типу гранул матеріалу. Вищеназване явище зовні нагадує те, що спостерігається під час тектонічних явищ на поверхні ґрунтів, причому, «рідка» гранульована фаза матеріалу співіснує з «твердою». Описана властивість суміші фаз надає можливість в особливому захисті від постійно діючого випромінювання ізоморфно по відношенню до явища формування та конвективності цього випромінювання. Ця властивість якісно відрізняється від раніш існуючих засобів захисту від випромінювання від відходів ядерної промисловості на базі залізобетонних конструкцій, де явища формування захисту не відбуваються ізоморфно. У бетонних конструкціях під впливом вологи, температури та випромінювання зміни проходять нерівномірно, що призводить до певних деформацій та руйнування конструкцій. Явище ізоморфності зусиль та характеристик, що розповсюджуються в напрямках гранульованих матеріалів дає змогу покращити властивості та ефективність захисних екранів, споруджених для захисту від шкідливих гамма-випромінювань. Всі ці перелічені явища та приклади докладно свідчать про особливу цінність та відмінні властивості гранульованих матеріалів на відміну від раніше застосованих. Гранульовані матеріали дають змогу спроектувати та налагодити впорядковані структури в мезо- і в макро- масштабах, що є одним з важливіших та ключових питань в справі захисту від шкідливих радіовипромінювань.

Головною перевагою використання гранульованих матеріалів для захисту від залишкової радіації є їх здатність до перерозсіювання і поглинання випромінювання та локалізація енергій в широких діапазонах значень. Гранульовані матеріали стійкі до дії радіації та впливу критичних навколишніх станів. Використання «гранульованих екранів» допоможе уникнути проблем пов'язаних з окрихчуванням та іншими деформаціями, які виникають в процесі експлуатації модулів з затверділим цементним матеріалом [9].

Висновки. Сформульована задача про використання гранульованих конгломератів в захисних модулях радіаційного захисту, яка потребує аналізу фізичних процесів, що супроводжують контакти захисних модулів із радіаційним випромінюванням, параметрів гранульованих екранів із урахуванням «пористої» структури мікро-механічної речовини. Попередній аналіз показує, що якісні параметри мікро-механічних систем майже не відрізняються від їхніх суцільних прототипів. З іншого боку, переваги гранульованих систем захисту полягають в уникненні в них ефектів радіаційного окрихчування, та відносній

легкості маніпулювання, транспортування та утилізації, а також, у економічності та можливості дотримання екологічних вимог.

Вищевказане, формулює актуальну задачу по розробці технології використання мікро-механічних (гранульованих матеріалів) в якості компонентів (наповнювачів) радіаційних захисних модулів.

Література:

1. *Герасимов О.І.* Теоретичні основи технологій захисту навколишнього середовища: навчальний посіб. // Одеськ. держ. екол. ун-т. Одеса: ТЕС, 2018. 228 с.
2. *Нотт Дж.Ф.* Основы механики разрушения. М.: Металлургия, 1978. 256 с.
3. *Герасимов О.І.* Фізика гранульованих матеріалів. Монографія. – Одеський державний екологічний університет. Одеса: ТЕС, 2015. 264 с.
4. *Худинцев М.М.* Методичні вказівки до видання курсових та дипломних робіт для студентів спеціальності екологія та охорона навколишнього середовища. / Одеськ. держ. екол. ун-т. Одеса: 2007 р. 20 с.
5. *Герасимов О.І., Сомов М.М.* Локальна структура гранульованих матеріалів // Одеськ. держ. екол. ун-т. Одеса: Вісник ОДЕКУ. – 2010. – вип.10. – 304 с.
6. *Бялковска Н.Г., Боголюбов В.М.* Проблеми поводження з твердими побутовими побутовими відходами в сільській місцевості – м. Київ Національний аграрний Університет, 2011. – 52 с.
7. *Урьев Н.Б., Потанин А.А.* Текучесть суспензий и порошков. – М.: Химия, 1992. – 323 с.
8. *Герасимов О.І., Худинцев М.М., Андріанова І.С., Співак А.Я.* Гранульовані матеріали в технологіях утилізації радіаційно шкідливих речовин. // Проблеми та перспективи формування Стратегії поводження з небезпечними відходами в Україні: законодавство, економіка, технології / К.: Центр екологічної освіти та інформації, 2016. С. 40-42
9. *Герасимов О.І., Кільян А.М., Андріанова І.С., Курятников В.В., Співак А.Я.* Технології дезактивації радіаційних забруднень за допомогою новітніх матеріалів: адсорбція у графенових матрицях. // Матеріали НАЦІОНАЛЬНОГО ФОРУМУ «Поводження з відходами в Україні: законодавство, економіка, технології» (22-23 листопада 2018, м. Київ), 8 с.

***Герасимов О.И., Андрианова И.С., Сидleckая Л.М., Спивак А.Я.,
Курятников В.В., Кильян А.М.***

Технологии радиационной защиты с использованием гранулированных материалов

АННОТАЦИЯ

Технологические преодоления потенциальной угрозы снижения качества радиационных монолитных конструкций защитных экранов, которые находятся под постоянным воздействием ионизирующего излучения (вследствие радиационного охрупчивания) является одной из самых актуальных задач обеспечения защиты от радиационного облучения.

Целью работы является проведение сравнительного анализа качества (в смысле радиационной защиты) монолитных и гранулированных защитных экранов. В отличие от монолитных прототипов гранулированная конгломерация имеет наглядные преимущества, которые заключаются в избегании разрушительных процессов радиационного охрупчивания, упрощении замены и манипулирования (уплотнение и компактизация), а также утилизации. Важно подчеркнуть, что защитные свойства гранулированных экранов почти не отличаются от монолитных аналогов, а экономические преимущества соответствующих технологий в то же время существенны.

Предоставленный материал фактически формулировкой задачи о теоретическом обосновании преимуществ использования гранулированных материалов (в сравнении с монолитными) в технологиях радиационной защиты на основании анализа, как физических механизмов, и форм-факторов взаимодействия нейтронного и гамма излучения с веществом с развитой в микро-масштабе морфологией.

Ключевые слова: радиационное охрупчивание, гранулированные материалы, ионизирующее излучение, технологии радиационной защиты

**Gerasymov O.I., Andrianova I.S., Sidletska L.M., Spivak A.Ya.,
Kuryatnikov V. V., Kilian A. M.**

Radiation protection technologies using granular materials

SUMMARY

Technological overcoming of the potential threat of a decrease in the quality of radiation monolithic structures of protective shields, which are under constant influence of ionizing radiation (due to radiation embitterment) is one of the most urgent tasks of ensuring protection against radiation exposure.

The aim of the work is to carry out a comparative analysis of the quality (in terms of radiation protection) of monolithic and granular protective screens. In contrast to monolithic prototypes, granular conglomeration has clear advantages, which are to avoid destructive processes of radiation embitterment, simplify replacement and handling (compaction and compaction), and disposal. It is important to emphasize that the protective properties of granular screens hardly differ from their monolithic counterparts, and the economic advantages of the corresponding technologies are significant at the same time. The material provided is actually the formulation of the problem on the theoretical substantiation of the advantages of using granular materials (in comparison with monolithic ones) in radiation protection technologies based on analysis as physical mechanisms and form factors of interaction neutron and gamma radiation with a substance with a developed morphology on a micro-scale.

Key words: radiation embitterment, granular materials, ionizing radiation, radiation protection technologies.

УДК 621.896

**Поповский А. Ю.¹, Алмоуз Б. А.², Бутенко А. Ф.², Конейка А. К.²,
Laurencas Raslavicius³**

¹ Национальный Университет «Одесская Морская Академия», Украина, 65029, Одесса, ул. Дидрихсона, 8

² Одесский национальный университет им. И. И. Мечникова. Украина, 65082, г. Одесса, ул. Дворянская, 2

³ Kaunas University of Technology, Lithuania, 44312 Kaunas, Kęstučio g. 27
E-mail: alexejpopovskij57@gmail.com

Эксплуатационные характеристики новых смазочных материалов биологического происхождения

В работе исследованы характеристики смазывающих сверхтонких слоев биосмазки СМО изготовленных из прибрежных водорослей P.Morimorfis. Одной из важных качеств масла является его маслянистость, смачиваемость им поверхностей пар трения. Она способствует формированию на последних необходим для надежной работы триады трения устойчивой разделительной пленки - поверхностному слою молекул с ориентационной упорядоченностью с прочностью, необходимой в режимах граничного трения. Структурные характеристики таких епитропно-жидкокристаллических (ЭРК) слоев являются существенно важными при выборе смазочного материала. Статическая пара трения исследовалась с помощью оптического метода измерения дихроизма примесного поглощения. Выявлено, что величина параметра порядка и равновесная толщина ЭРК слоя СМО значительно выше, чем в слоях алифатических углеводородов, которые являются основой современных минеральных масел. В динамической триаде трения исследовались реологические характеристики слоев этого слоя. Из полученных зависимостей эффективного коэффициента вязкости слоя (с ЭРК слоями) от температуры и скорости сдвига в нем, установленные эти же зависимости для толщины ЭРК слоя. Характерные структурные особенности ЭРК в слоях биосмазки связываются с особенностями формирования молекулярных ассоциатов олеиновой кислоты, которая является главной составной частью биосмазки.

Введение. Современные мощные энергетические установки (главным образом на транспорте) являются крупными потребителями не только топлива, но и ряда других рабочих веществ, к которым в первую очередь относятся смазочные материалы. При этом надежная и эффективная эксплуатация установок невозможна без технического обслуживания ее элементов, связанной с необходимостью правильного подбора материалов для смазок некоторых узлов, как самих двигателей, так и технических средств их обслуживающих. Современные разрабатываемые технологические смазочные средства должны обладать не только достаточно высокими смачивающими, смазочными и охлаждающими свойствами, но и удовлетворять другим эксплуатационным требованиям – таким, как не токсичность, антикоррозионность, стабильности бактериостойкость [1,2]. Повышенный расход смазочных материалов обуславливает необходимость их рециркуляции (с дополнительной фильтрацией после первичного использования). Однако при этом такие материалы должны обладать темпера-

турной стойкостью, а процесс фильтрации не должен изменять их основные характеристики.

В настоящее время успешно развиваются новые технологии синтеза возобновляемых топливно-смазочных материалов. Исходные биокomпоненты обуславливают отличие их состава и характеристик от традиционных современных материалов, полученных переработкой ископаемых ресурсов [3], поэтому представляется важным и актуальным исследование свойств этих материалов. В частности, практический интерес представляет исследование влияния свойств особого приповерхностного состояния в прослойках смазки триад трения на характер их функционирования.

Известно [4], что в некоторых органических жидкостях, к которым относятся и смазочные материалы, при определенных условиях (наличие активных поверхностных адсорбционных центров и анизометрия формы молекул вблизи поверхности подложек возможно образование тонких ориентационно-упорядоченных приповерхностных слоев – эпитропно-жидкокристаллической (ЭЖК) фазы [5], которые состоят из олигомерных структур [6]. «Ворс» последних повышает упруго-демпфирующие свойства смазочного материала и, как следствие, его сопротивление нормальным нагрузкам (препятствуют продавливанию смазывающей прослойки в режиме как статическом, так и граничного трения в радиально нагруженном валу обойме, поскольку несущая способность смазывающих пленок исчисляется десятками тысяч килограмм на см^2 [7]).

Используемые в настоящее время минеральные смазочные масла обычно представляют собой механическую смесь неактивных углеводородов, включая органические кислоты, смолы и другие поверхностно-активных веществ. Поэтому почти все смазочные масла образуют на металлических поверхностях эпитропно-жидкокристаллическую граничную фазу, обладающую более или менее прочной связью с поверхностью и продольной когезией. Физические характеристики ЭЖК слоев в значительной степени зависят от элементного состава смазки. Молекулы и сформированные из них молекулярные ассоциаты смазочного материала ориентируются в ЭЖК слое обычно гомеотропно (перпендикулярно к твердой поверхности), что позволяет представить для наглядности такой слой в виде «ворса» (рис. 1). Эта гипотеза выдвинутая в [8], нашла теоретическое обоснование в работе [6].

При относительном перемещении поверхностей трения "ворсинки" как бы изгибаются в противоположные стороны, вызывая деформацию продольного

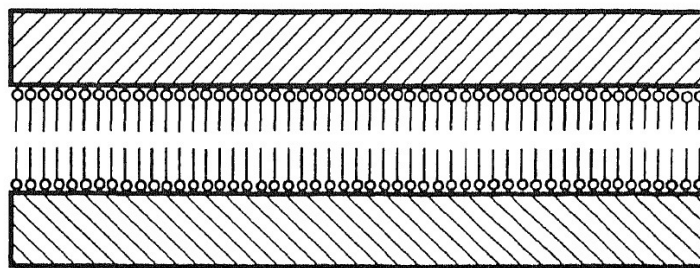


Рис. 1. Схематическая структура ориентации молекул в ЭЖК слое смазки

изгиба вектора директора (bendtype deformation). Такой «перекося» обуславливает повышение сопротивления пленки скольжению, а на восстановление ориентации олигомерных ассоциатов в исходное до перемещения положение (по нормали к подложке) – требуется некоторое, иногда не малое, время. Анизотропность смазочного материала в граничном слое приводит к тому, что в тангенциальном направлении «ворс» изгибается, а часть оторвавшихся от него ассоциатов увлекаются течением, способствуя в динамическом функционировании трибосопряжения снижению эффективного момента трения.

Поэтому наличие в смазочных материалах ЭЖК слоев определяет условия безаварийной эксплуатации и повышения ресурса работы механизма за счет минимизации износа его узлов трения.

1. Исследуемые препараты. Исследуемая смазка биологического происхождения производилась путем переработки микроводорослей класса **P.morformis**. Её химический состав, определенный хроматографически, представлен в таблице 1 [9]. Как видно из таблицы, основным компонентом биосмазки является олеиновая кислота – $C_{17}H_{33}COOH$, молекула которой изогнута в виде бумеранга, поэтому очевидно, что многие физические характеристики данной смазки будут подобны свойствам олеиновой кислоты.

2. Методы исследования. Важнейшими структурными параметрами ЭЖК слоя является величина его равновесной толщины d_{s0} и значение параметра структурного порядка S . При установлении этих величин использовались модифицированные [5] методы исследования ориентационной упорядоченности, существующей в объеме классических термотропных ЖК. В наших исследованиях применялись две методики: 1) измерения дихроизма поглощения (как неразрушающий метод оптического зондирования) и 2) ротационной вискозиметрии.

Как уже отмечалось в [10], структура матрицы основного соединения исследовалась путем измерения поглощения (в области атмосферного ультрафиолета) примесного красителя, растворенного в ней (т.н. метод «гость-хозяин»)¹.

Таблица 1. Состав биосмазки [9].

Название компонента – непредельной жирной кислоты	Число углеродных атомов и двойных связей	Относительное содержание, %	Погрешность определения, 10^{-3} %
Пальмитиновая	C16:0	2.65	5
Пальмито-олеиновая	C16:1	0.48	2
Стеариновая	C18:1	1.14	9
Олеиновая	C16:0	90.81	18
Линолиевая	C18:2	3.72	3
Линоленовая	C18:3	1.19	4

¹Отказ от более информативного [5, 11] анализа электронных полос собственного поглощения исследуемых смазочных материалов связан с тем, что их молекулы не содержат двойных химических связей, вследствие чего эти полосы расположены в области вакуумного ультрафиолета ($\nu > 50000 \text{ cm}^{-1}$).

При достаточной степени изоморфности молекул матрицы и примеси (сопоставимости структурные характеристики их молекул) получаемая этим методом информация также является достоверной. Применяемый краситель должен характеризоваться высокими значениями экстинкции и растворимости. В отличие от использованного ранее в исследованиях ЭЖК слоев нормальных алканов популярного органического красителя «судана черного» в качестве гостя при исследованиях прослоек биомасла применялся другой известный краситель – «судан красный» (максимум полосы поглощения $\lambda_{\max} = 0.472 \mu\text{m}$). Этот краситель, хотя и обладает несколько худшей степенью изоморфности молекул, по отношению к основной матрице, но существенно лучше растворяется в ней. Благодаря высокой экстинкции этого красителя даже при низкой концентрации ($C \sim 1-2$ весовых %) было возможно производить надежные исследования структуры тонких микронных прослоек и при этом наличие внедренных молекул красителя при таких концентрациях практически не влияло на структуру матрицы исследуемых препаратов.

В обеих методиках использовались рабочие кюветы, моделирующие триаду трения: исследуемые жидкие прослойки препарата, были ограничены твердыми подложками – диэлектрическими (кварц) или проводящими (металл) по природе.

В спектральных измерениях (в отсутствии течения прослойки, т.е. в статическом режиме работы триады) величина примесного дихроизма препарата в прослойке определялась ее сканированием «на просвет» монохроматическим световым зондом. Разный тип подложек и разное число активных центров на них, которые играют определяющую роль в свойствах индуцируемых ЭЖК слоев [6], обуславливал существенно различную величину равновесной их толщины d_{s0} . При этом в используемой геометрии эксперимента необходима прозрачность подложек. Для обеспечения прозрачности проводящих металлических подложек наносимый, вакуумным термическим напылением на кварц слой нихрома (С60: Ni40) был достаточно тонок ($h \sim 0.18 \mu\text{m}$). Во всех экспериментах предварительно формировалась клиновидная прослойка жидкости, однако способ ее формирования был различным в зависимости от величины равновесной толщины ЭЖК слоя d_{s0} . При исследованиях субмикронной прослойки, ограниченной кварцевыми подложками, окна кюветы сжимались для образования клиновидного воздушного зазора. Профиль воздушного клиновидного зазора определялся интерферометрически сканированием вдоль клина узким монохроматическим ($\lambda = 0.5 \mu\text{m}$) световым зондом. При исследованиях прослойки, ограниченной металлизированными подложками, применялись тонкие спейсеры ($H \sim 11.0 \mu\text{m}$), задающие при равномерном сжатии линейную клиновидность зазора в диапазоне $0 \div H$. Затем зазоры капиллярно заполнялись исследуемой жидкостью.

Полученные экспериментальные значения по светопропусканию прослойки на длине волны максимума поглощения примеси в зависимости от толщины зазора представлялись в полулогарифмических координатах с дополнительным нормированием на максимум светопропускания, отвечающее зоне оптического

контакта подложек. Из таких зависимостей определялась локальная (для каждой толщине d) величина оптической плотности прослойки $D_{opt} = f(d)$. Отклонение этой зависимости от линейной формы закона Бугера свидетельствует о неоднородной структуре – гетерофазности прослойки.

Одновременно с оптическими исследованиями структуры пристенных ЭЖК слоев в тонких смазывающих прослойках практически важным представлялось изучение их реологических характеристик, т.е. исследование динамического режима работы триады. Это связано с тем, что именно особенности реологических характеристик существенным образом влияют на работу узлов трения механизмов после пуска последних. Для проведения реологических измерений применялась ротационная пара специально сконструированного микровискозиметра [11, 12], моделирующая уже динамическую триаду трения. В режиме куэттовского течения измерялась зависимость эффективной вязкости тонких (толщиной $d \sim 1 \div 10$ мкм) прослоек препарата от скорости сдвиговой деформации γ (в диапазоне $\gamma = 100 \div 15000 \text{ с}^{-1}$). Толщина прослойки в процессе изотермического эксперимента (постоянство температуры прослойки фиксировалось с точностью 0.03 К электрическим термометром сопротивлений) контролировалась емкостным методом.

3. Полученные результаты и обсуждение. Экспериментальная толщинная зависимость оптической плотности препарата биомасла из *P. Moriformis* (РМО) была измерена нами для прослоек, ограниченных диэлектрическим и проводящими подложками, как это показано на рис.2.

Приведенная зависимость дает возможность определить среднее значение линейного коэффициента поглощения света $\mu = D / d$ прослойкой препарата. В области малых толщин прослойки этот коэффициент понижен и остается примерно (в пределах экспериментальной погрешности) постоянным, а затем, при превышении некоторой критической толщины прослойки начинает монотонно

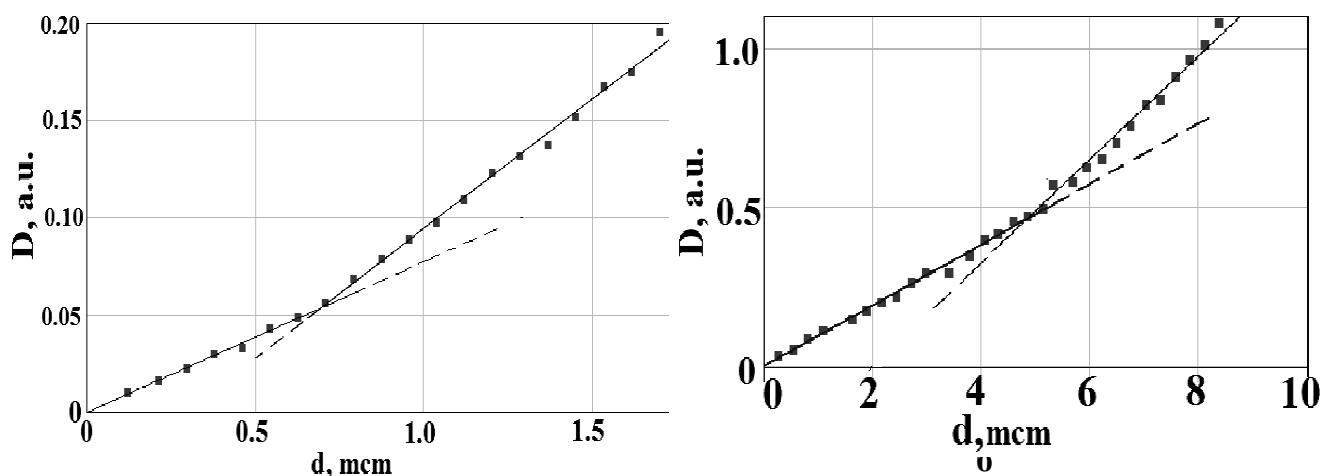


Рис. 2. Экспериментальные толщинные зависимости оптической плотности $D(d)$ раствора примесных молекул красителя «судан красный» в прослойке биомасла РМО. Температура – 20°C . Прослойка ограничена кварцевыми (а) и металлизированными(б) подложками. Концентрация гостя c в первом случае составляла $\sim 1.2\%$, а во втором – $\sim 1.46\%$.

возрастать, асимптотически приближаясь к коэффициенту поглощения объемной изотропной жидкости. Логично предположить, что структура прослойки биомасла РМО может быть, как и ранее, промоделирована в виде слоистой гетерофазной структуры. Вблизи подложек формируются пристенные ориентационно упорядоченные ЭЖК слои с практически постоянным значением коэффициента поглощения и, соответственно, постоянным параметром порядка (как матрицы, так и внедренного в нее «гостя»). Эти слои разделены центральной прослойкой объемной жидкости с нулевым параметром порядка и также постоянным коэффициентом поглощения.

Экспериментальные кривые на рис. 2 дают возможность аппроксимировать их ломаными линиями (двумя линейными зависимостями). Угловые коэффициенты наклона прямых, которые соответствовали линейным коэффициентам поглощения, выбирались из условия минимума суммарной дисперсии аппроксимируемой экспериментальной зависимости $D(d)$. Численное дифференцирование экспериментальной зависимости с учетом выбранной формы аппроксимации позволило получить толщинную зависимость локального коэффициента светопоглощения в исследуемой прослойке биомасла РМО (рис.3).

Это позволило установить структурные параметры ЭЖК слоев в каждом из случаев. В случае диэлектрических ограничивающих подложек значения линейных коэффициентов поглощения пристенного ЭЖК слоя и объемной изотропной жидкости соответственно равны – $\mu_s = 0.077 \mu m^{-1}$, $\mu_{iso} = 0.134 \mu m^{-1}$ а равновесная протяженность удвоенного ЭЖК слоя биомасла РМО составляет $\sim 0.69 \mu m$. Тогда толщина каждого из ЭЖК слоев на подложках составляет $\sim (0.34 \pm 0.03) \mu m$ или ~ 180 молекулярных слоев олеиновой кислоты (как основного компонента смеси биомасла), а их упорядоченность (параметр порядка таких, уже структурированных слоев, составляет – $S_{матр} \leq S_{прим} = 1 - \mu_s / \mu_{iso} \approx \approx (0.42 \pm 0.02)$. Если сравнить эти значения с результатами, полученными для ЭЖК слоев олеиновой кислоты на кварце [10] – $d_{os} \sim 0.56 \mu m$ и

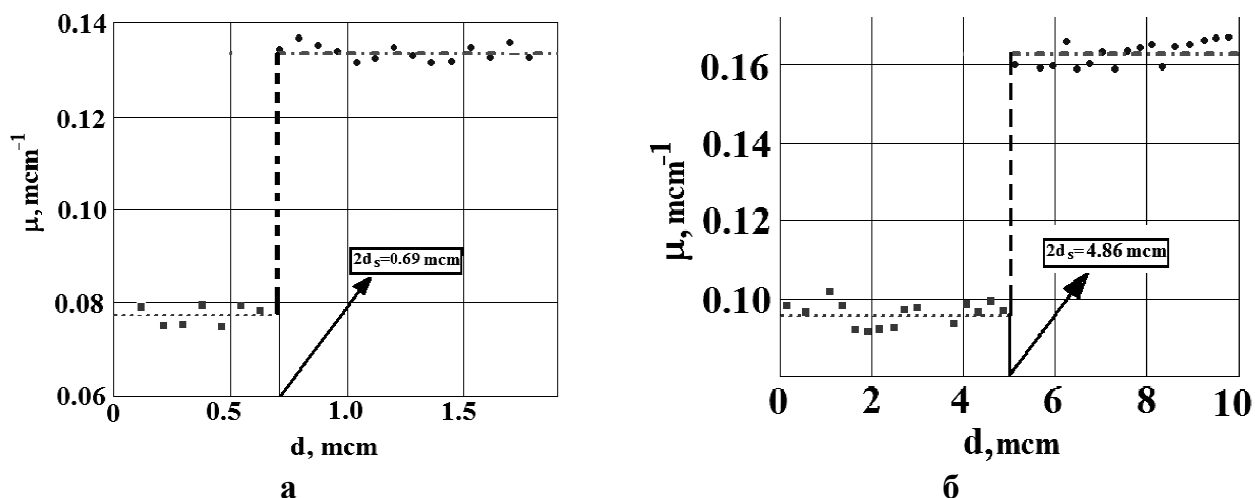


Рис. 3. Толщинная зависимость локального значения линейного коэффициента поглощения $\mu(d)$ прослойки биомасла РМО, ограниченной кварцевыми (а) и металлизированными подложками (б)

$S \sim (0.42 \pm 0.02)$, то можно отметить, что в ЭЖК слоях биомасла РМО на кварце наблюдается примерно такая же степень ориентационной упорядоченности, как и в чистом препарате олеиновой кислоты. Такая, аномально высокая, сравнительно с измеренными ранее значениями параметра порядка в углеводородах гомологического ряда предельных алканов [12-14], упорядоченность поясняется [15] особой изогнутой («бумерангоподобной») формой молекул олеиновой кислоты, которые способны эффективно димеризоваться в процессе формирования олигомерных ассоциатов при взаимодействии с подложкой. Вместе с тем, протяженность такого слоя в биомасле РМО оказалась на $\sim 60\%$ меньшей, что, по-видимому, связано с фактором дезориентирующего действия прочих компонентов биосмеси.

Подобный же анализ зависимости $\mu(d)$ для биомасла РМО, приведенный на рис. 2б позволили на металлизированной поверхности определить структурные параметры ЭЖК слоя. Значения коэффициентов поглощения составляют – $\mu_s = 0.092 \mu m^{-1}$, $\mu_{iso} = 0.163 \mu m^{-1}$, параметр ориентационного порядка в нем составляет $S = 1 - 0.092 / 0.163 \approx (0.44 \pm 0.04)$, а равновесная толщина пристенного слоя $d_{os} \approx 4.86 / 2 \approx (2.43 \pm 0.15) \mu m$, что соответствует уже 1200 молекулярным слоям. Полученные величины очень близки к значениям структурных параметров ЭЖК слоя олеиновой кислоты на металлизированной подложке ($d_{os} \sim 2.46 \mu m$, $S \sim 0.49$). Это доказывает, что основной компонент биосмазки – олеиновая кислота формирует высокоструктурированные и протяженные ЭЖК слои, которые играют важную роль в обеспечении высоких трибологических характеристик смазывающих прослоек из этого материала. В статике эти протяженные слои, благодаря гомеотропной ориентации молекул и высокой величиной параметра порядка в нем, препятствуя продавливанию смазывающей прослойки, предотвращают контакт подложек триады трения. То есть наличие таких слоев особенно важно для обеспечения безаварийности пусков в граничных режимах трения.

Вместе с тем эффект «срезания» пристенного ЭЖК слоя в процессе возрастания скорости сдвиговой деформации делает актуальным проведение реологических исследований прослоек смазывающих материалов. Изучение зависимости величины эффективной вязкости прослойки от скорости сдвига и температуры позволяет получить важную информацию о характеристиках структурного компонента прослойки – олигомерного «ворса», сформированного благодаря адсорбционному взаимодействию молекулярных димеров с активными центрами подложек. В настоящем сообщении представлены результаты реологических исследований в изотермическом режиме (при комнатной температуре).

На рис. 4 представлена зависимость эффективной (измеряемой в эксперименте) вязкости прослоек биомасла РМО различной толщины от скорости деформации $\dot{\gamma}$. Как видно из представленного рисунка с ростом скорости деформации происходит «срезание» пристенного слоя в результате чего величина эффективной вязкости падает. Одновременно эффективная вязкость убывает, приближаясь к объемному значению, при увеличении толщины прослойки, по-

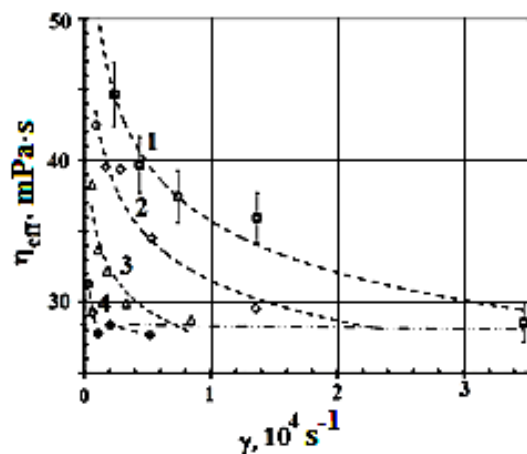


Рис.4. Зависимость эффективной вязкости прослоек биомасла различных толщин d , мкм (1 – 1.48; 2 – 3.0; 3 – 6.5; 4 – 12.0) от скорости сдвиговой деформации γ в стальной динамической триаде трения. Штриховые линии соответствуют трендам зависимостей, а штрихпунктирная – объемной вязкости препарата

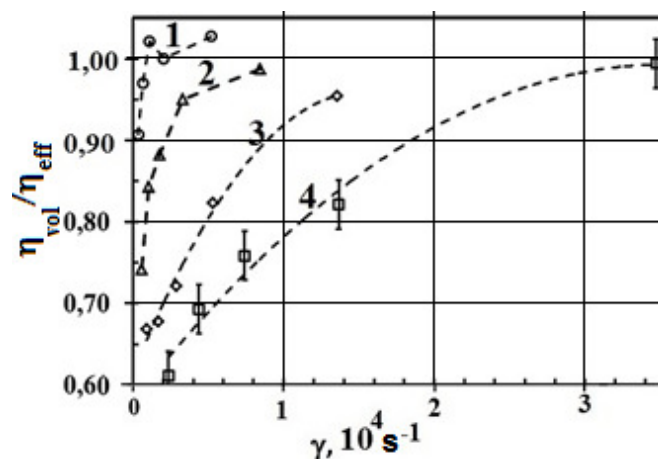


Рис. 5. Зависимость относительной вязкости прослоек биомасла РМО от скорости сдвига. Толщины прослоек для каждой из 4 кривых аналогичны предыдущему рисунку. Штриховые линии соответствуют трендам зависимостей

сколько в процессе ее утолщения увеличивается доля изотропной объемной жидкости, которая расположена в центральной части ее.

На рис. 4 представлены графики зависимости относительной эффективной вязкости биомасла РМО от скорости деформации для различных толщин прослоек в динамической триаде трения. Экстраполяция трендов экспериментальных зависимостей позволяла определить предельные (максимальные) значения эффективной вязкости η_{eff}^0 , которые зависели только от толщины прослойки d .

В соответствии с развитой в [16] гидродинамической моделью зависимости относительной вязкости от обратной толщины прослойки $\eta_{\text{vol}} / \eta_{\text{eff}}^0 = f(1/d)$ является линейной (но с разным угловым коэффициентом в различных диапазонах толщин прослоек). На рис. 6 приведена данная экспериментальная зависимость для биомасла РМО при комнатной температуре ($t = 20^\circ\text{C}$).

На аппроксимирующей зависимости наблюдаются две точки излома. Каждая из них соответствует превращению гетерофазной прослойки в гомогенную. В первой точке, для толщины $d = 2d_{0s}$, в центре прослойки исчезает изотропная жидкость и у каждой из ограничивающих подложек существуют не перекрытые ЭЖК слои. Для второй точки при толщине ее $d = d_{0s}$ сжатие привело к перекрытию двух ЭЖК слоев. Абсцисса второй точки излома графика на рис. 4 позволяет определить значение равновесной толщины ЭЖК слоя – $d_{0s} = (1/0.44) \sim (2.38 \pm 0.2)$, что практически совпадает с результатом найденным оптическим методом.

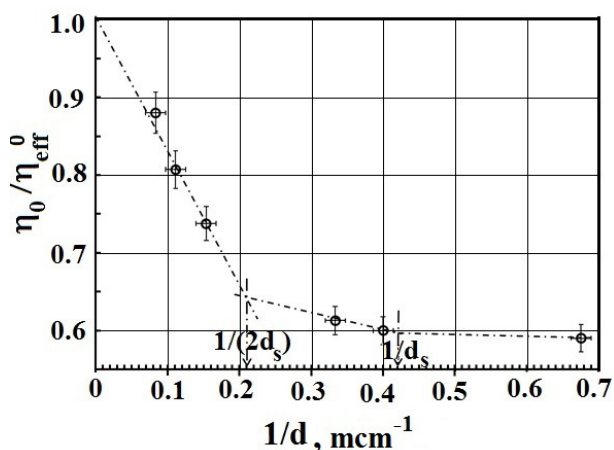


Рис. 6. Зависимость предельной относительной вязкости прослойки биомасла РМО от обратной ее толщины. Температура – комнатная.

Выводы. Результаты исследования ЭЖК слоев биомасла РМО показывают, что они обладают большой протяженностью и высокой степенью упорядоченности, что позволяет эффективно использовать их в качестве смазывающего материала в парах трения. Следует полагать, что повышенные значения структурных параметров ЭЖК слоя сравнительно с углеводородами гомологического ряда непредельных *n*-алканов, которые служат основой современных минеральных масел, обусловлены высоким содержанием олеиновой кислоты в этом соединении. Эти параметры обеспечивают высокую величину «маслянистости» данного соединения, т.е. способность создавать на контактирующих поверхностях разделительную пленку требуемой в режимах граничного трения прочности. Удовлетворительные значения плотности и показателя вязкости смазывающей прослойки на основе биомасла РМО также обуславливают возможность использования ее в практических целях. Вместе с тем, отсутствие данных по температурной зависимости физических характеристик исследуемых материалов – в первую очередь индекса вязкости (относительной величины, показывающей степень изменения вязкости масла в зависимости от температуры), а также информации по термоокислительной стабильности (устойчивости к окислению при нагреве до максимальных рабочих температур) не дают пока возможности дать однозначные рекомендации по практическому использованию данного соединения и требуют проведения дальнейших исследований.

Литература:

1. Васильев Б. В., Ханин С. М. Надежность судовых дизелей. – М.: Транспорт, 1989. – 184 с.
2. Поповский А. Ю., Сагин С. В. // Автоматизация судовых технических средств. 2016. С. 66.
3. Петров А. А. Углеводороды нефти. – М.: Наука. 1984.
4. Дерягин Б. В., Чураев Н.В., Муллер В.М. Поверхностные силы. – Москва, Наука, 1985.
5. Altoiz B. A., Popovskii Yu. M., Popovskii A. Yu. // MolecularMaterials. 1995. V. 95. P. 113.

6. Алтоиз Б. А., Бондарев В. Н. // ЖТФ. 2020. Т. 90, Вып. 5, С. 725.
7. Воскресенский В. А., Дьяков В. И. Расчет и проектирование опор скольжения (жидкостная смазка): Справочник. – М.: Машиностроение, 1980.
8. Finch G.I. // Structure and Formation of Thin Films. – 1937. – Vol. 56. № 28. – P. 632.
9. Laurencas Raslavičius et al.// Fuel. – 2018. – Vol. 220. – P. 140.
10. Altoiz B. A., Popovskii A. Yu., Butenko A. F.// Физика аеродисперсных систем. – 2018. – № 55. – P. 3.
11. Михайленко В. И., Поповский А. Ю., Кузнецова А. А.// Журнал Прикладной Спектроскопии. – 2006. – Т.73, №4. – С. 443.
12. Алтоиз Б. А., Кириян С. В.// Инженерно-физический журнал. – 2010. – Т.83, № 3. – С. 608 -613.
13. Кириян С. В., Алтоиз Б. А., Шатагина Е. А. // Инженерно-физический журнал. – 2013. – Т. 86, № 2. – С. 371 -374.
14. Поповский А.Ю., Алтоиз Б. А., Бутенко А.Ф. // Инженерно-физический журнал. – 2019. – Т. 92. № 3. – С. 727.
15. Поповский А. Ю., Алтоиз Б.А., Бутенко А. Ф. // Физика аеродисперсных систем. – 2019. – № 57. – С. 34-46.
16. Altoiz B. A., Butenko A. F., Kiriyan S. V.// Technical Physics. – 2018. – Vol. 63. –P. 1.

**Поповський О. Ю., Алтоїз Б. А., Бутенко О. Ф., Конійка О.К.,
Laurencas Raslavičius**

**Експлуатаційні характеристики нових мастильних матеріалів
біологічного походження**

АНОТАЦІЯ

В роботі досліджено характеристики змащувочих надтонких прошарків біооливи РМО виготовлених з прибережних мікроводоростей *P. Moriformis*. Однією з найважливіших якостей оливи є її маслянистість, змащуваність нею поверхень пар тертя. Вона сприяє формуванню на останніх необхідною для надійної роботи тріади тертя стійкої розділової плівки – поверхневому шару молекул з орієнтаційною впорядкованістю з міцністю, яка необхідна у режимах граничного тертя. Структурні характеристики таких епітропно-рідкокристалічних (ЕРК) шарів є істотно важливими при виборі мастильного матеріалу. Статична пара тертя досліджувалася за допомогою оптичного методу вимірювання дихроїзму домішкового поглинання. Виявлено, що величина параметру порядку η рівноважна товщина ЕРК шару РМО значно вище, ніж у шарах аліфатичних вуглеводів, які є основою для сучасних мінеральних мастил. У динамічній тріаді тертя досліджувались реологічні характеристики прошарків цього шару. З одержаних залежностей ефективного коефіцієнту в'язкості прошарку (з ЕРК шарами) від температури та швидкості зсуву у ньому, встановлені ці ж залежності для товщини ЕРК шару. Характерні структурні особливості ЕРК в прошарках біооливи пов'язуються з особливостями формування молекулярних асоціатів олеїнової кислоти, яка є головною складовою часткою біооливи.

Popovskii A. Yu., Altoiz B. A., Butenko A. F., Kopeyka A.K., Laurencas Raslavicius
Operational characteristics of new biological lubricants

SUMMARY

The lubricating characteristics of ultrathin interlayers of bio-oil RMO made from coastal algae *P.Moriformis* are investigated in this work. One of the most important qualities of the oil is its lubricity of the friction surfaces. It determines the possibility of formation of a stable separating film between contact surfaces, with orientational ordering in wall adjacent layers, with the strength value required in the boundary friction regime. The structural characteristics of such epitropic-liquid crystal (ELC) layers are essential when choosing a lubricant. Static friction pair was studied by the optical method of admixed absorption dichroism. It was found that the value of the order parameter of ELC layer and its equilibrium thickness are much higher in compare with the layers of aliphatic hydrocarbons, which are the basis of modern mineral lubricants. The rheological characteristics of ultrathin interlayers were studied in a dynamic triad of friction. Processing of the effective viscosity coefficient dependence on the shear rate, interlayer thickness and temperature allowed us to estimate the value of equilibrium thickness of the ELC layer, which coincides with the results of optical measurements. The marked structural peculiarities of the ELC in the biooil interlayers are conditioned with the formation of molecular associates of oleic acid, which is the main component of studied oil.

ЛИСТИ В РЕДАКЦИЮ

Уважаемая Редакция ФАС!

В текущем выпуске Вашего журнала опубликована статья Роганкова и др. [1]. В ней сделана попытка внедрить в научный обиход представление о некоей “*non-Gibbsian phase*” с помощью “*methodology based on the concept of a congruent vapor-liquid diagram*” (С. 50-51 [1]). В результате применения этой «методологии» из статистической физики текучих сред (флюидов) в интерпретации [1] «изгнан» ряд чётко установленных на эксперименте понятий. Среди них: однородные жидкость и газ (разделённые мениском), метастабильные перегретая жидкость и переохлаждённый пар, кривая спинодали, ограничивающая область абсолютной неустойчивости однородного состояния на фазовой диаграмме флюида (см., например, §83 ирис. 18 из книги [2]). Вместо этого в [1] предьявляется так называемая “*the fluctuational thermodynamics*“, которая *rejects completely the classical WMG-concept*” (т.е. *полностью отвергает классическую концепцию ван дер Ваальса–Максвелла–Гиббса*, с. 51 [1]).

Цель этого письма – показать, что все перечисленные (и не только) «открытия» [1] основаны на грубейшем нарушении незыблемого правила жизнеспособного исследования. Суть этого правила: более совершенное построение (здесь – уравнение, теория) должно содержать в себе как частный случай более простое, многократно проверенное (что соблюдается и в квантовой механике, и в теории относительности по отношению к механике Ньютона). Однако в [1] это правило игнорируется, начиная буквально с уравнения (1), которое *не выдерживает* перехода к случаю идеального газа (малые плотности $\rho \rightarrow 0$) при *любом* значении $c_f(T) \neq 0$ (см. также (2)). Это означает, что, придавая параметру $c_f(T)$ «нужную» величину, можно получить *всё, что угодно!* Фактически, последним обстоятельством и пользуются авторы [1], безнадёжно пытаясь «усовершенствовать» теорию среднего поля (чего сто́ит Fig. 3bc *возрастающей* пунктирной кривой!). Попутно замечу, что уравнение ван дер Ваальса (4), разумеется, сводится к уравнению идеального газа при $\rho \rightarrow 0$ (как и цитированное в [1] уравнение (13)). Более того, этим свойством обладает и вириальное разложение (см. [2], §75), и теория Боголюбова (ББГКИ).

В заключение – несколько слов о моей вынужденной причастности к хлопотам вокруг [1]. В конце 2020-го года Редакция ФАС попросила меня дать рецензию на обсуждаемую статью. Вот дословно моё заключение: «Таким образом, приведённые в статье результаты являются, по сути, следствием некорректного допущения о ненулевом значении величины $c_f(T)$. Поэтому в нынешнем виде статья не подходит для публикации в ФАС. Однако можно предложить авторам учесть условие $c_f(T)=0$... в пересмотренном варианте работы. Если авторы пожелают переработать статью с учётом вышеприведённых пунктов, я готов повторно её прорецензировать. К сожалению, авторы [1] *«не пожелали»*, настояв на публикации *без исправлений*. В свою очередь, я оставил за со-

бой право высказать своё мнение относительно результатов [1], что и привело к появлению данного письма. На этом завершаю своё участие в диспуте с Роганковым и др. (их возможные контраргументы мне известны из переписки, а их позицию считаю проигрышной).

1. *Rogankov V. B., Shvets M. V., Rogankov O. V.* Mesoscopic metastable liquid in congruent vapor-liquid diagram of argon from about zero up to Boyle's temperature (Review of FT-model)// *Физика аэродисперсных систем.* – 2021. – № 59. – С. 49-78.
2. *Ландау Л. Д., Лифшиц Е.М.* Статистическая физика. – Ч.1. –М.: Наука, 1976. – 584 с.

В.Н. Бондарев, д-р физ.-мат. наук,
НИИ физики ОНУ им. И.И. Мечникова.
E-mail: bondvic@onu.edu.ua

Ответ рецензенту

статьи “Mesoscopic metastable liquid in congruent vapor-liquid diagram of argon from about zero up to Boyle’s temperature (Review of FT-model)” Авторы: Роганков В.Б., Швец М.В., Роганков О.В., опубликованной в ФАС-2021-№59-с. 49-78.

Уважаемая Редакция ФАС!

Недавняя беседа с рецензентом Бондаревым, как и предыдущая переписка, в которой его аргументация сводилась к тезису типа «Этого не может быть потому, что этого не может быть никогда» убедила меня в абсолютной невозможности дальнейшей с ним дискуссии. В запальчивости убежденного сторонника концепций спинодали – бинодали и двух разделенных мениском бесконечно-больших однородных фаз, а также их однородных метастабильных продолжений в область сосуществования рецензент лукавит, говоря о, якобы, «изгнании» этих понятий из нашей работы, не замечая, например, ее названия.

Термин **мезоскопичности** означает, что речь идет о характерных линейных **наномасштабах от 10^{-9} м до 10^{-6} м**, где проявление дискретности в **конечных** объемах, **конечного** числа частиц мезо-систем, наделенных уже тепловыми коллективными свойствами энтропии, возможно, является определяющим. В мезо-условиях становятся применимыми гидро- и газодинамические законы баланса массы, импульса и внутренней энергии, которые классическая статистическая механика интерпретирует с помощью бесконечной цепочки функций распределения, как это обсуждается в работе Н.Н. Боголюбова 1946 г. «Проблемы динамической теории...». Ни одно из других возможных аналитических разложений в духе теории возмущений, включая вириальный ряд для разреженных газов с малым параметром плотности не решает, к сожалению, нуклеационную проблему условий перколяционной изотермической перестройки структуры жидкости в структуру пара (т.е. парообразования) и, обратно, структуры газа в структуру насыщенного паром жидкости (т.е. конденсации) с учетом ее глобальной ассиметрии. Известно, что средне-полевая концепция однородной фазы по распределению в объеме любой из дискретных переменных: массы, числа частиц, числа ионов, ... неизбежно приводит к изотерме ван-дер-Ваальсова типа. Она универсально зависит в приведенных переменных от выбранной формы макроскопического уравнения состояния для описания **классической критической точки**.

Ее несовпадение с **действительной, определяемой экспериментально, критической точкой** рассматривается в ФТ-модели как проявление мезоскопичности. В основе лежит моделируемый потенциалом механизм парных микроскопических взаимодействий частиц исследуемый, например, численными МД- или МС- симуляциями динамики и статистики системы. В рамках теории подобия сформулированной ван-дер-Ваальсом и распространенной многими другими, в частности, авторами масштабной теории на неклассический формализм скейлинга в окрестности этой реальной критической точки, установленным фактом следует считать *масштабную универсальность и самоподобие* динамической эволюции системы к состоянию локального равновесия. В этом ме-

зоскопическом контексте, условия метастабильности, как проявление однородности продолженной макрофазы газа и/или жидкости, требуют, как доказано в ФТ- модели, принципиальной модификации. Она была предложена с помощью новой концепции **гетерогенной паровой интерфазы**, рассматриваемой в статье.

Рецензент ошибается, говоря о произвольности введенной функции $c(T)$. Она точно, но отдельно для каждой из фаз, определяется ФТ-преобразованием **трех экспериментально-найденных**, а не предсказанных в рамках бинодали и классической критической точки, функциями давления насыщенного пара и двух ортобарических плотностей. Только при приближении к тройной точке $c(T)$ -значения для жидкости и пара асимптотически стремятся к нулю, что означает предельный низко-температурный переход к ван-дер-Ваальсовой, а не к фиктивной в области сосуществования идеально-газовой форме уравнения состояния. Модель идеального газа движущихся материальных точек при постулировании отсутствия их взаимодействия **не может использоваться для описания сколь-угодно разреженной фазы** (даже в области сублимации-десублимации, например), **если она равновесна с конденсированной фазой**.

Применение к исходному средне-полевому единому уравнению состояния ванн-дер-Ваальса температурной поправки $(1-c(T))$ приводит с учетом двух нулевых изотермических производных к следующему точному значению в реальной критической точке: $1-c_c=Z_c/Z_c^0$. Его подстановка с учетом: $Z_c=P_c v_c/k_B T_c$, $v_c=1/\rho_c=V_c/N_c$ и вДВ значения $Z_c^0=3/8$ дает хорошо известную приведенную форму теории классического подобия газов, **без каких-либо изменений, вызванных таким введением третьего флуктуационного параметра**. Именно подобная инвариантность описания газовой ветви кривой сосуществования привела, в дальнейшем, к методологии **конгруэнтной фазовой диаграммы**, принимаемой в области наномасштабов. Безуспешные попытки объяснить рецензенту наличие перечисленных фактов, опирающихся на наиболее точный двухфазный эксперимент, привело к нашему желанию опубликовать статью без каких-либо, несвойственным развитию подходу, исправлений, типа предлагаемого рецензентом $c_f(T)=0$.

Надеемся, что обсуждение затронутых здесь проблем будет интересно для читателей ФАС. Благодарим Редакцию за возможность ознакомиться с письмом рецензента и ответить ему.

В.Б. Роганков, д-р физ-мат. наук
НИИ физики ОНУ им. И.И. Мечникова

АВТОРСЬКИЙ ПОКАЖЧИК

Алтоїз Б. А.	201	Рімашевський О.А.	147
Альохін О.Д.	8, 26	Раславічус Л.	201
Андріанова І.С.	184, 194	Рибак С.С.	156
		Роганков В.Б.	49
Бекшаєв О.Я.	156	Роганков О.В.	49
Білоус О.І.	26	Розізнаний М. В.	106
Білько Д. І.	79	Рокицька Г.В.	17
Білько Н. М.	79	Рокицький М.О.	17
Бутенко О. Ф.	201	Рудніков Є.Г.	26
Вишняков В. І.	163	Сантоній В.І.	
		Свинаренко А.А.	127, 173
Герасимов О.І.	184, 194	Сідлецька Л.М.	194
Глушков О.В.	127, 173	Січкара Т.Г.	17
		Софронков О.Н.	127
Дорош А. К.	37, 79	Співак А.Я.	184, 194
Драган Г.С.	141, 147	Степаненко С.М.	127
Еннан А. А-А.	163	Терновський В.Б.	173
Желєзний В.П.	89	Урсул К.В.	17
Івченко Д.О.	89	Федоренко А. В.	106
Калінчак В. В.	106	Хецеліус О.Ю.	127, 173
Кільян А.М.	194	Хлієва О.Я.	89
Кіро С. А.	163		
Колесніков К.В.	141, 147	Черненко О. С.	106
Контуш С.М.	156		
Копійка О.К.	201	Швець М.В.	49
Корнієвич С.Г.	89	Шевченко О.М.	147
Кузнєцова Г.О.	173	Шевчук А.В.	37
Курятников В.В.	184, 194	Шевчук В. Г.	100
		Шингарьов Г.Л.	100, 147
Німіч А. В.	100	Шут М.І.	17
Опря М. В.	163	Янко В.В.	147
Орловська С.Г.	117	Янчевський Л.К.	17
Полетаєв М. І.	100		
Попов А.Ю.	156		
Поповський О. Ю.	201		

NAME INDEX

Алтоїз Б. А.	201	Рімашевський О.А.	147
Альошін О.Д.	8, 26	Раславічус Л.	201
Андріанова І.С.	184, 194	Рибак С.С.	156
		Роганков В.Б.	49
Бекшаєв О.Я.	156	Роганков О.В.	49
Білоус О.І.	26	Розізнаний М. В.	106
Білько Д. І.	79	Рокицька Г.В.	17
Білько Н. М.	79	Рокицький М.О.	17
Бутенко О. Ф.	201	Рудніков Є.Г.	26
Вишняков В. І.	163	Сантоній В.І.	
		Свинаренко А.А.	127, 173
Герасимов О.І.	184, 194	Сідлецька Л.М.	194
Глушков О.В.	127, 173	Січкарь Т.Г.	17
		Софронков О.Н.	127
Дорош А. К.	37, 79	Співак А.Я.	184, 194
Драган Г.С.	141, 147	Степаненко С.М.	127
Еннан А. А-А.	163	Терновський В.Б.	173
Желєзний В.П.	89	Урсул К.В.	17
Івченко Д.О.	89	Федоренко А. В.	106
Калінчак В. В.	106	Хецеліус О.Ю.	127, 173
Кільян А.М.	194	Хлієва О.Я.	89
Кіро С. А.	163		
Колесніков К.В.	141, 147	Черненко О. С.	106
Контуш С.М.	156		
Копійка О.К.	201	Швець М.В.	49
Корнієвич С.Г.	89	Шевченко О.М.	147
Кузнєцова Г.О.	173	Шевчук А.В.	37
Кусятников В.В.	184, 194	Шевчук В. Г.	100
		Шингарьов Г.Л.	100, 147
Німіч А. В.	100	Шут М.І.	17
Опря М. В.	163	Янко В.В.	147
Орловська С.Г.	117	Янчевський Л.К.	17
Полетаєв М. І.	100		
Попов А.Ю.	156		
Поповський О. Ю.	201		

ПРАВИЛА ДЛЯ АВТОРІВ СТАТЕЙ

1. У науковому збірнику публікуються статті з оригінальними результатами наукових досліджень з тематики:

- випаровування, конденсація, коагуляція і електрична зарядка аерозолів, механізми їх утворення і переносу;
- горіння аеродисперсних систем;
- тепломасообмін і газодинамічні явища в дисперсних системах при фазових і хімічних перетвореннях;
- низькотемпературна плазма з конденсованою дисперсною фазою.

2. Статті з результатами досліджень, виконаними в організаціях, подаються з дозволом цієї організації на публікацію і супровідним листом. Рукопис підписується авторами (автором). На окремому листі необхідно вказати прізвище, ім'я, по батькові, місце роботи, посаду, контактні телефони і адреси (електронний і поштовий).

3. Текст статей представляється в двох екземплярах на українській, російській або англійській мові з двома анотаціями на двох (з трьох вказаних) мовах, відмінних від мови оригіналу статті і електронним файлом на електронну адресу редакції. Файл створюється в Word і повинен містити текст статті, анотацію і рисунки. Назва файлу утворюється від прізвища першого автора.

4. Статті проходять наукове рецензування. У разі негативної рецензії стаття присилається на доопрацювання або відхиляється.

Оформлення статті

Матеріал статті повинен бути викладений в такій послідовності:

- 1) номер УДК;
- 2) ініціали і прізвища авторів;
- 3) назва організації (й), що представляє (ють) статтю (якщо організацій більше, ніж одна, після прізвища кожного автора ставиться знак виноски (1, 2 і т. д.), а нижче указуються всі організації, назви міст, електронна пошта одного з авторів;
- 4) назва статті;
- 5) анотація;
- 6) текст статті;
- 7) література;
- 8) анотації на 2-х згаданих вище мовах, відмінних від мови оригіналу статті, з прізвищами і ініціалами авторів і назвою статті.

Об'єм статті, включаючи рисунки, літературу, анотації, не повинен перевищувати 10 сторінок тексту, надрукованого на комп'ютері через 1 інтервал (з розміром букв 14 pt). Поля: ліве – 20 мм, праве 20 мм, вверху 20 мм, внизу 20 мм. Назва статті, прізвища авторів і назва організацій друкуються буквами, розміром 14 pt з міжрядковою відстанню між УДК, назвою статті і прізвищами авторів 1.5 інтервалу.

Анотації: кожна публікація **не англійською мовою** супроводжується **анотацією англійською мовою** обсягом не менш як 1800 знаків, включаючи ключові слова. Кожна публікація **не українською мовою** супроводжується також **анотацією українською мовою** обсягом не менш як 1800 знаків, включаючи ключові слова.

Формули: Набираються шрифтом розміру 14 пунктів. Розміри формул однакові по всьому тексту. Слід уникати індексів у індексів і ступенів у ступенів. Застосовується скрізна нумерація формул: (1), (2) і так далі. Грецькі букви та позначення хімічних формул завжди прямі. Вектори і матриці набирати напівжирним прямим шрифтом (стрілка над вектором не використовується). Індеси (латинські букви) у форму-

лах набираються курсивом, за винятком скорочень слів типу *min*, *max*, *eff*, а також нуля, які набирається прямим шрифтом. Прямим шрифтом набираються також функції, наприклад $\sin 2x$, $\cos \omega t$ і так далі.

Таблиці. Таблиці нумерують тільки в тому випадку, якщо їх більше однієї. Відступ до таблиці і після неї – 2 інтервали. При необхідності таблиці можуть мати заголовки і примітку.

Ілюстрації. Ілюстрації виконуються по ходу викладення тексту статті по мірі їх згадки в тексті в *rex* форматі або іншому поширеному форматі. Під рисунком друкується відповідний підпис. Написи, що ускладнюють сприйняття рисунку, замінювати цифровими або буквеними позначеннями і переносити в текст статті або в підпис під рисунком. Всі позначення на рисунку повинні відповідати позначенням в тексті. Нумерацію кривих на рисунку вести зверху вниз, зліва направо. Розмір рисунка повинен бути не менше 50х50 мм і не більше 100х100 мм.

Література. Після тексту статті через 2 інтервали друкується список літературних джерел, використаних в статті, на мові оригіналу за зразком:

Книги:

1. *Бабий В.И., Куваев Ю.Ф.* Горение угольной пыли и расчет пылеугольного факела. – М.: Энергоатомиздат, 1986. – 206с.
2. Основы практической теории горения: учебное пособие для вузов // *В.В. Померанцев, К.М. Арефьев, Д.Б. Ахметов и др.* // под ред. Померанцева. – Л.: Энергоатомиздат, 1986. – 312с.

Статті:

- a. *Асланов С.К., Копейка П.И.* Об особенностях моделей детонационного спина в различных горючих средах. // Физика аеродисперсних систем. – 1971. – Вып. 5. – С.92-100.
- b. *Флорко А.В., Золотко А.Н., Каминская Н.В., Шевчук В.Г.* Спектральные исследования горения частицы магния // Физика горения и взрыва. – 1982. – Т.18, №1. – С.17-22.
- c. *Калинчук В.В.* Тепломассообмен и кинетика химических реакций углеродной частицы с газами // Вісник Одеськ. держ. ун-ту. Сер.: фіз.-мат. науки. – 1999. – Т.4, вип.4. – С.12-16.
- d. *Zatovsky A.V., Zvelindovsky A.V.* Hydrodynamic fluctuations of a liquid with anisotropic molecules // Physica A. – 2001. – V.298. – P. 237-254.

Тези:

1. *Стручаев А.И., Стручаев Н.И.* Оценка среднего размера жировых шариков гомогенизированного молока // Дисперсные системы. XX научная конференция стран СНГ, 23-27 сент. 2002 г., Одесса, Украина / Тез. докл. – Одесса: Астропринт, 2002. – С.252-253.
2. *Suslov A.V., Semenov K.I.* Interaction of high-temperature monodispersed metal particles with gases // Abstr. Of 14th Annual meeting of the American Association for aerosol research. – Pittsburgh, USA. – 1995. – P.37.

Анотація. передуюча тексту статті, пишеться на мові статті одним абзацом, розміром букв 12 pt, об'ємом 6–10 рядків. Анотації на інших мовах до тексту статті надаються після списку літератури. Анотаціям передують прізвища і ініціали авторів і назва статті. Після слова “АНОТАЦІЯ” або “SUMMARY” з абзаца друкується текст анотації.

RULES FOR AUTHORS

Focus and scope:

- evaporation, condensation, coagulation and electric charge of aerosols, mechanisms of their formation and transfer;
- combustion of aerodisperse systems;
- heat and mass transfer and gas-dynamic phenomena in dispersed systems with phase and chemical transformations;
- low-temperature plasma with condensed disperse phase

Material of the article should be presented in the following sequence:

- 1) UDC number;
- 2) the initials and surnames of the authors;
- 3) the name of the organization (s) presenting the article (if there are more than one organizations, each author's name is followed by a footnote (1, 2, etc.), and below all organizations, cities names, electronic mail from one of the authors;
- 4) the title of the article;
- 5) abstract;
- 6) text of the article;
- 7) references;
- 8) annotations in the two above-mentioned languages, other than the original language of the article, with the surnames and initials of the authors and the title of the article.

The size of the article, including drawings, literature, annotations, should not exceed 10 pages of text printed on the computer in 1 interval (with the size of letters 14 pt). Fields: left -20 mm, right 20 mm, top 20 mm, below 20 mm. The title of the article, authors' surnames and the name of the organization are printed in letters of size 14 pts on the line spacing between the UDC, the title of the article and the names of the authors of the 1.5 interval.

Formulas: 14-point font size. The size of the formulas is the same throughout the text. Indices in indices and power in power should be avoided. The sequential numbering of the formulas must be (1), (2), and so on. Greek letters and chemical formula are always straightforward. Vectors and matrices are typed in half-bold (the arrow above the vector is not used). Indices (Latin letters) are arranged in italics in formulas, with the exception of the words min, max, eff, as well as zero, which are typed in plain text. Also, functions such as $\sin 2x$, $\cos \omega t$ and so on are also typed in direct font.

Tables. Tables are numbered only if there is more than one. Indent to the table and after it - 2 intervals. If necessary, the table may have a title and a note.

Illustrations. Illustrations must be presented in the text of the paper as they are mentioned, in .pcx format or any common format. A corresponding signature must be printed under the drawing. Inscriptions that impede the perception of an illustration, should be replaced by digital or letter symbols and transferred to the text of the article or the signature under the figure. All designations in the drawing must correspond to the designations in the text. The numbering of the curves in the figure is from the top

down, from left to right. The size of the drawing should be not less than 50x50 mm and not more than 100x100 mm.

References. After the text of the article, after 2 intervals, a list of references used in the article, in the language of the original according to the model, is printed:

Books:

1. *Бабий В.И., Куваев Ю.Ф.* Горение угольной пыли и расчет пылеугольного факела. – М.: Энергоатомиздат, 1986. – 206с.

2. Основы практической теории горения: учебное пособие для вузов // *В.В. Померанцев, К.М. Арефьев, Д.Б. Ахметов и др.* // под ред. Померанцева. – Л.: Энергоатомиздат, 1986. – 312с.

Articles:

1. *Асланов С.К., Конейка П.И.* Об особенностях моделей детонационного спина в различных горючих средах. // *Физика аеродисперсных систем.* – 1971. – Вып. 5. – С.92-100.

2. *Флорко А.В., Золотко А.Н., Каминская Н.В., Шевчук В.Г.* Спектральные исследования горения частицы магния // *Физика горения и взрыва.* – 1982. – Т.18, №1. – С.17-22.

3. *Калинчак В.В.* Тепломассообмен и кинетика химических реакций углеродной частицы с газами // *Вісник Одеськ. держ. ун-ту. Сер.: фіз.-мат. науки.* – 1999. – Т.4, вип.4. – С.12-16.

4. *Zatovsky A.V., Zvelindovsky A.V.* Hydrodynamic fluctuations of a liquid with anisotropic molecules // *Physica A.* – 2001. – V.298. – P. 237-254.

Abstracts:

1. *Стручаев А.И., Стручаев Н.И.* Оценка среднего размера жировых шариков гомогенизированного молока // *Дисперсные системы. XX научная конференция стран СНГ, 23-27 сент.2002 г., Одесса, Украина / Тез. докл.* – Одесса: Астропринт, 2002. – С.252-253.

2. *Suslov A.V., Semenov K.I.* Interaction of high-temperature monodispersed metal particles with gases // *Abstr. Of 14th Annual meeting of the American Association for aerosol research.* –Pittsburgh,USA. – 1995. – P.37.

Наукове видання

**ФІЗИКА
АЕРОДИСПЕРСНИХ
СИСТЕМ**

Випуск 59

Науковий збірник

Російською, українською та англійською мовами

Головний редактор **В.В. Калінчак**

Підписано до друку 15.07.2021. Формат 60х84/16.
Умов.-друк. арк. 11.39. Тираж 50 прим.
Зам. № 2314.

Надруковано з готового оригінал-макету

Видавець і виготовлювач
Одеський національний університет
імені І.І. Мечникова
Свідоцтво суб'єкта видавничої справи ДК № 4215 від 22.11.2011 р.

Україна, 65082, м. Одеса, вул. Єлісаветинська, 12
Тел.: (048) 723 28 39. E-mail: druk@onu.edu.ua