

## STRUCTURE AND PROPERTIES OF NANOSCALE AND MESOSCOPIC MATERIALS

PACS numbers: 52.80.Wq, 61.43.Gt, 81.07.Wx, 82.45.Qr

### Енергоефективність електрофізичних методів диспергування та електрохімічного розчинення деяких металів

С. М. Захарченко, Н. А. Шидловська, А. О. Переко́с\*,  
М. Ф. Захарченко\*\*

*Інститут електродинаміки НАН України,  
просп. Перемоги, 56,  
03057 Київ, Україна*

*\*Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України,  
бульв. Академіка Вернадського, 36,  
03142 Київ, Україна*

*\*\*Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В. І. Вернадського НАН України,  
просп. Академіка Палладіна, 32/34,  
03142 Київ, Україна*

Для 16 металів розраховано мінімальні теоретично можливі питомі витрати енергії на одержання їх порошоків електрофізичними методами. Для Al і Fe розраховано мінімальні теоретично можливі питомі витрати енергії на їхнє електрохімічне розчинення. Розглянуто енергетичні процеси та визначено фактичні питомі витрати енергії для виробництва дрібнодисперсних порошоків Al плазмоерозійним диспергуванням його гранул у воді та для одержання йонів Al і Fe електрохімічним розчиненням відповідних електродів у воді. Наведено порівняльний аналіз енергоефекти-

---

Corresponding author: Sergiy Mykolayovych Zakharchenko  
E-mail: snzakhar@ukr.net

*Institute of Electrodynamics, N.A.S. of Ukraine,  
56 Peremohy Ave., UA-03057 Kyiv, Ukraine*

*\*G. V. Kurdyumov Institute for Metal Physics, N.A.S. of Ukraine,  
36 Academician Vernadsky Blvd., UA-03142 Kyiv, Ukraine*

*\*\*V. I. Vernadsky Institute of General and Inorganic Chemistry, N.A.S. of Ukraine,  
32/34 Academician Palladin Ave., UA-03142 Kyiv, Ukraine*

Citation: S. M. Zakharchenko, N. A. Shydlovska, A. O. Perekos, and  
M. F. Zakharchenko, Power Efficiency of Electrophysical Methods of Dispersion and  
Electrochemical Dissolution of Several Metals, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **43**,  
No. 4: 465–487 (2021) (in Ukrainian), DOI: [10.15407/mfint.43.04.0465](https://doi.org/10.15407/mfint.43.04.0465).

вності електрофізичних і електрохімічних методів одержання порошків та йонів металів. Проаналізовано шляхи її підвищення.

**Ключові слова:** електроіскрове та плазмоерозійне диспергування металів, дрібнодисперсні частинки, електрохімічне розчинення, питомі витрати енергії, енергоефективність.

For 16 metals the minimum theoretically possible specific expenses of energy for obtaining of their powders by electrophysical methods are calculated. For Al and Fe the minimum theoretically possible specific expenses of energy for their electrochemical dissolution are calculated. Power processes are observed and factual specific expenses of energy are defined for obtaining of fine-dispersed powders of Al by plasma-erosive dispersion of its granules in water and for obtaining of its ions by electrochemical dissolution of Al and Fe electrodes in water. The comparative analysis of power efficiency of electrophysical and electrochemical methods of obtaining of powders and ions of metals are given. Ways of its raise are analyzed.

**Key words:** electrospark and plasma-erosive dispersion of metals, fine-dispersive particles, electrochemical dissolution, specific expenses of energy, power efficiency.

*(Одержано 28 грудня 2020 р.)*

## 1. ВСТУП

Імпульсне електроіскрове диспергування гранул металів і стопів у робочій рідині з метою одержання їх порошків, а також порошків їх хемічних сполук, нині є одним із самих технологічних, продуктивних, енергоефективних, екологічно чистих та універсальних у сенсі індиферентності до низки фізичних властивостей оброблюваних матеріалів, таких як твердість, міцність, в'язкість, температура топлення, та інших методів [1, 2]. Він добре зарекомендував себе для одержання дрібнодисперсних порошків багатокомпонентних стопів спеціального призначення (з магнетною пам'яттю форми, магнетом'яких, магнетотвердих, надтвердих, тяжкостопких, жароміцних і багатьох інших) [1–6]. Регулювання параметрів електричних імпульсів і умов охолодження у робочій рідині ерозійних частинок, що одержують даним методом, дозволяє не тільки впливати на параметри їх розподілу за розмірами, але і на їхній структурно-фазовий стан, дозволяючи одержувати нерівноважні високотемпературні фази та навіть аморфізовану поверхню [2, 6–9].

Подальшим розвитком даного методу у напрямку підвищення ефективності одержання нанорозмірних ерозійних частинок металів і стопів із прогнозованими властивостями є метод імпульсної плазмоерозійної обробки гранульованих струмопровідних середовищ [9–11]. Обмеження тривалості електричних імпульсів субмікросекундним діапазоном і вібраційна (зокрема і в ультразвуковому

діапазоні) активація шару гранул, які обробляють, дозволяють на порядки знизити тривалість протікання струму в окремих плазмових каналах між гранулами, знизити напругу на них за рахунок механічного руйнування поверхневих плівок з низькою електропровідністю та збільшити середню довжину каналів за рахунок вібраційного «розпушення» шару [9–11]. Усі ці фактори разом узяті сприяють обмеженню еволюції більшості плазмових каналів передіскровою стадією стримера або лідера [10], що дозволяє зменшити енергію окремих мод імпульсу струму до десятих, а іноді і до сотих часток Джоуля, внаслідок чого середні розміри одержаних ерозійних частинок зменшуються до десятків, сотень нанометрів [9, 11]. Плазмоерозійна обробка гранульованих струмопровідних середовищ добре зарекомендувала себе для одержання гідрозолів біологічно активних металів з нанодисперсною фазою для застосування у рослинництві і тваринництві [11].

У випадку одержання обома розглянутими вище методами у воді дисперсної фази металів, здатних утворювати коагулянт у результаті хемічної взаємодії з нею (Al або Fe) можлива реалізація електрофізичних технологій очищення та знезаражування природних і стічних вод [12–15]. У таких технологіях ресурсо- та енергоефективність плазмоерозійної обробки вища за іскроерозійну, оскільки у разі її використання практично відсутні великі дисперсні частинки металів з розмірами понад 10 мкм, які не встигають розчинитися за відведений технологічному процесу час, утворюючи коагулянт, і випадають в осад [13].

Однією з альтернатив розглянутим методам для даного застосування є електрохімічна коагуляція [16]. Перераховані вище електрофізичні та електрохімічні методи, на відміну від традиційної хемічної коагуляції з використанням, наприклад,  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ , або  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , або  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , не залишають у воді, яка обробляється, кислотних залишків (аніонів)  $\text{SO}_4^{2-}$  або  $\text{Cl}^-$ , що вкрай важливо у випадку очищення води для потреб теплових агрегатів ТЕС, ТЕЦ, АЕС, кислотність води в яких у жодному разі не можна підвищувати [13]. Однак, дотепер недостатньо приділено уваги енергоефективності цих методів.

Метою роботи є порівняльний аналіз практичної та теоретично максимально можливої енергоефективності розглянутих електрофізичних та електрохімічних методів для одержання дрібнодисперсних частинок металів та їхніх йонів у воді для реалізації технологій її очищення.

## 2. ЕНЕРГЕТИЧНІ ПРОЦЕСИ ЕЛЕКТРОФІЗИЧНИХ МЕТОДІВ ДИСПЕРГУВАННЯ МЕТАЛІВ

У загальному випадку виникнення плазмових каналів між поверхнями сусідніх металевих гранул у їхньому шарі в результаті підве-

дення до нього імпульсу електричної енергії можливо за чотирма основними механізмами, детально описаними в [10]. Розглянемо випадок, коли існують електричні контакти між мікроставами на поверхнях сусідніх металевих гранул, які торкаються одна до одної, утворюючи ланцюг протікання струму через увесь їхній шар між електродами. Тоді в результаті прикладення до нього імпульсу напруги від спеціального генератора по зазначеному ланцюгу починає текти електричний струм. Через малу площу поперечного перерізу цих мікроставів і відносно велику (сотні вольт) прикладену напругу, щільність струму в них може досягати значної величини, що призводить до підвищення температури в них і в прилеглих зонах гранул вище температури топлення та навіть випаровування металу гранул [10]. Процеси, що відбуваються загалом, детально описані в [17] і мають багато спільного з електричним вибухом тонких дрітків [18]. Вони характерні для гранул металів, не схильних утворювати поверхневі окисні плівки з низькою електропровідністю в результаті хемічної взаємодії з робочою рідиною або киснем повітря, наприклад для Pt, Au, Ag, Cu та ін.

У випадку відсутності таких контактів на момент подачі імпульсу напруги між поверхнями сусідніх гранул у разі перевищення деякої критичної напруженості електричного поля спостерігається пробій поверхневих окисних плівок, мікропухирів газу, адсорбованих поверхнею гранул або шару робочої рідини з низькою питомою електропровідністю [10]. Детально механізми пробію цих середовищ описано в [19–21]. У розглянутих технологічних процесах усі перераховані явища можна спостерігати одночасно, залежно від умов, у яких перебувають конкретні ділянки поверхні сусідніх гранул [22]. Крім того, під час розвитку електричного пробію одні процеси можуть перетікати в інші. Наприклад, на першій стадії відбувається пробій поверхневої окисної плівки, через рідину між гранулами починає текти електричний струм, він призводить до її електрохемічного розкладання з виділенням газів або розігрівання з виділенням пари, після чого спостерігається електричний пробій парогазового пухиря з утворенням плазмового каналу [10, 22]. Такі механізми частіше мають місце у шарах гранул металів, які активно утворюють поверхневі окисні плівки з низькою електропровідністю: Al, Fe, меншою мірою Mn, Mg та ін. У кожному випадку тривалість усіх процесів пробію і утворення плазмового каналу, зазвичай, не перевищує 0,1 мкс [21], що на порядок менше за тривалість самих коротких електричних імпульсів у розглянутих технологічних процесах і енергія, що виділяється за цих обставин, мала порівняно з енергією всього імпульсу струму і нею можна знехтувати.

Після утворення плазмового каналу, у ньому та у прилеглих до нього зонах поверхні гранул, більша частина енергії електричного струму перетворюється у теплову. Спостерігається підвищення те-

температури каналу та приканальних зон, підвищення ступеня йонізації плазми і тиску в ньому, розширення каналу і парогазового пухиря довкола нього [2, 10, 22]. Збільшення площі поперечного перерізу каналу та ступені йонізації плазми в ньому призводить до зниження його електричного опору, що своєю чергою, збільшує електричний струм у ньому за умови, що не спостерігається істотного падіння прикладеної до нього напруги, наприклад, через нерозподіл падінь напруги на послідовно з'єднаних каналах у шарі гранул.

Таким чином, спостерігається позитивний зворотний зв'язок за струмом, що призводить до лавиноподібного збільшення сили струму, енергії, яка виділяється у каналі, площі його поперечного перерізу, ступеня йонізації плазми і температури у ньому [9, 22]. Якщо не застосувати спеціальних заходів, наприклад, обмеження сили струму або часу його протікання [9, 10, 22], то з високою імовірністю плазмовий канал може еволюціонувати в іскровий.

Через позитивний зворотний зв'язок за струмом температура, ступінь йонізації і тиск в іскровому каналі стрімко зростають. Нагріті до температури від 6 до 10 тисяч градусів Кельвіна [23] маси випромінюють біле світло суцільного спектра, на відміну від кольорового світла лінійчатого спектра, випромінювання стримерних і лідерних каналів на передіскровій стадії їхнього розвитку [10, 22]. Під впливом високої температури і тиску усередині каналу його заряджені частинки і газ навколо них стрімко віддаляються у напрямках, перпендикулярних осі каналу, розширюючи його. Теплова енергія вільних частинок, що перебувають у каналі (йонів, електронів, атомів), переходить у кінетичну енергію їх спрямованого руху. Навіть, якщо підведення енергії на цій стадії розвитку каналу зменшиться або припиниться, то за інерцією дані частинки будуть продовжувати свій рух ще якийсь час.

У результаті концентрація частинок у центрі каналу знижується. Особливо важливе зниження концентрації заряджених частинок (йонів і електронів), що призводить до збільшення його електричного опору, зменшення сили струму, який тече в ньому, енергії, яка виділяється і до лавиноподібного падіння тиску в центрі каналу нижче атмосферного. Це призводить до швидкого скипіння розтопленого металу із приканальних зон гранул, його вихлюпування у канал і швидкого охолодження в результаті контакту з парогазовим середовищем на зовнішній границі каналу. У випадку переходу металу з газоподібного стану в рідкий починають формуватися його ерозійні частинки. Остаточне формування форми і структурно-фазового стану відбувається у разі їх затвердіння у процесі подальшого охолодження [6, 23]. Канал колапсує, породжуючи ударну хвилю і кавітаційні явища, і протікання струму й виділення енергії у ньому припиняються.

Також у цих процесах спостерігається електромагнетне випромінювання у широкому спектрі частот: від радіочастотного до ультрафіолетового. Як свідчать результати досліджень [17], зазвичай на випромінювання витрачається менше 10% енергії, яку підводять до каналу. Витрати енергії на зниження тиску в центрі плазмового каналу на етапі його колапсу призводять до зниження температури скипіння металу, тобто зрештою теж якоюсь мірою умовно можна звести до теплових.

Ударні хвилі також здатні формувати частинки металу гранул у результаті їх механічного руйнування, що описано у [6]. Загалом розподіл за розмірами одержаних даним методом ерозійних частинок має три характерні піки [6]. Найдрібніші з них (діаметром від десятків нанометрів до одиниць мікрометрів) становлять перший пік і утворюються у результаті конденсації металу, який випарувався. Середні (діаметром від декількох мікрометрів до десятків мікрометрів) становлять другий пік і утворюються у результаті затвердіння розтопленого металу. Найбільші частинки (діаметром від сотень мікрометрів до одиниць міліметрів) становлять третій пік і утворюються у результаті механічного руйнування металу гранул [6]. Інакше кажучи, енергія електричного струму після ряду переходів з одного виду в інший, яка витрачається на утворення ударних хвиль, у кінцевому підсумку, частково витрачається на утворення ерозійних частинок металу.

Тому в ідеальному випадку можна умовно вважати, що вся електрична енергія, яка підводиться до каналу, витрачається на формування ерозійних частинок згідно з алгоритмами: розтоплення – випаровування з відділенням від гранули – конденсація – затвердіння або розтоплення – відділення від гранули – затвердіння. Численні описані вище переходи енергії з одного виду в інший умовно можна звести до переходу в теплову енергію, у результаті якого розтоплюється, а в деяких випадках випаровується певна маса металу гранул  $m$  із приканальних зон, становлячи основу для формування ерозійних частинок.

У випадку плазмоерозійної обробки гранульованих струмопровідних середовищ порівняно з іскроерозійною обробкою, частка енергії, яка витрачається на створення ударних хвиль суттєво менша, крім того, через суттєво менші дози енергії, яку підводять до кожного окремо взятого плазмового каналу, маси розтопленого металу і металу, який випарувався, а також їх відношення також істотно менші. Тобто описане вище спрощення алгоритму розрахунків енергії, яка витрачається на утворення ерозійних частинок, не тільки може бути застосовано, але і більш коректне у випадку плазмоерозійної обробки порівняно з іскроерозійною.

Відповідно викладеним вище спрощенням і не зважаючи на витрати енергії для нагрівання прилеглих до приканальних зон обла-

стей гранул нижче температури їх топлення, а також прилеглих областей, заповнених робочою рідиною, мінімальна теоретично можлива питома енергія утворення ерозійних частинок з розтопленого металу приканальних зон складе:

$$w_m = c_s(T_m - T_0) + \lambda_m, \quad (1)$$

де  $c_s$  — середнє у розглянутому температурному діапазоні значення питомої теплоємності металу у твердому стані, Дж/(кг·°C);  $T_m$  — температура топлення металу, °C;  $T_0$  — початкова (кімнатна) температура металу у разі його нагрівання, °C;  $\lambda_m$  — питома теплота (ентальпія) топлення металу, Дж/кг.

Для обчислення середнього значення питомої теплоємності металів  $c_s$  її залежність від температури в діапазоні від кімнатної температури до температури топлення розбивали на інтервали монотонної залежності  $\Delta T_j$  між температурними точками переходу з одного структурного стану в інший і апроксимували кусково-лінійною функцією. Потім на кожному із цих інтервалів монотонності функції визначали локальне середнє значення питомої теплоємності  $c_j$  як середнє арифметичне крайніх значень функції на його границях з урахуванням можливих стрибків у точках розриву функції першого роду. Середнє значення теплоємності у всьому діапазоні визначали наступним чином

$$c_s = \frac{\sum_j c_j \Delta T_j}{\sum_j \Delta T_j}.$$

Мінімальну теоретично можливу питому енергію утворення ерозійних частинок з металу приканальних зон, який випарувався, за тих же спрощень визначали

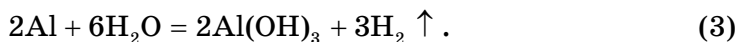
$$w_v = w_m + c_l(T_v - T_m) + \lambda_v, \quad (2)$$

де  $c_l$  — середнє у розглянутому температурному діапазоні значення питомої теплоємності металу в рідкому стані, Дж/(кг·°C);  $T_v$  — температура випаровування металу, °C;  $\lambda_v$  — питома теплота (ентальпія) випаровування металу, Дж/кг.

Питома теплоємність багатьох металів у розтопленому стані не залежить від температури, однак, для деяких металів спостерігається її монотонна залежність. У цих випадках середню питому теплоємність металів обчислювали як середнє арифметичне її значення у точці температури топлення для металу в рідкому стані і її значення у точці температури кипіння.

Під час конденсації, затвердіння і охолодження ерозійних час-

тинок металу в робочій рідині виділяється енергія, що призводить до незначного підвищення її температури, здебільшого, не більше ніж на 1–3°C у розрядних камерах із протоком або охолодженням робочої рідини. У випадку протікання екзотермічних хемічних реакцій окислення частинок металу в робочій рідині її температура також може збільшуватися. Так, у випадку одержання ерозійних частинок Al у воді частина з них встигає окислитися згідно з реакцією



За стандартних умов (тиск 1 атм., температура 25°C) ентальпія утворення розчиненого у воді гідроксиду алюмінію  $\text{Al}(\text{OH})_3$  становить  $\Delta H_{\text{Al}(\text{OH})_3} = -1219,8$  кДж/моль. Стандартна ентальпія утворення води становить  $\Delta H_{\text{H}_2\text{O}} = -285,8$  кДж/моль. Оскільки ентальпія утворення простих речовин Al і  $\text{H}_2$  дорівнює нулю, то згідно із законом Гесса з урахуванням сказаного вище за стандартних умов для утворення одного моля гідроксиду алюмінію згідно (3) виділиться кількість теплоти

$$q = \left| \Delta H_{\text{Al}(\text{OH})_3} \right| - 3 \left| \Delta H_{\text{H}_2\text{O}} \right| = 362,4 \text{ кДж/моль}.$$

У процесі одержання таким методом у воді гідроксиду алюмінію в концентрації  $k = 0,15$  моль/м<sup>3</sup> (верхня межа для технології посвітління поверхневих природних вод [13]) без урахування маси гідроксиду алюмінію за густини його водного розчину  $\rho = 1000$  кг/м<sup>3</sup> і питомої теплоємності  $c = 4183$  Дж/(кг·°C) його температура за рахунок екзотермічної реакції (3) підвищиться на

$$\Delta T = qk/(\rho c) = 0,013 \text{ }^\circ\text{C},$$

чим можна знехтувати.

Результати розрахунків за нормальних умов ( $T_0 = 25^\circ\text{C}$ , тиск 1 атм.) мінімальних теоретично можливих питомих енергій утворення ерозійних частинок металів з рідкої  $w_m$  і газоподібної  $w_v$  фаз за формулами (1) і (2) відповідно для деяких найчастіше оброблюваних даними методами металів представлено в табл. 1. Там само наведено всі необхідні для розрахунків коефіцієнти, які взято з [24, 25] або розраховано за наведеними у них даними.

Метали в табл. 1 розташовано у порядку зменшення їхньої питомої енергії нагрівання і випаровування  $w_v$ . Однак, цей ряд може відрізнятися від ряду іскроерозійної стійкості металів, оскільки в табл. 1 не враховано витрати енергії на розігрівання прилеглих до приканальних зон областей гранул і робочої рідини нижче температури топлення металу. Для металів з високою температуропровід-



**ТАБЛИЦЯ 1.** Мінімальні теоретично можливі питомі енергії утворення ерозійних частинок з рідкої  $w_m$  і газоподібної  $w_v$  фаз деяких металів.

**TABLE 1.** Minimum theoretically possible specific energies of formation of erosive particles from liquid  $w_m$  and gaseous  $w_v$  phases of several metals.

Метал	Середня питома теплоємність у твердому стані $c_s$ , Дж/(кг·°C)	Температура топлення $T_m$ , °C	Питома теплота топлення $\lambda_m$ , Дж/кг	Середня питома теплоємність у рідкому стані $c_l$ , Дж/(кг·°C)	Температура випаровування $T_v$ , °C	Питома теплота випаровування $\lambda_v$ , Дж/кг	Питома енергія нагрівання і топлення $w_m$ , Дж/кг	Питома енергія нагрівання і топлення $w_v$ , кВт·год/кг	Питома енергія нагрівання і випаровування $w_v$ , Дж/кг	Питома енергія нагрівання і випаровування $w_v$ , кВт·год/кг
Al	1079,75	660,2	400296,5	1176,7	2520	10859896	1086197	0,302	14134473	3,926
Ti	692,45	1608	315240,1	989,2	3287	8559499	1411388	0,392	11631754	3,231
Fe	937,63	1538	247103,7	825,0	2872	6267123	1665738	0,463	9033411	2,509
Cr	771,15	1877	313485,7	961,6	2672	6500500	1741655	0,484	9006627	2,502
Co	721,51	1492	276599,4	688,0	2957	6380451	1335055	0,371	8723426	2,423
Ni	571,54	1455	299829,6	735,0	2800	6303237	1117132	0,310	8408944	2,336
Mo	380,85	2620	375234,5	416,9	4700	8296984	1363540	0,379	8296984	2,305
Zr	342,34	1852	160052,6	467,0	4340	6117080	785508	0,218	8064483	2,240
Mg	1168,50	650	352118,5	1410,3	1107	5265323	1082431	0,301	6992261	1,942
Cu	455,10	1083	204576,2	513,9	2543	4752463	686072	0,191	6188829	1,719
Mn	658,55	1245	220240,3	838,0	2080	4131780	1023671	0,284	5855181	1,626
W	201,40	3420	190916,5	244,8	5680	4188197	874670	0,243	5616114	1,560
Pt	154,60	1772	102516,8	178,1	3827	2619304	372603	0,104	3357902	0,933
Ag	272,80	960,5	104755,7	310,2	2167	2326875	359960	0,100	3061091	0,850
Zn	420,85	419,5	110125,4	480,3	906,2	1763536	276151	0,077	2273449	0,632
Au	149,10	1063,4	63969,1	163,3	2877	1680459	218795	0,061	2195324	0,610

ністю, таких як Ag, Au, Cu, Al, Mg та ін., їхнє місце у ряді іскроерозійної стійкості порівняно з рядом, який представлено у табл. 1, може зміщуватися убік більшої стійкості. Водночас місце елементів з низькою температуропровідністю, таких як Co, Ni, Fe, Pt та ін., може зміщуватися убік меншої іскроерозійної стійкості.

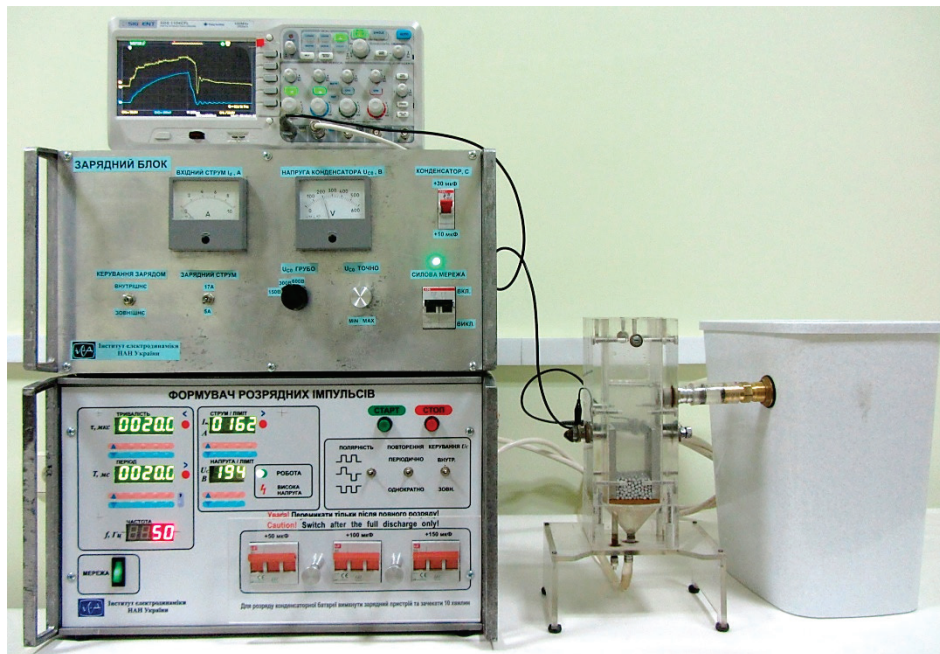
### 3. УСТАТКУВАННЯ, МАТЕРІЯЛИ, МЕТОДИКА І ЕНЕРГОЕФЕКТИВНІСТЬ ОДЕРЖАННЯ ПЛАЗМОЕРОЗІЙНИХ ЧАСТИНОК АЛЮМІНІУ В ЛАБОРАТОРНИХ УМОВАХ

Для визначення енергетичних показників процесу одержання плазмоерозійних частинок Al у воді на практиці ми використовували лабораторну установку, світліну якої представлено на рис. 1. До її складу входили: 1) транзисторний генератор розрядних імпульсів з повністю керованими параметрами, конструктивно виконаний у складі двох блоків — формувача розрядних імпульсів (на рис. 1 ліворуч знизу) і зарядного блоку, розташованого над ним; 2) цифро-

вий запам'ятовувальний осцилограф Siglent SDS 1104 CFL, розташований над зарядним блоком; 3) розрядна камера, розташована в центрі та 4) седиментаційний бак, крайній праворуч.

Як вхідні гранули використовували відрізки електротехнічного дроту алюмінієвого стопу марки А7Е діаметром 4 мм і довжиною приблизно 4 мм, попередньо оброблені іскроерозійним методом до квазісферичної форми діаметром приблизно 4 мм, поверхня яких мала характерні лунки. Висота їхнього шару в розрядній камері з вертикальними електродами становила 25 мм, ширина — 60 мм, а відстань між електродами — 50 мм. Електроди розмірами 80×60×6 мм виготовлено з алюмінієвої шини марки АД0.

Як робочу рідину використовували водопровідну воду, протік якої був спрямований знизу нагору, а об'ємна швидкість його руху становила  $Q = 12$  мл/с. Така швидкість була достатньою для гарантованого виносу всіх, поміж них й великих, ерозійних частинок з описаної вище розрядної камери, але недостатньою для підйому гранул у їхньому шарі і до того ж більше їх виносу. Після розрядної камери вода із зваженими у ній ерозійними частинками надходила



**Рис. 1.** Лабораторна установка плазмоерозійної обробки гранульованих струмопровідних середовищ.

**Fig. 1.** Laboratory installation of plasma-erosion processing of granular conductive media.

в седиментаційний бак, збільшені розміри якого  $300 \times 200 \times 150$  мм дозволяли на порядок знизити лінійну швидкість її руху. Такі гідродинамічні умови дозволяли осідати на дно великим (понад 10 мкм у поперечнику) ерозійним частинкам. Дрібніші частинки безперешкодно залишали седиментаційний бак разом з оброблюваною водою і спрямовувались до баку-освітлювача, де перебували тривалий час (понад двох годин), достатнього для окислення алюмінію до його гідроксиду, згідно (3), дозрівання коагулянту на його основі і осадження його разом із захопленими забрудненнями.

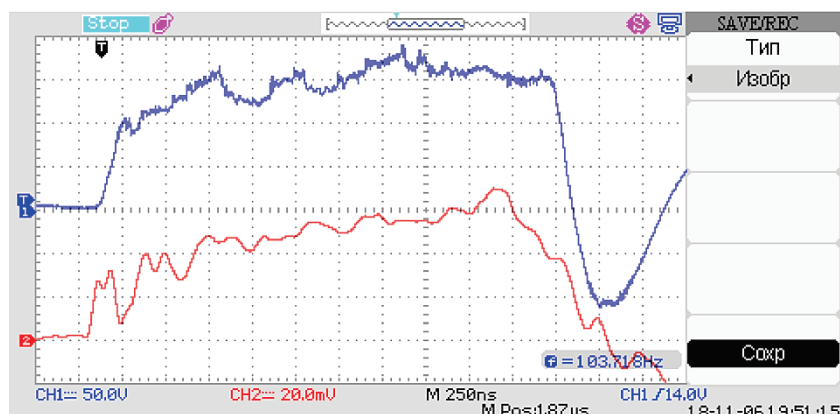
Амплітуду розрядних імпульсів напруги  $U_m$ , їхню тривалість  $\tau$  і частоту повторюваності  $f$  вибирали таким чином, щоб з одного боку, у процесі, що розглядається, не утворювалися великі (понад 10 мкм) частинки алюмінію, а з іншого — його продуктивність була достатньою для забезпечення необхідної концентрації коагулянту у воді, яка оброблюється — порядку  $0,05\text{--}0,15$  моль/м<sup>3</sup>.

Особливу увагу у виборі режимів обробки приділяли стабільності процесу. Еквівалентний електричний опір шару металевих гранул із плазмовими каналами між ними має яскраво виражені залежності: нелінійну (від струму, що протікає, або прикладеної напруги) [26], параметричну (від часу протікання струму в кожному каналі) [27] і частотну (від частоти проходження розрядних імпульсів) [28]. Крім того, він підданий значним стохастичним змінам як у рамках одного імпульсу, так і від імпульсу до імпульсу [29, 30]. Найбільш яскраво ці залежності проявляються для малих розрядних камер, число гранул у яких не перевищує двох-трьох сотень. У тиристорних генераторах, де існує взаємна залежність початкових умов на робочому конденсаторі і добротності розрядного контуру, такий взаємозв'язок може приводити до аварійних режимів [11, 13, 28, 31], а в транзисторних генераторах нового типу з повністю керованими ключами автоматично знижується частота повторюваності розрядних імпульсів. Обидва ці явища перешкоджають коректним вимірюванням у нестабільних режимах.

Синхронні осцилограми імпульсів напруги  $u(t)$  на шарі гранул алюмінію і струму  $i(t)$  у ньому для режиму, близького до середньостатистичного, представлено на рис. 2. Дільник напруги було підключено до першого каналу осцилографа, а імпульсний трансформатор струму з коефіцієнтом перетворення  $S = 860$  А/В — до другого каналу. Для режиму, у якому зняті осцилограми (рис. 2), значення параметрів імпульсів склали:  $\tau = 3$  мкс,  $f = 100$  Гц,  $U_m = 180$  В,  $I_m = 60$  А. Передану у розрядну камеру енергію одного такого імпульсу розраховували за формулою:

$$W_1 = \int_0^{\tau} u(t) i(t) dt. \quad (4)$$

Для зменшення стохастичних флуктуацій сигналів напруги і



**Рис. 2.** Синхронні осцилограми імпульсів напруги на шарі гранул Al і струму в ньому.

**Fig. 2.** Synchronous oscillograms of voltage pulses on the layer of Al granules and current in it.

струму, які суттєво ускладнюють обробку їхніх осцилограм і можуть привести до помилок у разі обчислення енергії імпульсів (4), осцилограми напруги і струму було піддано згладжуванню багатоітераційним методом ковзного середнього з подвоєнням ширини вікна фільтрації на кожній наступній ітерації [32]. Даний метод, на відміну від багаторазово застосованого класичного методу ковзного середнього, практично не спотворює основний тренд сигналів і має вищу ефективність згладжування [32], зводячи до мінімуму помилки їх обробки.

Слід зазначити, що не вся енергія, розрахована за (4), витрачається на утворення плазмових каналів і нагрівання приканальних зон. Частина струму проходить не через плазмові канали, а через робочу рідину, нагріваючи її та ініціюючи в ній електрохімічні процеси. Однак, як показали результати розрахунків [33] з використанням моделі [34], її частка становить менше 1% від загальної енергії імпульсу в навантаженні, тому нею можна знехтувати.

Через стохастичні зміни еквівалентного опору шару гранул у результаті виникнення, еволюції, міграції по їхній поверхні і зникнення плазмових каналів як миттєві, так і амплітудні значення імпульсів напруги і струму піддаються випадковим флуктуаціям [29]. Середнє за вибіркою із 50 синхронних осцилограм імпульсів напруги на шарі гранул алюмінію і струму в ньому для розглянутого режиму значення добутку амплітуди імпульсів напруги і амплітуди імпульсів струму становить  $\bar{U}_m I_m = 27532 \text{ В}\cdot\text{А}$ . Оскільки дуже складно запам'ятати синхронні осцилограми імпульсів напруги і струму, добутки амплітуд яких точно відповідають середньому по ви-

бірці, то для розрахунків сумарної енергії розрядних імпульсів, яка виділяється у шарі гранул за час  $\Delta t$ , скористаємося формулою (4) і поправочним коефіцієнтом:

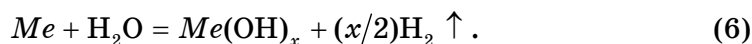
$$W_p = f \Delta t W_1 \bar{U}_m \bar{I}_m / (U_m I_m). \quad (5)$$

Протягом експерименту за час  $\Delta t = 10800$  с (3 години) маса алюмінієвих гранул і електродів зменшилась на  $m_p = 1,8$  г. Отже, на практиці питомі енерговитрати для виробництва плазмоерозійних частинок алюмінію в описаних умовах склали  $w_p = W_p / m_p = 19613$  Дж/г або 5,45 кВт-год/кг. В аналогічних дослідах із гранулами низьколегованої сталі питомі енерговитрати склали приблизно 3,2 кВт-год/кг.

У промислових умовах, наприклад, за освітлення поверхневих вод для підживлення теплових агрегатів ТЕС і ТЕЦ потрібна продуктивність на 2–3 порядки вища, ніж можливості лабораторного устаткування. Дотепер у складі таких установок великої потужності через низку причин використовують не транзисторні, а тиристорні генератори розрядних імпульсів [13, 28, 29, 31]. Через те, що на відміну від транзисторів, тиристори не є повністю керованими ключами, через стохастичне підвищення опору шару гранул в тиристорних генераторах можливе виникнення ситуацій, коли розрядний тиристор не встигає закритися природнім шляхом до приходу зарядного імпульсу у наступному циклі. Тоді утворюється ланцюг протікання наскрізного струму від мережі до навантаження, що призводить до його аварійного наростання вище припустимих значень [13, 28]. Для усунення аварійних ситуацій під час роботи з тиристорними генераторами розрядну камеру шунтують спеціальним потужним резистором опором від 1,5 до 6 Ом [13, 28, 29]. Це спричиняє додаткові втрати енергії в ньому, величина яких залежить від співвідношення еквівалентного опору розрядної камери і шунта та може становити до 30% всієї енергії розрядних імпульсів.

#### 4. ЕНЕРГОВИТРАТИ ДЛЯ ЕЛЕКТРОХЕМІЧНОГО РОЗЧИНЕННЯ МЕТАЛІВ

Усі метали  $Me$  (табл. 1) валентністю  $x$ , що мають від'ємне значення стандартного електродного потенціалу у випадку ідеального стану їхніх поверхонь, повинні хемічно взаємодіяти з водою без яких-небудь витрат електроенергії згідно з реакцією:



Однак, на практиці, внаслідок утворення на їхній поверхні пасивувальних оксидних або гідроксидних плівок, цей процес гальму-

ється, а іноді і не відбувається зовсім, якщо плівки є термодинамічно стійкими, наприклад, у випадку алюмінію, заліза та ін.

Для руйнування таких плівок у стандартних умовах необхідно затратити енергію, мінімальне теоретично можливе значення якої дорівнює вільній енергії Гіббса їх утворення в цих умовах  $\Delta G_{298}^0$ . У найгіршому випадку на місці зруйнованої плівки одразу ж утворюється нова, і щоб одержати чистий метал, плівку необхідно руйнувати щораз. У найкращому випадку досить зруйнувати плівку один раз і далі хемічні реакції будуть протікати самостійно. На практиці ситуація ближче до найгіршого випадку, тому надалі будемо розглядати тільки його.

За відомою кількістю  $N_{Me}$  атомів металу  $Me$  у молекулі його оксиду або гідроксиду і молярну масу металу  $M_{Me}$ , виходячи з енергії Гіббса утворення його з'єднань у стандартних умовах  $\Delta G_{298}^0$ , легко розрахувати теоретичні питомі витрати енергії на відновлення 1 кг металу внаслідок руйнування (у даному випадку електрохімічного) його хемічних сполук:

$$w_e = -\Delta G_{298}^0 / (N_{Me} M_{Me}). \quad (7)$$

Розраховані за (7) значення для оксиду алюмінію і деяких оксидів і гідроксидів заліза наведено в табл. 2. Як впливає з даних табл. 2, найбільші питомі витрати енергії спостерігаються у разі відновлення Al з  $Al_2O_3$  і Fe з  $Fe(OH)_3$ . Надалі будемо розглядати тільки ці випадки. Порівнюючи дані табл. 1 і табл. 2, бачимо, що питомі витрати енергії на нагрівання і випаровування алюмінію і заліза суттєво менші навіть мінімально теоретично можливих питомих витрат енергії на їхнє відновлення з  $Al_2O_3$  та  $Fe(OH)_3$ , відповідно. Це є істотною передумовою для підвищення енергоефективності електрофізичних методів їх диспергування у порівнянні з електрохімічним методом їх розчинення.

В електрокоагуляторах, згідно із законами Фарадея, маса металу анода  $m_e$ , яка розчинилася в результаті електрохімічної дії постійного струму  $I$ , розраховується за формулою:

$$m_e = (M_{Me} I \Delta t) / (\bar{e} N_A Z), \quad (8)$$

де  $\bar{e} = 1,6 \cdot 10^{-19}$  Кл — заряд електрона;  $N_A = 6,03 \cdot 10^{23}$  моль<sup>-1</sup> — число Авогадро;  $M_{Me}$  — молярна маса металу анода, кг/моль;  $Z$  — число електронів, що брали участь у процесі, що відповідає валентності металу анода;  $\Delta t$  — час дії електричного струму, с.

Оскільки в даних процесах на катоді відновлюється водень (6), електродний потенціал якого прийнятий рівним нулю, то напруга між електродами чисельно буде дорівнювати потенціалу анода. Його теоретичне значення у випадку руйнування розглянутих у табл. 2

**ТАБЛИЦЯ 2.** Питомі витрати енергії на електрохімічне розчинення металів та їх відновлення з оксидів і гідроксидів.

**TABLE 2.** Specific expenses of energy for electrochemical dissolution of metals and their restoration from oxides and hydroxides.

Сполука	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe(OH) <sub>2</sub>	Fe(OH) <sub>3</sub>	FeO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>
Енергія Гіббса утворення сполуки $\Delta G_{298}^0$ , кДж/моль	-1582,3	-479,7	-699,6	-244,3	-740,3	-1014,2
Молярна маса металу $M_{Me}$ , кг/моль	0,027	0,056	0,056	0,056	0,056	0,056
Кількість атомів металу в сполуці $N_{Me}$ , шт.	2	1	1	1	2	3
Теоретична питома енергія відновлення металу $w_e$ , кВт·год/кг	8,139	2,379	3,470	1,212	1,836	1,677
Кількість електронів, які приймають участь в реакції $Z$ , шт.	3	2	3	2	3	2,667
Теоретично мінімально можлива напруга на електродах $U_E$ , В	2,733	2,486	2,417	1,266	1,279	1,314
Практичне значення напруги на електродах $U_C$ , В	5	5	5	5	5	5
Практичні питомі витрати енергії на електрохімічне розчинення металу $w_c$ , кВт·год/кг	14,889	4,786	7,179	4,786	7,179	6,382

сполук у стандартних умовах легко знайти за формулою:

$$U_E = -\Delta G_{298}^0 / (Z \bar{e} N_A N_{Me}). \tag{9}$$

Практичне значення напруги між електродами  $U_C$  завжди буде вище теоретичного  $U_E$  внаслідок наявності додаткових складових: падіння напруги на омичному опорі електроліту, який збільшується із ростом струму і перенапруги електрода, яка, згідно з рівнянням Батлера–Фольмера збільшується з ростом щільності струму.

Найменше описане в літературі [16] значення напруги  $U_C$  між електродами так званого «щілинного» (з відстанню між електродами менше 15 мм і великою їхньою площею) лабораторного електрокоагулятора для алюмінієвих і сталевих електродів становило порядку 5 В. Щільність струму в цих режимах [16] не перевищувала 10 А/м<sup>2</sup>, що дозволяє досягти високої енергоефективності, є прийнятною для лабораторних умов, але вкрай низькою для промислового застосування. Енергія постійного електричного струму, яка витрачається на електрохімічне розчинення металу анода за напруги між електродами  $U_C$  протягом проміжку часу  $\Delta t$ , складає:

$$W_c = IU_c \Delta t. \quad (10)$$

Питома енергія, яка витрачається на електрохімічне розчинення 1 кг металу, виходячи з (8) і (10) складає:

$$w_c = W_c / m_e = \bar{e} Z N_A U_c / M_{Me}. \quad (11)$$

Для теоретичного випадку, коли напруга між електродами визначається тільки складовою (9), формула (11) спрощується до вигляду формули (7). Результати розрахунків згідно з формулами (9)–(11) у разі розчинення алюмінію і заліза представлено в табл. 2.

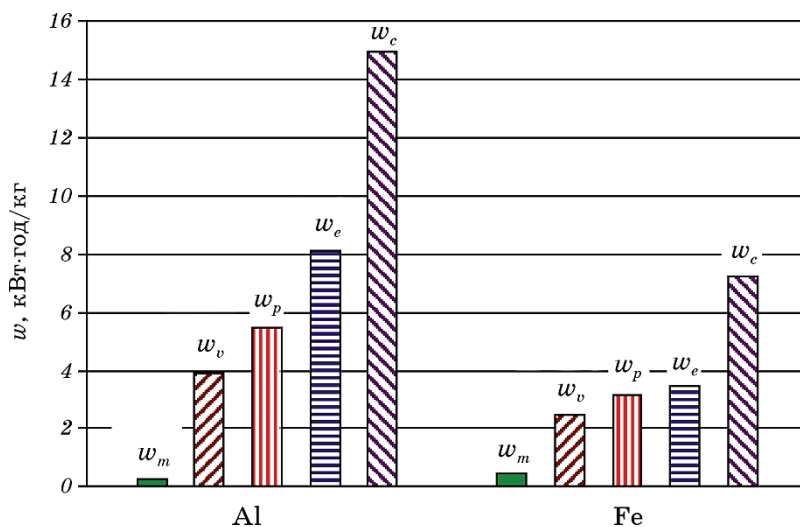
### 5. ПОРІВНЯЛЬНИЙ АНАЛІЗ ПИТОМИХ ЕНЕРГОВИТРАТ ПЛАЗМОЕРОЗІЙНОГО І ЕЛЕКТРОХІМІЧНОГО МЕТОДІВ ОДЕРЖАННЯ УЛЬТРАДИСПЕРСНИХ ЧАСТИНОК ТА ЙОНІВ Al ТА Fe

Розраховані з використанням формул (1), (2), (5), (7) і (11) питомі витрати енергії на розтоплення, випаровування, плазмоерозійне диспергування, електрохімічне розчинення у теоретично ідеальних умовах та на практиці в електрокоагуляторах алюмінію і заліза позначені  $w_m$ ,  $w_v$ ,  $w_p$ ,  $w_e$  і  $w_c$  на рис. 3 відповідно.

Аналіз наведених на рис. 3 даних показує наступне. По-перше, питомі енерговитрати на одержання дрібнодисперсних частинок Al і Fe плазмоерозійним диспергуванням їхніх гранул вище не тільки питомих витрат енергії на розтоплення, але і на випаровування цих металів. Це, з одного боку, свідчить про те, що переважна більшість частинок, одержаних цим методом, проходять не тільки фазу розтоплення, але і фазу випаровування, а з іншого боку, що у даного методу ще є потенціал для зниження питомих витрат енергії. Одним з найважливіших напрямків підвищення його енергоефективності є забезпечення режимів, у яких більшість плазмоерозійних частинок необхідних розмірів утворюються не з газоподібної, а з рідкої фази металу.

Подальше підвищення енергоефективності методу можливо за рахунок збільшення швидкості підведення потужності у плазмові канали в результаті скорочення тривалості фронтів імпульсів розрядного струму та надання їм форми, близької до прямокутної, а також зниження їх тривалості до рівня найменшої тривалості існування плазмового каналу, достатньої для утворення ерозійних частинок металу необхідних розмірів і вживання додаткових заходів по обмеженню еволюції плазмових каналів передіскровою стадією [10, 22]. Це може бути досягнуто за рахунок підвищення частоти вільних коливань розрядного контуру генератора імпульсів [33], застосування в ньому ключів з малим значенням тривалості уві-





**Рис. 3.** Питомі енерговитрати на одержання дрібнодисперсних частинок та йонів Al і Fe електрофізичними і електрохімічними методами:  $w_m$  — розтоплення,  $w_v$  — випаровування,  $w_p$  — плазмоерозійне диспергування,  $w_e$  — електрохімічне розчинення в ідеальних умовах,  $w_c$  — розчинення в електрокоагуляторах.

**Fig. 3.** Specific expenditure of energy for obtaining of fine particles and ions of Al and Fe by electrophysical and electrochemical methods:  $w_m$ —melting,  $w_v$ —evaporation,  $w_p$ —plasma-erosive dispersion,  $w_e$ —electrochemical dissolution in ideal conditions,  $w_c$ —dissolution in electro-coagulators.

мкнення та вимикання і малим падінням напруги у відкритому стані, а також за рахунок збільшення кількості одночасно існуючих плазмових каналів між гранулами металу та підвищення швидкості їхньої міграції [10, 13, 22].

Підвищення енергоефективності технологічного устаткування плазмоерозійного диспергування металів також можливе за рахунок скорочення вузлів перетворення енергії в генераторі імпульсів, поліпшення його електромагнетної сумісності з мережею електроживлення, використання енергоефективних режимів роботи його вузлів, забезпечення оптимальних значень добротності розрядного контуру [10] у широких межах стохастичної зміни опору шару гранул металу [29], динамічного підлаштування тривалості імпульсів до півперіоду власних коливань розрядного контуру та ін.

По-друге, теоретично мінімально можливі питомі витрати енергії на електрохімічне розчинення як Al, так і Fe приблизно в 2 рази менше відповідних мінімальних питомих витрат енергії на їхнє розчинення в електрокоагуляторах, які досягнуто на практиці. Причини цього розглянуто вище. Це дозволяє припустити, що метод

електрохімічного розчинення металів також має потенціал для підвищення енергоефективності, але більш, ніж 80-річна історія його розвитку на сьогоднішній день не підтверджує його реалізацію [16].

Найбільш енергоефективні нині, так звані, «щілинні» електрокоагулятори мають більшу площу електродів, що дозволяє суттєво знизити густину струму, а також малу (до 15 мм) відстань між ними [16]. Такий підхід дозволяє знизити електричний опір розчинів, які обробляють, за рахунок оптимізації його конфігурації у міжелектродному просторі, а, отже, і знизити додаткові втрати енергії на проходження електричного струму в них. Зворотною стороною цього підходу є низька технологічність і продуктивність таких апаратів, а також короткий період їхньої роботи без обслуговування, зокрема чищення поверхні електродів. Це одна з основних причин їх використання переважно у лабораторіях, а не в умовах виробництва.

Ще одним з варіантів зниження витрат енергії в електрокоагуляторах є використання явища зниження питомого електричного опору водяних розчинів внаслідок підвищення їх температури [35]. Це можливо, наприклад, у разі обробки попередньо нагрітих у результаті технологічного процесу стоків ефірно-олійних комбінатів, оборотних вод теплових агрегатів тощо.

Однак, слід пам'ятати, що згідно з рівнянням Батлера–Фольмера, з підвищенням температури розчину перенапряга електрода також може збільшуватися, що може знижувати енергоефективність електрохімічного розчинення металів [36]. Тому доцільність підвищення температури розчинів для збільшення енергоефективності електрохімічного розчинення металів слід розглядати окремо для кожного конкретного випадку.

По-третє, для розглянутих металів практична енергоефективність технологічних процесів, заснованих на електрофізичних методах одержання дрібнодисперсних частинок, значно вища, ніж процесів, заснованих на електрохімічному одержанні їхніх іонів. Крім того, електрофізичні методи дозволяють одержувати порошки металів, водночас як електрохімічний — тільки їхніх сполук.

Питомі витрати енергії всіх розглянутих процесів, крім розтоплення, для алюмінію вище, ніж для заліза. Якщо нема спеціальних вимог до розглянутих технологічних процесів, які тут не враховувалися, то енергоефективність одержання однакових мас дрібнодисперсних частинок і іонів заліза вище, чим алюмінію.

Однак, молярна маса Феруму більш ніж удвічі перевершує молярну масу Алюмінію. Крім того, ефективність коагулянту на основі гідроксиду алюмінію у низці випадків може бути вищою, ніж коагулянту на основі гідроксиду заліза. Тому енергоефективність технологічних процесів, які застосовують на практиці, необхідно оцінювати у кожному конкретному випадку.

## 6. ВИСНОВКИ

1. Питомі витрати енергії на випаровування металів, які найчастіше використовують для одержання коагулянтів — Al і Fe, значно менші питомих витрат енергії на їхнє електрохімічне розчинення, навіть в ідеальних умовах, що дає електрофізичним методам одержання коагулянтів на їхній основі перевагу над електрохімічними методами.

2. Питомі витрати енергії для практичного одержання плазмоерозійних частинок металів вищі теоретичних питомих витрат енергії на їхнє випаровування, що дозволяє припустити, що переважна більшість цих частинок проходять фазу випаровування.

3. Через низку причин питомі витрати енергії у разі розчинення Al і Fe на практиці в електрокоагуляторах приблизно вдвічі вищі, ніж теоретичні в ідеальних умовах і суттєво вищі, ніж у реалізованому на практиці методі плазмоерозійного диспергування.

4. Метод плазмоерозійного диспергування металів порівняно з методом їх електрохімічного розчинення має більше перспектив для підвищення енергоефективності.

5. Напрямками підвищення енергоефективності плазмоерозійних методів можуть бути:

- забезпечення режимів, у яких більшість плазмоерозійних частинок необхідних розмірів утворюються не з газоподібної, а з рідкої фази металу;

- збільшення швидкості підведення потужності у плазмові канали в результаті скорочення тривалості фронтів імпульсів розрядного струму та надання їм форми, близької до прямокутної;

- зниження їхньої тривалості до рівня найменшої тривалості існування плазмового каналу, достатньої для утворення ерозійних частинок металу необхідних розмірів;

- забезпечення оптимальних значень добротності розрядного контуру в широких межах стохастичної зміни опору шару гранул металу;

- динамічне підлаштування тривалості імпульсів до півперіоду власних коливань розрядного контуру генератора.

Автори висловлюють подяку чл.-кор. НАН України, докт. хім. наук, проф. А. О. Омельчуку за консультації та участь в обговоренні результатів.

## ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. J. I. Hong, V. C. Solomon, D. J. Smith, F. T. Parker, E. M. Summers, and A. E. Berkowitz, *Appl. Phys. Lett.*, **89**: 142506 (2006).
2. A. E. Berkowitz, M. F. Hansen, F. T. Parker, K. S. Vecchio, F. E. Spada,

3. E. J. Lavernia, and R. Rodriguez, *J. Magn. Magn. Mater.*, **254–255**: 1 (2003).
3. P. Ochinn, A. V. Gilchuk, G. E. Monastyrsky, Yu. N. Koval, A. A. Shcherba, and S. N. Zaharchenko, *Mater. Sci. Forum*, **738**: 451 (2013).
4. Y. J. Tang, F. T. Parker, H. Harper, A. E. Berkowitz, K. Vecchio, A. Rohatgi, and B. M. Ma, *Appl. Phys. Lett.*, **86**: 122507 (2005).
5. P. K. Nguyen, K. H. Lee, S. I. Kim, K. A. Ahn, L. H. Chen, S. M. Lee, R. K. Chen, S. Jin, and A. E. Berkowitz, *Nanotechnology*, **23**: 415604 (2012).
6. G. Ya. Kolbasov, A. I. Ustinov, A. A. Shcherba, A. Ye. Perekos, M. O. Danilov, N. V. Vyunova, S. N. Zakharchenko, and G. Hossbah, *J. Power Sources*, **150**: 276 (2005).
7. J. Carrey, H. B. Radousky, and A. E. Berkowitz, *J. Appl. Phys.*, **95**, No. 3: 823 (2004).
8. Y. Liu, X. Li, Y. Li, Zh. Zhao, and F. Bai, *Appl. Phys. A*, **122**: 174 (2016).
9. С. Н. Захарченко, И. П. Кондратенко, А. Е. Перекос, В. П. Залуцкий, В. В. Козырский, К. Г. Лопатько, *Восточно-Европейский журнал передовых технологий*, **6**, № 5 (60): 66 (2012).
10. С. Н. Захарченко, *Технічна електродинаміка*, № 1: 16 (2013).
11. А. А. Щерба, С. Н. Захарченко, К. Г. Лопатько, Е. Г. Афтандиянц, *Праці Інституту електродинаміки НАН України*, вип. 22: 74 (2009).
12. Н. Б. Даниленко, А. И. Галанов, Я. И. Корнев, П. В. Балухтин, Л. Н. Шиян, Т. А. Юрмазова, Н. А. Яворовский, Г. Г. Савельев, *Нанотехника*, № 4 (8): 81 (2006).
13. С. Н. Захарченко, *Новини енергетики*, № 6: 41 (2012).
14. N. B. Danilenko, G. G. Savel'ev, N. A. Yavorovskii, M. B. Khaskel'berg, T. A. Yurmazova, and V. V. Shamanskii, *Russian J. Appl. Chem.*, **78**, No. 10: 1631 (2005).
15. N. B. Danilenko, G. G. Savel'ev, N. A. Yavorovskii, and T. A. Yurmazova, *Russian J. Appl. Chem.*, **81**, No. 5: 803 (2008).
16. О. Р. Каратаев, З. Р. Шамсутдинова, И. И. Хафизов, *Вестник Казанского технологического университета*, **18**, № 22: 21 (2015).
17. К. К. Намитоков, *Электроэрозионные явления* (Москва: Энергия: 1978).
18. Y. S. Kwon, A. P. Pyun, D. V. Tikhonov, G. V. Yablunovsky, and V. V. An, *Mater. Lett.*, **62**: 3143 (2008).
19. Г. А. Воробьев, В. А. Мухачев, *Пробой тонких диэлектрических пленок* (Москва: Советское радио: 1977).
20. Ю. П. Райзер, *Физика газового разряда* (Москва: Наука: 1987).
21. В. Я. Ушаков, *Импульсный электрический пробой жидкостей* (Томск: Изд-во Томского университета: 1975).
22. Н. А. Шидловська, С. М. Захарченко, О. П. Черкаський, *Технічна електродинаміка*, № 2: 5 (2017).
23. A. E. Berkowitz and J. L. Walter, *J. Mater. Res.*, No. 2: 277 (1987).
24. А. П. Бабичев, Н. А. Бабушкина, А. М. Братковский, М. Е. Бродов, М. В. Быстров, Б. В. Виноградов, Л. И. Винокурова, Э. Б. Гельман, А. П. Геппе, И. С. Григорьев, К. Г. Гуртовой, В. С. Егоров, А. В. Елецкий, Л. К. Зарембо, В. Ю. Иванов, В. Л. Ивашина, В. В. Игнатьев, Р. М. Имамов, А. В. Инюшкин, Н. В. Кадобнова, И. И. Карасик, К. А. Кикоин, В. А. Криворучко, В. М. Кулаков, С. Д. Лазарев, Т. М. Лифшиц, Ю. Э. Любарский, С. В. Марин, И. А. Маслов, Е. З. Мейлихов, А. И. Мигачев, С. А. Миронов, А. Л. Мусатов,

- Ю. П. Никитин, Л. А. Новицкий, А. И. Обухов, В. И. Ожогин, Р. В. Писарев, Ю. В. Писаревский, В. С. Птускин, А. А. Радциг, В. П. Рудаков, Б. Д. Сумм, Р. А. Сюняев, М. Н. Хлопкин, И. Н. Хлюстикова, В. М. Черепанов, А. Г. Чертов, В. Г. Шапиро, В. М. Шустряков, С. С. Якимов, В. П. Яновский, *Физические величины: Справочник* (Ред. И. С. Григорьев, Е. З. Мейлихов) (Москва: Энергоатомиздат: 1991).
25. В. Е. Зиновьев, *Теплофизические свойства металлов при высоких температурах. Справ. изд.* (Москва: Металлургия: 1989).
  26. Н. И. Супруновская, *Технічна електродинаміка*, № 4: 20 (2014).
  27. Н. А. Шидловська, С. М. Захарченко, О. П. Черкаський, *Технічна електродинаміка*, № 3: 3 (2017).
  28. А. А. Shcherba, S. N. Zakharchenko, N. I. Suprunovskaya, and N. I. Shevchenko, *Технічна електродинаміка*, № 2: 10 (2006).
  29. С. М. Захарченко, *Науковий вісник Національного гірничого університету*, № 1 (133): 62 (2013).
  30. А. А. Shcherba, N. I. Suprunovska, and D. S. Ivashchenko, *Технічна електродинаміка*, № 6: 14 (2018).
  31. А. А. Shcherba, N. I. Suprunovska, and M. A. Shcherba, *Технічна електродинаміка*, № 3: 43 (2018).
  32. Н. А. Шидловська, С. М. Захарченко, О. П. Черкаський, *Технічна електродинаміка*, № 4: 3 (2017).
  33. Н. А. Шидловская, С. Н. Захарченко, А. П. Черкаський, *Технічна електродинаміка*, № 1: 87 (2016).
  34. Н. А. Шидловская, С. Н. Захарченко, А. П. Черкаський, *Технічна електродинаміка*, № 6: 69 (2015).
  35. С. Н. Захарченко, *Праці Інституту електродинаміки НАН України*, вип. 33: 113 (2012).
  36. Г. К. Будников, В. Н. Майстренко, М. Р. Вяселев, *Основы современного электрохимического анализа* (Москва: Мир: Бином. Лаборатория Знаний: 2003).

## REFERENCES

1. J. I. Hong, V. C. Solomon, D. J. Smith, F. T. Parker, E. M. Summers, and A. E. Berkowitz, *Appl. Phys. Lett.*, **89**: 142506 (2006).
2. A. E. Berkowitz, M. F. Hansen, F. T. Parker, K. S. Vecchio, F. E. Spada, E. J. Lavernia, and R. Rodriguez, *J. Magn. Magn. Mater.*, **254–255**: 1 (2003).
3. P. Ochinnikov, A. V. Gilchuk, G. E. Monastyrsky, Yu. N. Koval, A. A. Shcherba, and S. N. Zakharchenko, *Mater. Sci. Forum*, **738**: 451 (2013).
4. Y. J. Tang, F. T. Parker, H. Harper, A. E. Berkowitz, K. Vecchio, A. Rohatgi, and B. M. Ma, *Appl. Phys. Lett.*, **86**: 122507 (2005).
5. P. K. Nguyen, K. H. Lee, S. I. Kim, K. A. Ahn, L. H. Chen, S. M. Lee, R. K. Chen, S. Jin, and A. E. Berkowitz, *Nanotechnology*, **23**: 415604 (2012).
6. G. Ya. Kolbasov, A. I. Ustinov, A. A. Shcherba, A. Ye. Perekos, M. O. Danilov, N. V. Vyunova, S. N. Zakharchenko, and G. Hossbah, *J. Power Sources*, **150**: 276 (2005).
7. J. Carrey, H. B. Radousky, and A. E. Berkowitz, *J. Appl. Phys.*, **95**, No. 3: 823 (2004).

8. Y. Liu, X. Li, Y. Li, Zh. Zhao, and F. Bai, *Appl. Phys. A*, **122**: 174 (2016).
9. S. N. Zakharchenko, I. P. Kondratenko, A. E. Perekos, V. P. Zalutsky, V. V. Kozyrsky, and K. G. Lopatko, *Vostochno-Europeyskiy Zhurnal Peredovykh Tekhnologiy* [Eastern-European Journal of Enterprise Technologies], **6**, No. 5 (60): 66 (2012) (in Russian).
10. S. M. Zakharchenko, *Tekhnichna Elektrodynamika*, No. 1: 16 (2013) (in Russian).
11. A. A. Shcherba, S. N. Zakharchenko, K. G. Lopatko, and E. G. Aftandilyants, *Pratsi Instytutu Elektrodynamiky Natsionalnoyi Akademiyi Nauk Ukrainy*, Iss. 22: 74 (2009) (in Russian).
12. N. B. Danilenko, A. I. Galanov, Ya. I. Kornev, P. V. Balukhtin, L. N. Shyian, T. A. Yurmazova, N. A. Yavorovskii, and G. G. Savelev, *Nanotekhnika*, No. 4 (8): 81 (2006) (in Russian).
13. S. N. Zakharchenko, *Novyny Energetyky*, No. 6: 41 (2012) (in Russian).
14. N. B. Danilenko, G. G. Savel'ev, N. A. Yavorovskii, M. B. Khaskel'berg, T. A. Yurmazova, and V. V. Shamanskii, *Russian J. Appl. Chem.*, **78**, No. 10: 1631 (2005).
15. N. B. Danilenko, G. G. Savel'ev, N. A. Yavorovskii, and T. A. Yurmazova, *Russian J. Appl. Chem.*, **81**, No. 5: 803 (2008).
16. O. R. Karataev, Z. R. Shamsutdinova, and I. I. Khafizov, *Vestnik Kazanskogo Tekhnologicheskogo Universiteta*, **18**, No. 33: 21 (2015) (in Russian).
17. K. K. Namitokov, *Elektroerozionnye Yavleniya* [Electroerosion Phenomena] (Moscow: Energiya: 1978) (in Russian).
18. Y. S. Kwon, A. P. Ilyin, D. V. Tikhonov, G. V. Yablunovsky, and V. V. An, *Mater. Lett.*, **62**: 3143 (2008).
19. G. A. Vorob'ev and V. A. Mukhachev, *Proboy Tonkikh Dielektricheskikh Plenok* [Breakdown of Thin Dielectric Films] (Moscow: Sovetskoe Radio: 1977) (in Russian).
20. Yu. P. Rayzer, *Fizika Gazovogo Razryada* [Physics of Gas Discharge] (Moscow: Nauka: 1987) (in Russian).
21. V. Ya. Ushakov, *Impul'snyy Elektricheskii Proboy Zhidkostey* [Pulsed Electrical Breakdown of Liquids] (Tomsk: Izdatel'stvo Tomskogo Universiteta: 1975) (in Russian).
22. N. A. Shydlovska, S. M. Zakharchenko, and O. P. Cherkaskyi, *Tekhnichna Elektrodynamika*, No. 2: 5 (2017) (in Ukrainian).
23. A. E. Berkowitz and J. L. Walter, *J. Mater. Res.*, No. 2: 277 (1987).
24. A. P. Babichev, N. A. Babushkina, A. M. Bratkovsky, M. E. Brodov, M. V. Bystrov, B. V. Vinogradov, L. I. Vinokurova, E. B. Gel'man, A. P. Geppe, I. S. Grigor'ev, K. G. Gurtovoy, V. S. Egorov, A. V. Eletskiy, L. K. Zarembo, V. Yu. Ivanov, V. L. Ivashintseva, V. V. Ignat'ev, R. M. Imamov, A. V. Inyushkin, N. V. Kadobnova, I. I. Karasik, K. A. Kikoin, V. A. Krivoruchko, V. M. Kulakov, S. D. Lazarev, T. M. Lifshits, Yu. E. Lyubarskiy, S. V. Marin, I. A. Maslov, E. Z. Meylikhov, A. I. Migachev, S. A. Mironov, A. L. Musatov, Yu. P. Nikitin, L. A. Novitskiy, A. I. Obukhov, V. I. Ozhogin, R. V. Pisarev, Yu. V. Pisarevskiy, V. S. Ptuskin, A. A. Radtsig, V. P. Rudakov, B. D. Summ, R. A. Syunyaev, M. N. Khlopkin, I. N. Khlyustikov, V. M. Cherepanov, A. G. Chertov, V. G. Shapiro, V. M. Shustryakov, S. S. Yukimov, and V. P. Yunovskiy, *Fizicheskiye Velichiny: Spravochnik* [Physical Quantities: Handbook] (Eds. I. S. Grigoriev

- and E. Z. Meilikhov) (Moscow: Energoatomizdat: 1991) (in Russian).
25. V. E. Zinoviev, *Teplofizicheskiye Svoystva Metallov pri Vysokikh Temperaturakh. Sprav. Izd.* [Thermophysical Properties of Metals at High Temperatures: Handbook] (Moscow: Metallurgiya: 1989) (in Russian).
  26. N. I. Suprunovska, *Tekhnichna Elektrodynamika*, No. 4: 20 (2014) (in Russian).
  27. N. A. Shydlovska, S. M. Zakharchenko, and O. P. Cherkaskyi, *Tekhnichna Elektrodynamika*, No. 3: 3 (2017) (in Ukrainian).
  28. A. A. Shcherba, S. N. Zakharchenko, N. I. Suprunovskaya, and N. I. Shevchenko, *Tekhnichna Elektrodynamika*, No. 2: 10 (2006).
  29. S. M. Zakharchenko, *Naukovyy Visnyk Natsionalnoho Hirnychoho Universytetu*, No. 1 (133): 62 (2013) (in Ukrainian).
  30. A. A. Shcherba, N. I. Suprunovska, and D. S. Ivashchenko, *Tekhnichna Elektrodynamika*, No. 6: 14 (2018).
  31. A. A. Shcherba, N. I. Suprunovska, and M. A. Shcherba, *Tekhnichna Elektrodynamika*, No. 3: 43 (2018).
  32. N. A. Shydlovska, S. M. Zakharchenko, and O. P. Cherkaskyi, *Tekhnichna Elektrodynamika*, No. 4: 3 (2017) (in Ukrainian).
  33. N. A. Shydlovska, S. M. Zakharchenko, and O. P. Cherkassky, *Tekhnichna Elektrodynamika*, No. 1: 87 (2016) (in Russian).
  34. N. A. Shydlovska, S. M. Zakharchenko, and O. P. Cherkassky, *Tekhnichna Elektrodynamika*, No. 6: 69 (2015) (in Russian).
  35. S. N. Zakharchenko, *Pratsi Instytutu Elektrodynamiky Natsionalnoyi Akademiyi Nauk Ukrayiny*, Iss. 33: 113 (2012) (in Russian).
  36. G. K. Budnikov, V. N. Maistrenko, and M. R. Vyaselev, *Osnovy Sovremennogo Elektrokhimicheskogo Analiza* [Fundamentals of Modern Electrochemical Analysis] (Moscow: Mir: Binom. Laboratoriya Znaniy: 2003) (in Russian).