ИЗВЕСТИЯ КАБАРДИНО-БАЛКАРСКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО УНИВЕРСИТЕТА

PROCEEDINGS OF THE KABARDINO-BALKARIAN STATE UNIVERSITY

TOM IX, № 1, 2019

Учредитель: Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова (КБГУ)

Главный редактор Б.С. КАРАМУРЗОВ Первый зам. главного редактора А.П. САВИНЦЕВ Зам. главного редактора Х.Б. ХОКОНОВ Зам. главного редактора А.А. ШЕБЗУХОВ Зам. главного редактора Г.Б. ШУСТОВ Зам. главного редактора М.Х. ШХАНУКОВ-ЛАФИШЕВ Ответственный секретарь И.В. ДОЛБИН

Редакционная коллегия

Берлин А.А., Гуфан Ю.М., Заиков Г.Е., Киреев В.В., Кушхов Х.Б., Лучинин В.В., Мазуров В.Д., Махнев А.А., Радченко В.П., Рубаков В.А., Тешев Р.Ш., Фортов В.Е., Хохлов А.Р.

Свидетельство Роскомнадзора о регистрации СМИ *ПИ* № *ФС* 77-44485 от 31.03.2011 г. Подписной индекс в Каталоге «Пресса России» ф 43720.

Журнал включен в Перечень рецензируемых научных журналов и изданий для опубликования основных научных результатов диссертаций.

Доступ к рефератам статей журнала осуществляется на сайте научной электронной библиотеки «eLIBRARY.RU» (<u>http://elibrary.ru</u>).

ISSN 2221-7789

Адрес редакции: 360004, г. Нальчик, ул. Чернышевского, 173, Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова.

Телефоны: (88662) 722313 E-mail: rio@kbsu.ru, http://izvestia.kbsu.ru

© Авторы, 2019

© Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова, 2019

Founder: Kabardino-Balkarian State University (KBSU)

Editor in chief **B.S. KARAMURZOV** The 1st Deputy Editor **A.P. SAVINTSEV** Deputy Editor **H.B. KHOKONOV** Deputy Editor **A.A. SHEBZUHOV** Deputy Editor **G.B. SHUSTOV** Deputy Editor **M. H. SHKHANUKOV-LAFISHEV** Executive sekretary **I.V. DOLBIN**

Editorial board

Berlin A.A., Gufan Yu.M., Zaikov G.E., Kireev V.V., Kushkhov H.B., Luchinin V.V., Mazurov V.D., Makhnev A.A., Radchenko V.P., Rubakov V.A., Teshev R.Sh., Fortov V.E., Khokhlov A.R.

Registration certificate Roskomnadzora *PI* № *FS* 77-44485 from 31.03.2011 Subscription index in the catalog «Russian Press» F 43720 Access to abstracts of articles of the magazine is carried out on the Scientific Electronic Library Online «eLIBRARY.RU» (<u>http://elibrary.ru</u>).

ISSN 2221-7789

Editorial address: Kabardino-Balkarian State University, Chernyshevsky st., 173, Nalchik, 360004

Phone number: (88662)722313 E-mail: <u>rio@kbsu.ru</u>, http://izvestia.kbsu.ru

© Authors, 2019

© Kabardino-Balkarian State University, 2019

СОДЕРЖАНИЕ

ФИЗИКА

Дышеков А.А., Хапачев Ю.П., Барашев М.Н. Тензор Грина для векторного волново-	
го уравнения и модифицированное первое борновское приближение теории рассеяния.	
I. Тензор Грина векторного уравнения Гельмгольца	5
Ахкубеков А.А., Ахкубекова С.Н., Хотова Л.В., Лайпанов М.З. Состояние вопроса о	
влиянии внешних воздействий на процесс контактного плавления	11
Савинцев А.П., Гавашели Ю.О. Анализ тепловых явлений, возникающих при облуче-	
нии хлорида натрия лазерными импульсами высокой интенсивности	29
Насыров А.А., Чиглинцев И.А., Лепихин С.А. К вопросу разложения газогидрата в куполе- сепараторе, предназначенном для отбора выбросов углеводородов в шельфовой зоне	35
Ципинова А.Х. Механизм размножения электронных возбуждений в микрокристаллах	
галогенида серебра при формировании центров скрытого изображения фотографиче-	
ских пленок	42
Дохов М.П., Шериева Э.Х. Смачивание вольфрама, молибдена и никеля расплавами	
системы индий-теллур и расчет их межфазных энергий	47
ХИМИЯ	
Бажева Р.Ч., Хараев А.М., Инаркиева З.И., Султыгова З.Х., Барокова Е.Б., Бесла-	
неева З.Л. Конденсационные мономеры для синтеза простых и сложных полиэфиров	52
Мусаев Ю.И., Мусаева Э.Б., Иванов А.А., Арчакова Т.И., Байказиев А.Э. Модификация промышленного полиэфирсульфона универсальным модификатором, содержании оксиматии в группи и	59
	0)
акцией гетероциклизации ароматического дикетоксима, содержащего два пиррольных цикла	62
Пшеноков А.Н., Борукаев Э.Т., Шаов А.Х., Борукаев Т.А. Пластичные материалы на	
основе ПММА, предназначенные для изготовления базисов зубных протезов	65
Саламов А.Х. Методы синтеза полиэфиркетонов и полиэфирфиркетонов	72
Требования к оформлению научной статьи, представляемой в журнал «Известия	. –
Кабардино-Балкарского государственного университета»	77

CONTENTS

PHYSICS

Dyshekov A.A., Khapachev Yu.P., Barashev M.N. The green's tensor for the vector wave	
the sector behavior and a mounted first born approximation of scattering theory. I. The green's tenzor of	
the vector heimholz equation	
Akhkubekov A.A., Akhkubekova S.N., Khotova L.V., Laipanov M.Z. Status of the ques-	
tion about the influence of external impacts on the process of contact melting	L
Savintsev A.P., Gavasheli Yu.O. Analysis of thermal phenomena, arising under irradiation	
of the sodium chloride by laser high-intensity pulses)
Nasyrov A.A., Chiglintsev I.A., Lepikhin S.A. On the issue of decomposition of a gas hy-	
drate in dome-separatore intended for elimination of petroleum hydrocarbons emissions on the 35	5
shelf	
Tsipinova A.Kh. The role of the mechanism of reproduction of electronic excitations in micro-	
crystals of silver halide in the formation of centers of latent images of photographic films 42)
Dokhov M.P., Sherieva E.Kh. The wetting of solids tungsten, molybdenum and nickel by	
melted of system indium–tellurium and the calculation of their interfacial energies	7
CHEMISTRY	
Bazheva R.Ch., Kharaev A.M., Inarkieva Z.I., Sultygova Z.Kh., Barokova E.B., Besla-	
neeva Z.L. Condensation monomers based on chloral)
Musaev Yu.I., Musaeva E.B., Ivanov A.A., Archakova T.I., Baikaziev A.E. Modification	
of industrial polysulfone with a universal modifier, containing oxime groups)
Musaev Yu.I., Musaeva E.B., Archakova T.I., Ivanov A.A., Sanakoeva M.O. The synthe-	
sis by reaction heterocyclization of aromatic diketoxime comprising two pyrrole cycle 62	2
Pshenokov A.N., Borukaev E.T., Shaov A.Kh., Borukaev T.A. Plastic materials based on	
PMMA intended for manufacture bases of dentists	5
Salamov A.Kh. Methods of synthesis and polyetherketones polyetheretherketones	2
The demand to the design of the scientific article, represented in the journal «Procee-	
dings of the Kabardino-Balkarian State University»	7

ФИЗИКА

УДК 53(01); 539.26:539.3:548.7

ТЕНЗОР ГРИНА ДЛЯ ВЕКТОРНОГО ВОЛНОВОГО УРАВНЕНИЯ И МОДИФИЦИРОВАННОЕ ПЕРВОЕ БОРНОВСКОЕ ПРИБЛИЖЕНИЕ ТЕОРИИ РАССЕЯНИЯ. І. ТЕНЗОР ГРИНА ВЕКТОРНОГО УРАВНЕНИЯ ГЕЛЬМГОЛЬЦА

*Дышеков А.А.¹, Хапачев Ю.П.¹, Барашев М.Н.²

¹Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова ²Санкт-Петербургский государственный архитектурно-строительный университет

*dyshekov@yandex.ru

Получен тензор Грина векторного уравнения Гельмгольца и его асимптотическое выражение для больших расстояний от рассеивающего объекта. Показано, что рассеяние рентгеновской волны имеет аксиально-симметричный характер.

Ключевые слова: тензор Грина, уравнение Гельмгольца, диада, тензорная свертка.

THE GREEN'S TENSOR FOR THE VECTOR WAVE EQUATION AND A MODIFIED FIRST BORN APPROXIMATION OF SCATTERING THEORY. I. THE GREEN'S TENZOR OF THE VECTOR HELMHOLZ EQUATION

Dyshekov A.A.¹, Khapachev Yu.P.¹, Barashev M.N.²

¹Kabardino-Balkarian State University ²Saint-Peterburg State University of architecture and civil engineering

The Green tensor of the vector Helmholtz equation and its asymptotic expression for large distances from the scattering object are obtained. It is shown that X-ray scattering is axially symmetrical.

Keywords: Green tensor, Helmholtz equation, dyad, tensor convolution.

Введение

Волновое уравнение в различных его видах – пожалуй, самое известное из уравнений математической физики. В самом деле, квантовая механика строится на уравнении Шредингера. Электродинамика в значительной своей части рассматривает всевозможные волновые явления.

Нас интересует вопрос, связанный с взаимодействием волн со средой, конкретно – рассеянием. Математический инструмент, применяемый при анализе процессов рассеяния – это представление волнового уравнения в интегральной форме, причем характеристики рассеивающего объекта находятся под знаком интеграла. Ядро интегрального уравнения есть свертка (в смысле обобщенных функций) функции Грина с функцией, определяющей рассеивающие характеристики объекта и его

размеры. Функция Грина имеет смысл фундаментального решения, т.е. решения неоднородного волнового уравнения с дельтаобразной правой частью [1]. Поскольку фундаментальное решение неоднозначно, функцию Грина выбирают в соответствии с граничными условиями задачи, имеющими непосредственный физический смысл.

Непосредственно волновое уравнение рассматривается в задачах электродинамики, связанных излучением (запаздывающий потенциал Лиенара–Вихерта) [2]. В задачах рассеяния обычно рассматривается частный случай волнового уравнения – уравнение Гельмгольца [1], которое получается при предположении о гармоническом по времени характере поля.

Дальнейшее решение задачи рассеяния сводится к решению интегрального уравнения. Поскольку, как правило, уравнение не решается точно, то прибегают к различным приближениям. Наиболее простое и важное приближение – приближение Борна [3]. Оно основано на предположении, что рассеяние в некотором смысле считается слабым, так что падающая на объект волна испытывает лишь незначительное возмущение. Тогда в качестве исходного приближения используется плоская волна, набегающая на источник из бесконечности, и решение уравнения сводится к свертке функции Грина с плоской волной, модулированной потенциалом рассеивающего центра.

Следующий этап решения – вывод функции Грина и расчет ее асимптотики на больших расстояниях от рассеивающего центра, т.к. интеграл для большинства реальных рассеивающих центров не берется. Расчет приближенного значения интеграла с использованием асимптотики функции Грина дает значение волнового поля на расстояниях от рассеивающего объекта, значительно превышающих его размеры – в т.н. волновой зоне [3]. Как известно, амплитуда рассеянной волны имеет существенные значения только в определенных направлениях, отличных от направления падения первичной волны, т.е. наблюдается дифракция. В случае кристалла эти направления определяются геометрическими условиями (уравнение Лауэ); амплитуда же рассеянной волны определяется характеристиками рассеивающего объекта.

Описанная схема является классической и прекрасно работает (разумеется, в рамках исходных приближений) как в квантовой механике, так и в электродинамике. Если речь идет о рассеянии рентгеновских лучей, то это кинематическая теория дифракции [4].

Вместе с тем при рассмотрении рассеяния электромагнитной волны необходимо, вообще говоря, учитывать векторный характер задачи. Это означает, что направление вектора амплитуды волны в правой части неоднородного волнового уравнения может не совпадать с направлением волны, являющейся решением однородного волнового уравнения. Отсюда следует весьма важный вывод. А именно, решение неоднородного уравнения должно представляться как тензорное произведение тензора Грина с правой частью уравнения с последующей сверткой в смысле обобщенных функций. Такие математические конструкции хорошо известны в различных областях, например, в теории упругости [5], теории дислокаций [6]. Однако для векторного уравнения Гельмгольца такая свертка тензоров ранее не рассматривалась.

Краткая предыстория вопроса построения кинематической теории рентгеновской дифракции, акцент на которую и будет сделан в дальнейшем, заключается в следующем. Решение неоднородного векторного уравнения Гельмгольца выписывается сразу, по аналогии с решением задачи рассеяния света в изотропных средах на большом расстоянии от рассеивающего участка тела. Для этого, в свою очередь, используется приближенное выражение для запаздывающих потенциалов на большом расстоянии от источника [7]. Вместе с тем, даже не обращаясь к подробному выводу этих выражений, ясно, что они изначально являются ограниченными в своей применимости. Действительно, в силу векторного характера уравнений связь между амплитудами падающей и рассеянной волн должна иметь не векторный (как это следует из уравнений), а тензорный характер.

В связи с этим нашей целью является построение тензора Грина для векторного уравнения Гельмгольца и последующее его использование для построения уточненного варианта борновского приближения. Как известно [3, 7], кинематическая теория рентгеновской дифракции есть результат применения первого борновского приближения к волновому уравнению.

Тензор Грина векторного уравнения Гельмгольца

Как известно, уравнение электромагнитного поля в среде без дисперсии в случае гармонической зависимости полей от времени может быть сведено к уравнению [7]:

$$\hat{L}\mathbf{E} = (rotrot - k^2)\mathbf{E} = 0.$$
⁽¹⁾

Построим фундаментальное решение G оператора \hat{L} , удовлетворяющее неоднородному уравнению:

$$\hat{L}\mathbf{G} = \mathbf{I}\delta(\mathbf{r})$$

где I – единичный тензор (оператор); δ(**r**) – трехмерная функция Дирака (функционал). Будем искать **G** в виде, соответствующем преобразованию Фурье по **r**:

$$\mathbf{G} = \frac{1}{8\pi^3} \int \mathbf{A}(\mathbf{q}) \cdot \exp(i\mathbf{q}\mathbf{r}) d\mathbf{q} \quad (2)$$

Здесь A(q) – тензор в обратном q-пространстве. Интегрирование проводится по всему q-пространству. Интегральное представление (преобразование Фурье) $\delta(\mathbf{r})$ имеет вид:

$$\delta(\mathbf{r}) = \frac{1}{8\pi^3} \int \exp(i\mathbf{q}\mathbf{r}) d\mathbf{q}$$

Оператор rot действует на G следующим образом:

$$rot(\mathbf{G}) = \frac{1}{8\pi^3} \int i \mathbf{q}^* \mathbf{A}(\mathbf{q}) \exp(i\mathbf{q}\mathbf{r}) d\mathbf{q}$$

где введен антисимметричный тензор \mathbf{q}^{\times} , дуальный вектору \mathbf{q} :

$$\mathbf{q}^{\times} = \begin{pmatrix} 0 & -q_{3} & q_{2} \\ q_{3} & 0 & -q_{1} \\ -q_{2} & q_{1} & 0 \end{pmatrix}.$$

Тогда действие оператора \hat{L} на G сведется к следующему интегралу:

$$\hat{L}(\mathbf{G}) = -\frac{1}{8\pi^3} \int (\mathbf{q}^* \mathbf{q}^* + k^2) \mathbf{A}(\mathbf{q}) \exp(i\mathbf{q}\mathbf{r}) d\mathbf{q}$$
(3)

Отсюда с учетом интегрального представления дельта-функции получаем:

$$-(\mathbf{q}^{\mathbf{x}}\mathbf{q}^{\mathbf{x}}+k^{2})\mathbf{A}(\mathbf{q})=\mathbf{I}$$

Тогда тензор A(q) оказывается равным

$$-\mathbf{A}(\mathbf{q}) = (\mathbf{q}^{\times}\mathbf{q}^{\times} + k^{2}\mathbf{I})^{-1}.$$

Произведение дуальных тензоров может быть представлено в виде:

$$\mathbf{q}^{\mathsf{x}}\mathbf{q}^{\mathsf{x}} = \mathbf{q}\cdot\mathbf{q} - q^{2}\mathbf{I}$$

Здесь **q** · **q** – внешнее произведение векторов (диада) [8], которое имеет симметричное матричное представление.

В итоге получаем тензор Грина в виде интеграла от симметричного тензора:

$$\mathbf{G} = -\frac{1}{8\pi^3} \int (\mathbf{q} \cdot \mathbf{q} + (k^2 - q^2)\mathbf{I})^{-1} \exp(i\mathbf{q}\mathbf{r}) d\mathbf{q} \cdot$$
(4)

Подынтегральный тензор имеет вид:

$$(\mathbf{q} \cdot \mathbf{q} + (k^2 - q^2)\mathbf{I})^{-1} = \frac{1}{k^2(k^2 - q^2)} \begin{pmatrix} k^2 - q_1^2 & -q_1q_2 & -q_1q_3 \\ & k^2 - q_2^2 & -q_2q_3 \\ & & k^2 - q_3^2 \end{pmatrix}.$$
 (5)

Интегрирование, как обычно, проводится в сферических координатах:

$$q_1 = q \cos \varphi \sin \theta; q_2 = q \sin \varphi \sin \theta; q_3 = q \cos \theta$$
$$q \ge 0; \ 0 \le \theta \le \pi; \ 0 \le \varphi \le 2\pi; \ J = q^2 \sin \theta.$$

Здесь J – якобиан. Ось z выбрана вдоль **r**. Интегрирование недиагональных компонент q_iq_j $(i \neq j)$ по углу φ дает ноль, так что тензор **G** оказывается диагональным.

В результате интегрирования по углам ф и в для тензора G из (4) получается интеграл:

$$\mathbf{G} = \frac{1}{4\pi^2 k^2 r^3} \int_0^\infty \mathbf{G}_0 dq \,. \tag{6}$$

Компоненты диагонального тензора G₀ имеют вид:

$$(G_0)_{11} = (G_0)_{22} = \frac{q}{k^2 - q^2} \Big(i(k^2r^2 - 1)(\exp(iqr) - \exp(-iqr)) - qr(\exp(iqr) + \exp(-iqr)) \Big)$$

$$(G_0)_{33} = ir^2q(\exp(iqr) - \exp(-iqr)) +$$

$$\frac{q}{k^2 - q^2} \Big(2qr(\exp(iqr) + \exp(-iqr)) + 2i(\exp(iqr) - \exp(-iqr)) \Big)$$

$$(7)$$

Отметим, что тензор **G** оказывается не изотропным, а только аксиально-симметричным. Однако самое интересное здесь состоит в том, что компоненты **G** имеют различную аналитическую природу. А именно, помимо обычных особенностей типа полюсов в точках $q = \pm k$, в компоненте (**G**₀)₃₃ имеется также слагаемое, не имеющее особенностей. Это обстоятельство приводит к появлению при интегрировании по q особой сингулярности вида производной дельта-функции. Таким образом, тензор Грина оказывается не только анизотропным (что можно было бы ожидать), но и содержит сингулярные компоненты.

Найдем явный вид тензора G. Для этого воспользуемся стандартным приемом – выходом в комплексную плоскость и расчетом интегралов с помощью вычетов.

Приведем расчет интегралов. У нас имеется три интеграла.

интеграл I₁

$$I_{1} = \int_{0}^{\infty} \frac{q(\exp(irq) - \exp(-irq))}{k^{2} - q^{2}} dq = \int_{0}^{\infty} \frac{q\exp(irq)}{k^{2} - q^{2}} dq - \int_{0}^{\infty} \frac{q\exp(-irq)}{k^{2} - q^{2}} dq =$$

$$\int_{0}^{\infty} \frac{q\exp(irq)}{k^{2} - q^{2}} dq + \int_{-\infty}^{0} \frac{q\exp(irq)}{k^{2} - q^{2}} dq = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{q\exp(irq)}{k^{2} - q^{2}} dq$$
(8a)

Здесь во втором интеграле сделана замена переменных $q \rightarrow -q$. Интегрирование ведется по всей действительной оси, на которой имеется два полюса первого порядка в точках $q = \pm k$. Неоднозначность выбора обхода полюсов при замыкании контура интегрирования по полуокружности бесконечного радиуса в мнимой полуплоскости связана с отсутствием граничных условий [9]. По физическому смыслу решение должно содержать расходящуюся от рассеивающего объекта волну. Тогда выбор контура интегрирования следующий. Интегрирование в верхней полуплоскости Im(q) > 0; обход полюсов Re(q) = -k сверху, Re(q) = k снизу, так что в контуре остается Re(q) = k. Формально правило обхода можно задать, положив $k = k + i\epsilon$ и устремив ϵ к нулю после вычисления интеграла.

Вычет в точке Re(q) = k как в полюсе первого порядка равен – $\exp(ikr)/2$. Тогда интеграл (8а) по основной теореме о вычетах равен:

$$I_{1} = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{q \exp(irq)}{k^{2} - q^{2}} dq = 2\pi i \left(-\frac{1}{2} \exp(ikr) \right) = -i\pi \exp(ikr) .$$
(8b)

интеграл I₂

$$I_{2} = \int_{0}^{\infty} \frac{q^{2}(\exp(irq) + \exp(-irq))}{k^{2} - q^{2}} dq$$
 (9a)

Расчет этого интеграла проводится по аналогичной схеме:

$$I_{2} = \int_{0}^{\infty} \frac{q^{2} (\exp(irq) + \exp(-irq))}{k^{2} - q^{2}} dq = \int_{0}^{\infty} \frac{q^{2} \exp(irq)}{k^{2} - q^{2}} dq + \int_{0}^{\infty} \frac{q^{2} \exp(-irq)}{k^{2} - q^{2}} dq = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{q^{2} \exp(irq)}{k^{2} - q^{2}} dq = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{q^{2} \exp(irq)}{k^{2} - q^{2}} dq$$

$$I_{2} = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{q^{2} \exp(irq)}{k^{2} - q^{2}} dq = 2\pi i \left(-\frac{k}{2} \exp(ikr)\right) = -i\pi k \exp(ikr) \cdot$$
(9b)

Отметим, что тот же результат можно получить, интегрируя I_2 по параметру r и сводя его тем самым к I_1 .

интеграл Із

Третий интеграл самый интересный. Это есть не что иное, как фурье-образ q:

$$I_3 = \int_{0}^{\infty} q(\exp(iqr) - \exp(-iqr))dq = \int_{-\infty}^{\infty} q\exp(iqr)dq = F[q] = -i2\pi\delta'(r).$$
(10)

Именно здесь мы получаем упомянутую выше сингулярность. Выпишем теперь компоненты тензора G:

$$G_{11} = G_{22} = \frac{1}{4\pi} \left(\frac{1}{r} - \frac{1}{k^2 r^3} + \frac{i}{kr^2} \right) \exp(ikr)$$

$$G_{33} = \frac{1}{2\pi} \frac{\delta'(r)}{k^2 r} - \frac{1}{2\pi} \left(\frac{1}{kr^2} - \frac{1}{k^2 r^3} \right) \exp(ikr)$$
(11)

Как обычно, в задачах рассеяния используется условие: детектор волн находится на расстоянии, значительно превышающем размеры источника – рассеивающего объекта (дифракция Фраунгофера). Тогда можно использовать асимптотическое представление **G**, т.е. оставить только члены, наименее быстро убывающие на расстоянии:

$$\mathbf{G} \approx \frac{1}{4\pi} \begin{pmatrix} \frac{\exp(ikr)}{r} & & \\ & \frac{\exp(ikr)}{r} & \\ & & \frac{2}{k^2} \cdot \frac{\delta'(r)}{r} \end{pmatrix}$$
(12)

Именно этим представлением мы будем пользоваться для расчета амплитуды рассеянной волны в борновском приближении.

Заключение и выводы

Сформулируем полученный результат. Вид тензора Грина показывает, что рассеяние рентгеновской волны имеет аксиально-симметричный характер (а вовсе не изотропный, как следует из классической теории). Причем классическому результату соответствуют «поперечные» компоненты; «продольная» же компонента соответствует локальному характеру рассеяния (производная дельтафункции). Следовательно, полного соответствия с классической теорией следует ожидать лишь при условии исключения влияния «продольной» компоненты тензора Грина, что возможно только при определенной поляризации падающей на кристалл волны.

Продолжением данной работы должен быть расчет амплитуды рассеянной волны от кристалла в борновском приближении.

Библиография

1. Владимиров В.С. Уравнения математической физики. М.: Наука, 1981. 512 с.

2. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Теоретическая физика. Теория поля. М.: Наука, 1988. 512 с.

3. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Теоретическая физика. Квантовая механика (Нерелятивистская теория). М.: Наука, 1989. 768 с.

4. Иверонова В.И., Ревкевич Г.П. Теория рассеяния рентгеновских лучей. М.: МГУ, 1978. 278 с.

5. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М.. Теоретическая физика. Теория упругости. М.: Наука, 1987. 248 с.

6. Хирт Дж., Лоте И. Теория дислокаций. М.: Атомиздат, 1972. 600 с.

7. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Теоретическая физика. Электродинамика сплошных сред. М.: Наука, 1982. 621 с.

8. Федоров Ф.И. Теория гиротропии. Минск: Наука и техника, 1976. 456 с.

9. Ахиезер А.И., Берестецкий В.Б. Квантовая электродинамика. М.: Наука, 1981. 428 с.

СОСТОЯНИЕ ВОПРОСА О ВЛИЯНИИ ВНЕШНИХ ВОЗДЕЙСТВИЙ НА ПРОЦЕСС КОНТАКТНОГО ПЛАВЛЕНИЯ

*Ахкубеков А.А.¹, Ахкубекова С.Н.², Хотова Л.В.¹, Лайпанов М.З.³

¹Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова ²Кабардино-Балкарский аграрный университет им. В.М. Кокова ³Карачаево-Черкесский государственный университет им. У.Д. Алиева

*dis1@kbsu.ru

Проведена систематизация работ по влиянию внешних воздействий: магнитного, электрического, температурного полей и давления на процесс контактного плавления. Показана степень изученности рассматриваемого вопроса и обозначены неизученные вопросы. На основе анализа изученных материалов сформулированы выводы.

Ключевые слова: контактное плавление, электрический ток, электроперенос, магнитное и электрическое поле, тепловое поле, температура, градиент температуры, давление.

STATUS OF THE QUESTION ABOUT THE INFLUENCE OF EXTERNAL IMPACTS ON THE PROCESS OF CONTACT MELTING

Akhkubekov A.A.¹, Akhkubekova S.N.², Khotova L.V.¹, Laipanov M.Z.³

¹Kabardino-Balkarian State University ²Kabardino-Balkarian Agrarian University named after V.M. Kokova ³Karachay-Cherkessian State University

This paper is devoted to the systematization of work on the influence of external influences: magnetic, electric, temperature fields and pressure on the contact melting process. The degree of knowledge of the issue under consideration and what remains to be done in the future is shown. Conclusions based on the studied works.

Keywords: contact melting, electric current, magnetic and electric field, thermal field, temperature, temperature gradient, pressure.

Введение

Цель обзорной статьи – обозначить проблемы, стоящие перед исследователями, изучающими влияние внешних воздействий на процесс контактного плавления (КП), и предложить возможные пути их решения.

Анализ существующей литературы и собственных результатов авторов данного материала говорит о том, что данное направление исследований является весьма актуальным и перспективным. Однако оказалось, что многие вопросы требуют дальнейшего, более углубленного изучения.

Особый интерес вызывает состояние границы кристалл-жидкость (К–Ж). Требуются новые теоретические подходы и современные методы исследования, а именно: растрово-электронная микроскопия (РЭМ), а также атомно-силовая микроскопия (АСМ) и рентгенофазовый анализ. Необходимо расширить класс веществ, а также повысить температурный интервал проводимых экспериментов.

Несмотря на огромное количество твердых веществ в природе с различными физико-химическими свойствами, имеется определенный класс веществ, структурно предрасположенных к образованию переходных зон эвтектического состава. При контакте и их взаимодействии происходит фазовый переход 1-го рода – появляется жидкая фаза при температуре ниже температуры плавления наиболее легкоплавкого компонента. Это явление вошло в научную литературу под названием «Контактное плавление» (КП). Его авторами стали томские физики Д.Д. Саратовкин и П.А. Савинцев, опубликовавшие первое сообщение на эту тему в 1941 г. [1, 2].

Как показал опыт, КП может протекать в различных классах веществ: металл-металл [3–9]; диэлектрик-диэлектрик [10–12], металл-металлоид [5, 7, 13] и в многих других сочетаниях материалов, предрасположенных к образованию переходных зон эвтектического состава или в непрерывных рядах твердых растворов с точкой минимума на диаграмме состояния.

Контактное плавление, осуществленное в определенных режимах: кинетическом [14]; нестационарно-диффузионом [3–13] (НДР); стационарно-диффузионном [15], позволяет изучить концентрационные и температурные зависимости коэффициентов взаимной диффузии $\mathcal{Д}_{63}$ и парциальных коэффициентов \mathcal{J}_A и \mathcal{J}_B [3–13].

Наряду с использованием КП в научном направлении оно широко применяется на практике в различных технологических процессах: в основе контактно-реактивной пайки, в т.ч. в микро-нано электронике, резки металлов, металлизации различных поверхностей и др. Оно позволяет объяснить падение до нуля коэффициента внешнего трения и структурные изменения в конструкционных материалах и сплавах, эксплуатируемых в переменных температурно-временных режимах [5, 16, 17].

Исследования КП в многокомпонентных системах [18], и особенно при наличии внешних воздействий [5, 16, 17, 19], расширили круг задач, решение которых способствовало более успешному приложению полученных результатов для раскрытия структурообразования сплавов, находящихся в жидкотвердом состоянии, и вызвало научный и практический интерес.

Твердые частицы, включения, образующиеся в процессе КП в многокомпонентных сплавах, их форма, размер, структурное состояние, являются индикатороми при изучении влияния внешних воздействии. КП, осуществленное в скрещенных электромагнитных полях, способствует раскрытию засекреченных природой процессов, развивающихся в явлениях переноса – некомпенсированнного переноса ионого заряда, т.е. возникновению «внутреннего» тока, обусловленного за счет дополнительной диффузии, причиной которой является ЭДС, возникающая за счет неоднородного распределения компонентов или неоднородности различных фаз. Взаимодействие указанных токов с внешними магнитным и электрическим полями может привести к дополнительному переносу в различных направлениях как внутри жидкости, так и у границы кристалл-жидкость. Результаты описанных процессов сказываются на кинетике КП, структурном состоянии жидкой зоны и на состоянии границы К–Ж.

Для науки характерно то, что при достижении определенных результатов какого-то явления при нормальных условиях начинается следующий этап его исследований – изучение влияния различных внешних воздействий на параметры, характеризующие динамику развития явления. Указанный подход не стал исключением и для такого широко распространенного природного явления, о котором шла речь выше – контактного плавления. Попытаемся рассмотреть состояние этого вопроса.

1. Влияние электромагнитного поля и градиента температуры на кинетику и структурообразование в контактных прослойках

Анализируя существующую к тому времени литературу по влиянию внешних воздействий на процесс КП, авторы [16, 17] пришли к выводу, что есть необходимость более детального и углубленного изучения данного направления исследований.

Авторами была создана экспериментальная установка, позволяющая раскрыть важные детали кинетики и структурообразования в контактных прослойках. Объектами исследований были взяты следующие системы: Bi–In, Bi–Sn, Bi–Cd, Bi–Tl и Cd–Sn. Изучение КП в этих системах при наличии неоднородного и однородного магнитных полей (НМП и ОМП) показало, что в прослойках происходит перенос массы как в направлениях от компонента А к В, так и в поперечном направлении, который проявляется в нарушении параллельности границ твердое–жидкость (Т–Ж) (*рис. 1*), причем искривление наблюдается только у границы Ві–жидкость.



Рис. 1. Структуры контактных прослоек системы Bi–Cd при различных температурах: а – в поле; б – без поля [16, 17]

Как видно из *рис. 1*, граница Ві–Ж значительно «разъедена», в то время как со стороны Cd фронт плавления не меняется. Происходит также изменение структуры контактных прослоек.

По мнению авторов, искривление у границы Ві связано с неоднородностью кристалла и наличием в них различных дефектов. На наш взгляд, подобное объяснение вызывает ряд вопросов. Разве другие контактируемые металлы не обладают неоднородностью и наличием дефектов? Поэтому данное утверждение требует дальнейших исследований.

Довольно интересным является факт влияния интерметаллидов, зарождающихся при КП в системе In–Bi, на форму границы Bi–Ж, причиной которой является перераспределение концентраций компонентов в магнитном поле.

Нам представляется удачным объяснение искривления границы наличием конвекции у границы Ві–Ж, хотя непонятна причина ее появления. В работе также получены кривые температурной и временной зависимости общей и парциальных скоростей КП при наличии и отсутствии НМП.

В определенной степени подтверждением справедливости предпринятой авторами [16, 17] попытки объяснения природы и механизма наблюдаемых искривлений является утверждение, что «...непосредственно у границы магнитные поля будут действовать не на отдельные диффундирующие атомы жидкости, а на микрокристаллики (*причина возникновения и отрыва вызывает вопрос*), оторванные от твердой фазы, которые влияют не только на глубину проникновения жидкости» [16].

Высказанная идея в определенной степени может быть подтверждена исследованиями КП в трёхкомпонентных системах при наличии внешних воздействий, что и сделано в [16, 17].

Дело в том, что при КП трехкомпонентных систем, при определенном их сочетании, в контактных прослойках формируются области, содержащие твердые включения одного из компонентов. Они могут служить индикаторами состояния контактных прослоек и соответственно реагировать на внешние воздействия.

При КП в магнитном поле (*puc. 2*) было обнаружено нарушение параллельности границ жидко-твердых зон с чистым висмутом.



Puc. 2. Фрагменты контактных прослоек системы Bi–Sn+50% Cd. с твердожидкими зонами на основе Cd у верхней границы при T = 125 °C и t = 5 часа; а) без поля;
б) в поле с индукцией 1.82 Тл, направленном перпендикулярно рисунку к читателю;
в) в поле при тех же условиях (t = 0.25 часа) [16, 17]

На этот процесс влияет как время проведения опыта, так и индукция поля. Как видно из *рис. 2,* при меньших временах четче проявляются указанные параметры. Так, опыты, реализованные в течение 5 часов, приводили к выравниванию границы.

На формирование и состояние границы влияет изменение направления магнитного поля: наблюдается изменение наклона в противоположную сторону, причем, в зависимости от времени опыта, после перемены направления магнитного поля наблюдается тенденция к уменьшению наклона, т.е., меняя направление магнитного поля, можно регулировать перемещение частиц в жидко-твердой зоне. Так же как в двухкомпонентных системах, наличие магнитного поля не влияет на искривление границ в трёхкомпонентных безвисмутовых системах, хотя они содержат жидко-твердые области.

Говоря о влиянии магнитного поля на формирование структуры контактных прослоек и состояние границ жидкое–твердое, следует отметить очень важный факт, что с помощью магнитного поля можно контролировать местоположение жидко-твердых зон при КП – это очень важный момент.

С целью объяснения возникновения потоков различного направления НМП и ОМП авторы вводят довольно интересный подход. Они предполагают, «что мы наблюдаем результат взаимодействия некоторого тока с магнитным полем». При этом указываются возможные причины возникновения указанных токов: термо-ЭДС, электродиффузионный потенциал и другие. Для проверки этого предположения были проведены эксперименты в скрещенных магнитных и электрических полях между теми сплавами, в которых при КП в магнитном поле наблюдается эффект поперечного массопереноса.

На *рис. 3* приведены зависимости поперечного массопереноса от величины электрического тока и его направления относительно магнитного поля. Полученные экспериментальные данные показали, что наблюдаемый эффект и структура КП в значительной степени зависят как от величины исходных параметров магнитного поля и тока, так и от их взаимного расположения. В частности, при определенном соотношении тока и индукции наблюдается полная компенсация действия магнитного поля электрическим током, т.е. восстанавливается параллельность границ жидко-твердой зоны (система Bi–Sn+50 %Cd).



Рис. 3. Структуры контактных прослоек, полученных в скрещенных электрическом и магнитном полях на цилиндрических образцах

В работе исследовалось влияние магнитного поля на растворение сплавов различной концентрации в жидких расплавах. Оно оказывало влияние на процесс растворения. Оказалось, что в результате растворения трехкомпонентного твердого сплава образуются и растут жидко-твердые зоны. Причем магнитное поле оказывает влияние на процесс растворения, которое проявляется так же, как и при КП в двух- и трехкомпонентных висмутсодержащих сплавах с чистым компонентом – проявляется поперечный массоперенос, ведущий к нарушению параллельности границ жидко-твёрдой зоны.

Таким образом, полученные результаты позволяют сделать вывод о том, что в экспериментах по влиянию магнитного поля на КП причину следует искать во взаимодействии магнитного поля со скрещенным электрическим полем тока, имеющегося при КП. Величина этого тока равна току компенсации.

Авторы работ [16, 17], анализируя результаты по влиянию скрещенных электрических и магнитных полей, пришли к выводу, что это взаимодействие приводит к появлению сил, вызывающих магнитогидродинамические (МГД) течения. Эти силы были названы электромагнитными объёмными силами (ЭМОС). При этом видим наблюдаемые в экспериментах эффекты (сепарация; ориентирующие действия поля на формирование и рост кристаллов; возникновение «внутреннего тока») связаны с наличием этих сил. Показано, что при различной ориентации ЭМОС возможны МГД-течения в жидкости, которые могут влиять на кинетику КП и состояние границы К–Ж.

Когда сила ЭМОС направлена перпендикулярно силе тяжести, скорость КП возрастает на порядок выше, а искривление границ К–Ж наблюдается также в безвисмутовых системах (*puc. 3*). Кроме того, оказалось, что при определенных значениях ЭМОС и толщины жидкой прослойки скорость КП перестает зависеть от времени, процесс становится стационарным.

Не меньший интерес представляет тот случай, когда ЭМОС направлена вдоль или против силы тяжести, что позволяет изменять кажущуюся плотность жидкости под действием электромагнитной силы.

Более подробный анализ соотношений между указанными силами приводит к следующему. При направлении силы f вертикально вверх (*puc. 4a*) возможно образование двух конвекционных вихрей у верхней границы К–Ж, которые будут разъедать верхнею границу со стороны полюсов источника тока, а у нижней границы, по-видимому, возникает кривизна за счет более быстрого отвода атомов компонентов В от нижней границы из средней ее части вглубь жидкости. При направлении силы f вертикально вниз условия возникновения двух конвекционных вихрей появляются у нижней границы (*puc.4б*). Предполагаемые формы искривления границ показаны пунктирными кривыми.



Рис. 4. Схема вихревых течений в жидкой прослойке при различных направлениях ЭМОС: а) сила направлена вверх; б) сила направлена вниз [17]

Реальные формы искривления границ Ві–Ж и Sn–Ж при различных направлениях силы f согласуются с теми предположениями, которые были сделаны выше (*puc. 5*).



Рис. 5. Структуры контактных прослоек, полученных в условиях «кажущегося» изменения плотности. Система Sn–Bi (B = 1.28 Tл; T = 150 °C; t = 1 час) при различных значениях тока: a) j = 26 мA/ мм²; б) j = 52 мA/ мм², когда $f = j^*$ В направлена вдоль и против силы тяжести [17]

Особый интерес представляет исследование процесса роста жидкой контактной прослойки при наличии градиента температуры вдоль ее роста, когда КП осуществлено в НДР [16, 17]. Так, в системе Bi–In установлено, что градиент температуры существенным образом влияет на образование промежуточных фаз InBi и In₂Bi, причем их размер и структура зависят от направления градиента температуры вверх или вниз (на *рис. 6* представлены соответствующие результаты).



Рис. 6. Зависимость χ^{2}_{in} и χ^{2}_{Bi} от времени при двух противоположных направлениях градиента температуры: 1 – In; 2 – Ві при градиенте, направленном вверх; 3 – In; 4 – Ві при градиенте, направленном вниз [17]

Как видно из *рис.* 6, эти зависимости представляют собой прямые, независимо от направления градиента температуры.

В работе получена формула, отражающая отношение толщин расплавившихся частей X_1 компонента A и частей X_2 компонента B:

$$\lambda = \frac{X_1}{X_2} - \frac{1 + C_1 - C_2}{1 - C_1 + C_2} \alpha , \qquad (1)$$

где $C_1 - C_2$ – ликвидусные атомные концентрации; $\alpha = \frac{\rho_{2A_1}}{\rho_{1A_2}}; \rho_1$ и ρ_2 – плотность кристаллов;

 A_1 и A_2 – их атомные веса.

Как видно из формулы (1), λ связана с диаграммой состояния (содержит ликвидусные концентрации).

В этой системе также установлена зависимость средней скорости КП при двух направлениях градиента температуры (*puc.* 7).





Как видно из рис. 7, все кривые подчиняются экспоненциальной зависимости.

В работах [16, 17] дано объяснение наблюдаемым зависимостям.

Результаты проведенных экспериментов показали, что независимо от направления градиента температуры, параболический закон роста $\delta \sim t^2$ сохраняется, а сами границы остаются ровными, что говорит об отсутствии конвекции в жидкой прослойке, т.е. за счет градиента температуры можно регулировать конвективные процессы в жидкой контактной прослойке, что весьма важно.

Наблюдаемому факту дано объяснение.

Таким образом, в указанных работах сделано следующее:

 – создана установка и методика, позволяющие исследовать влияние электромагнитного и температурного полей и градиента температуры на процессы, происходящие при КП;

 – экспериментально установлено, что магнитное поле приводит к поперечному переносу массы в контактных прослойках, который проявляется в нарушении параллельности границ твердо-жидких зон. Обнаружена возможность компенсации действия магнитного поля скрещенным с ним электрическим полем, в результате чего действие магнитного поля перестает проявляться;

– с помощью разработанных методов впервые изучены закономерности КП с градиентом температуры, что позволило регулировать состав прослойки, а также, оперируя величиной и направлением градиента температуры, подавить или ускорить рост отдельных промежуточных фаз в прослойках сложных систем. Установлено, что градиент температуры не влияет на состояние границ твердое–жидкое.

Необходимо в дальнейшем:

– более углубленно изучить процессы, протекающие на начальной стадии в контакте твердых тел, также и процессы, протекающие на последующих стадиях при наличии внешних сил, а именно: на границе жидкое – твердое, в том числе диффузию через жидкую фазу, используя новые теоретические подходы и современные методы исследования, а именно: РЭМ, АСМ и рентгенофазовый анализ. Требуется расширение класса веществ, а также повышение температурного интервала проводимых экспериментов;

– провести исследование одновременного влияния электромагнитных полей и градиента температуры.

2. Влияние давления на кинетику и структурообразование в контактных прослойках

Из обзора работ, приведенных выше, следует, что электромагнитное поле и электрический ток не влияют на температуру эвтектики. Однако в работе [19] показано, что имеется связь между давлением, оказанным на контактируемые материалы, и температурой КП.

Рассмотрим более подробно результаты указанной работы.

Анализ влияния давления на фазовые переходы [19] показал, что требуется дальнейшее, более детальное исследование этого вопроса, в частности, КП как фазового перехода первого рода. Автором была создана установка и разработана методика, позволившие исследовать КП в различных ре-

жимах, в определенных интервалах давлений и различных температурах. Объектами исследования были выбраны системы Bi–Sn, Bi–Pb, Bi–Cd, Cd–In.

Суть экспериментальной установки состоит в следующем. Процесс КП под давлением проводили в термостате, состоящем из массивного стального кольца, в котором имелось отверстие для ячейки высокого давления. Термостат представлял собой конструкцию в виде поршня–цилиндра. Кольцо выполняло роль вторичной обмотки мощного трансформатора.

Контактируемые образцы вставлялись в капсулу из оргстекла, помещались в ячейку высокого давления. При повышении температуры оргстекло размягчалось, выполняя роль жидкости и оказывая тем самым всестороннее давление на исследуемые образцы. Температуру КП (T_{KII}) определяли дилатометрическим методом и по исследованию шлифов.

Автор с целью ответа на вопрос, будет ли $T_{K\Pi}$ зависеть от давления, предварительно исследовал влияние давления на температуру сплавов эвтектического состава систем Bi–Sn, Bi–Pb, Bi–Cd, Cd–In. Как оказалось, в пределах ошибок эксперимента $T_{K\Pi}$ и T_{3BT} практически совпадали.

Приведем результаты исследования влияния давления на $T_{K\Pi}$ в системах Bi–Sn и Bi–Cd. Установлено, что с ростом давления до 7 кбар $T_{K\Pi}$ уменьшается от 139 °C до 129 °C. В системе Bi–Cd, наоборот, $T_{K\Pi}$ вначале растет от 144 °C до 150 °C (с ростом давления до 5 кбар), а затем уменьшается. В системах же Bi–Pb, Cd–In $T_{K\Pi}$ повышается с ростом давления.

Как оказалось, изменение температуры эвтектики в зависимости от изменения давления связано с изменением соотношения компонентов эвтектики. Видимо, то же самое происходит на начальной стадии КП с образующимся эвтектическим сплавом.

Интересные данные получены при исследовании скорости КП ($v_{K\Pi}$) и коэффициентов взаимной диффузии \mathcal{A} в зависимости от давления (*табл. 1–3*). Показано, что $v_{K\Pi}$ от давления определяется видом фазовой диаграммы состояния, возникающей под давлением.

Таблица 1

		Bi–Sn	Bi–Pb Bi–Cd								
T, ℃	Р, кбар	опыт	Расчет по (2)	T, ℃	Р, кбар	опыт	Расчет по (2)	Т, ℃	Р, кбар	ОПЫТ	Расчет по (2)
	0	0,75	0,72		0	0,8	1,05		0	0,47	0,55
	3,5	0,73	0,725		2,5	0,63	0,98		2,5	0,42	0,48
	5,3	0,76	0,73		5	0,6	0,89		5	0,42	0,47
160	7,2	0,74	0,76	160	0,43	0,54	0,71	160	7,5	0,43	0,47
	9,4	0,84	0,79		10	-	0,46		10	0,45	0,475

Скорость КП в НДР (x10⁻⁴см/с) при различных давлениях

Как видно из *табл.* 1, наблюдается хорошее согласие между v_{KII} , вычисленной по соответствующей формуле, и экспериментальными данными.

Таблица 2

Коэффициент диффузии в расплавах Bi-Sn Bi-Pb при различных давлениях

		Bi–Sn		Bi–Pb				
Τ,	Ρ,	<mark>万</mark> · 10⁵см²/с	<u></u> 10⁵см²/с	Τ,	Ρ,	/ .10⁵см²/с	Д . •10 ⁵ см²/с	
°C	кбар	(2)	(4)	°C	кбар	(2)	(4)	
	0	2,11	1,15		0	1,37	1,03	
	3,5	1,69	-		2,5	0,99	0,75	
	5,3	1,45	0,83	160	5	0,82	0,89	
160	7,2	1,20	0,81		7,5	0,92	0,93	
	9,4	1,15	0,79		10	-	0,52	
	0	2,62	1,42		0	1,74	1,14	
	3,5	1,99	I		2,5	1,12	0,87	
	5,3	1,73	1,19	170	5	0,94	1,10	
170	7,2	1,39	0,88		7,5	0,96	1,15	
	9,4	1,48	0,92		10	0,87	1,15	
	0	3,27	1,56		0	2,32	1,15	
	3,5	2,63	Ι		2,5	1,43	1,01	
	5,3	2,32	1,24	180	5	1,33	1,23	
180	7,2	1,67	1,08		7,5	1,41	1,22	
	9,4	1,99	0,95		10	0,96	1,35	

Таблица 3

		Bi–Cd			In–C	d
T, ⁰C	Р, кбар	Д ₊10 ⁵ см²/с (2)	Д ₊10 ⁵ см²/с (4)	T, °C	Р, кбар	D ₊10 ⁵ см²/с (4)
	0	1,33	0,8		0	1,37
	2,5	1,17	0,82		1,0	0,10
	5,0	1,16	0,82	140		
160	7,5	1,13	0,88			
	10,0	1,07	0,86			
	15,0	0,95	0,60			
	0	2,14	1,21		0	1,11
	2,5	1,61	1,10		1,0	0,2
	5,0	1,69	1,10	150	2,0	0,16
170	7,5	1,53	1,00		3,0	0,14
	10,0	1,19	0,90		4,0	0,13
	15,0	0,80	0,70			
	0	2,39	1,36		0	-
	2,5	2,11	1,45		2,0	0,22
	5,0	2,06	1,46	160	3,0	0,32
180	7,5	1,79	1,14		4,0	0,43
	10,0	1,56	0,98]	6,5	0,52
	15,0	1,25	0,70]		

Коэффициент диффузии в расплавах Bi-Cd и In-Cd при различных давлениях

Анализ *табл. 2* и *3* показывает, что в системах Bi–Sn, и Bi–Pb при давлениях 7 кбар и 5 кбар появляются области устойчивых промежуточных фаз, что по-видимому, связано со структурными изменениями, происходящими в жидких прослойках в результате их образования.

Приведенные выше результаты (из работы [19]) были посвящены исследованию влияния давления на КП между макрообъектами.

В то же время в [19] не учитывалось влияние давления на размерный эффект плавления при фазовых переходах первого рода между нанообъектами, хотя исследования в этом направлении имеют важное значение как в теоретическом, так и в прикладном плане, например, при разработке электронных оптических преобразователей и др. Поэтому особый интерес представляют работы, в которых рассмотрено воздействие внешнего всестороннего давления на размерный эффект температуры контактного плавления [20, 21].

В работах [4, 22–31] экспериментально показано, что на начальной стадии КП зависимость протяженности контактной прослойки близка к линейной. Поэтому можно допустить, что начальная стадия КП – это результат плавления низкоразмерных структур соприкасающихся поверхностей.

Впервые на качественном уровне подобный подход развит в работах [4, 26]. В связи с этим представляет научный и практический интерес исследование влияния внешних факторов (например, давления) на указанные выше процессы.

В работе [32] было показано, что температура КП наночастиц и нанопленок зависит как от размера, так и от степени разрыхленности поверхности.

В работах [20, 21, 33] представлен вывод размерной зависимости температуры КП между микрочастицами: было предположено, что на разрыхленную наночастицу А наносилась оболочка металла В. Допуская равновесие химических потенциалов между кристаллической крупинкой радиуса г, представляющей собой твердый раствор А в В, окруженный собственным расплавом, это равенство химических потенциалов с учетом поверхностного давления [4, 27–31, 34–37] имеет вид:

$$\mu^{(S)} + \left(\frac{2\sigma}{r} + \frac{\partial\sigma}{\partial r} - P^*\right)\Omega = \mu^{(L)} \cdot$$
⁽²⁾

Используя (2) для температуры КП наночастиц, можно получить:

$$T_{KII}(r)/T(\infty) = \exp\left\{-\frac{2\sigma_{12}(\infty)\Omega}{\lambda r}\left(1-\frac{\delta_T}{r}\right)\right\} \exp\left\{\frac{\Omega P^*}{\lambda}\right\},\qquad(3)$$

а для на нанопленок:

$$T_{KII}(h)/T(\infty) = \exp\left\{\frac{\Omega}{\lambda} \left[P^* - \frac{2\sigma_{12}(\infty)}{h} \left(1 - \frac{\delta_T}{h}\right)\right]\right\},$$
(4)

где μ – химпотенциал; σ – межфазная энергия; Ω – атомный объем; λ – теплота КП. Индексы характеризуют фазы (*S* – твердое; *L* – жидкое); δ_T – аналог постоянной Толмена для разрыхленных наночастиц [4].

Из формулы (4) вытекает, что фактор разрыхления пленки ($\delta \sim 1/h$) уменьшается, что должно привести к росту температуры контактного плавления T_{KII} .

Анализ формул 3 и 4 указывает, что *Т*_{КП} разрыхленных нанопленок увеличивается, что объясняется ее сжатием, способствующим образованию более плотного состояния твердого вещества.

Близкие к контактному плавлению исследования проведены в работах [38–42]. Установлено, что если амплитуда колебания атомов матрицы больше, чем амплитуда колебания нанообъекта, то наблюдается увеличение температуры его плавления. В противоположном случае наблюдается уменьшение $T_{K\Pi}$. Тут же следует отметить, что влияние давления на температуру плавления нанообъекта зависит от природы металла. Например, в работе [35] показано, что с увеличением давления температура плавления висмута уменьшается, а температура плавления свинца увеличивается. Для систем же, не изменяющих свой объем с изменением температуры, например, эвтектик, изменение давления не оказывает влияния на температуру плавления.

Таким образом, к настоящему времени в этом направлении исследований сделано следующее:

 – собрана экспериментальная установка по исследованию влияния на процесс КП под высоким всесторонним давлением;

– исследовано влияние высокого всестороннего давления на КП в ряде низкотемпературных макросистем;

– предпринята попытка изучения влияния давления на *T_{KII}* между нанообъектами (наночастицами, нанопленками).

Необходимо в дальнейшем:

– усовершенствовать экспериментальную базу проведения КП под давлением КП как между массивными образцами, так и между микро- и нанообъектами;

- расширить круг объектов в области высоких температур;

– продолжить поиск теоретических подходов к объяснению влияния давления на фазовые переходы в контакте разнородных макро- и микро объектов.

3. Влияние электрического тока (электропереноса) на кинетику и формирование контактных прослоек

В данном разделе статьи изложены результаты теоретических и экспериментальных исследований кинетики и структурообразования контактных прослоек в двух- и трехкомпонентных системах при прохождении электрического тока (электропереноса) в процессе КП.

Сочетание методов контактного плавления и электропереноса (ЭП) широко используется при исследовании жидкого состояния, кинетики и параметров фазовых переходов кристалл-жидкость. Однако, как показывает анализ существующей литературы, к настоящему времени недостаточно изучено влияние указанного воздействия как на природу и механизм (КП), так и на ее кинетику.

Явление электропереноса – миграция компонентов расплава под действием постоянного электрического тока (ПЭТ) [43–46] – используется для исследования электроно-ионных взаимодействий, вклада электронов проводимости в механизм массопереноса, определения таких характеристик, как сечение рассеяния, подвижность атомов и ионов, эффективные заряды диффундирующих ионов. На практике ЭП применяется для глубокой очистки металлов [47], разделения изотопов, выращивания монокристаллов, эпитаксиальных металлических и полупроводниковых слоев [47] и т.д. Исследование влияния электрического тока на металлы и сплавы, находящиеся в упруго деформированном состоянии [48, 49], позволяет более глубоко понять микромеханизм деформации.

Совместное использование КП и ЭП способствует преодолению многих проблем, возникающих перед исследователями жидких металлов и сплавов.

В работах Ахкубекова А.А и сотрудников при использовании флуктационно-диссипативной теоремы Калена – Вельтона получено уравнение кинетической и диффузионной стадий процесса КП, из которого следует, что протяженность контактных прослоек при кинетическом режиме пропорционально времени τ , в диффузионном режиме пропорционально $\tau^{1/2}$. В полученных формулах оценено время зарождения и размеры «жидкого кластера». Анализ проводился в системах, эвтектическая точка которых значительно смещена в сторону легкоплавкого компонента (вырожденная эвтектика) (галлиевые системы), а также в системах с практически симметричным расположением эвтектики (In–Bi, Sn–Bi, Pb–Bi, Cd–Bi, In–Cd, In–Sn, Zn–In, Zn–Sn). Установлено, что ход концентрационного распределения различен: от линейного до значительного отклонения от него.



Рис. 8. Зависимость $\delta^2(\tau)$ в системах: a) Bi–Cd, z_{Bi} *<0; б) Sn–Zn, z_{Sn} *< 0 $(z_{Bi}^*, z_{Sn}^* - \varphi \varphi \varphi$ ективные заряды Bi и Sn соответственно) [5]

Анализ зависимости протяженности контактных прослоек от времени (*puc. 8*) показал, что наблюдается отклонение закона роста контактных прослоек от параболической зависимости $\delta^2(\tau)$ как в одном, так и в другом направлении тока, т.е. от времени опыта.

Наблюдаемую зависимость авторы объясняют тем, что диффузионный поток за счет градиента концентрации с течением времени уменьшается, а вклад потока за счет электропереноса становится определяющим, что, видимо, связано с перераспределением электронной подсистемы расплава, с изменением его концентрации под действием электрического поля, что, в принципе, может привести к инверсии электропереноса (это иногда и наблюдалось в экспериментах).

В НДР общий поток массы *J* переносимых за счет градиента концентраций dC/dδ и ЭΠ можно записать в виде:

$$J = -D_{B3} \frac{\Delta C}{\delta} \pm \frac{eEZi^*}{KT} Di * Ci, \qquad (5)$$

где $\Delta C = C_i - C_j$ – разность ликвидусных концентраций, определяемых из диаграммы состояния; S – протяженность контактной прослойки.

При изучении взаимной диффузии в бинарных металлических системах было обнаружено перемещение меток в сторону одного из компонентов [3], что объяснялось эффектом общего гидродинамического течения жидкости, возникающего из-за неравенства парциальных коэффициентов диффузии $Д_A$ и $Д_B$. Это неравенство приводит к неодинаковости потоков, направленных навстречу друг другу, и соответственно, появлению grad *P* (где *P* – давление). Дальнейшее исследование указанного эффекта, в т.ч. при наличии внешних воздействий, нашло продолжение в работах [5, 6]. В частности, в этих работах был предложен новый подход к подбору и внесению метки в контакт перед началом КП – замена стружек определённого тугоплавкого металла сеточкой из этого же металла, плотность которого близка к средней плотности контактной прослойки. Сетка-метка предварительно смачивалась сплавом эвтектического состава контактируемых металлов.

Как показали эксперименты, ЭП влияет на гидродинамическое смещение жидкости при КП. При наличии тока смещение меток составляет 0.52 * 10⁻³ м, а без тока 0.37 * 10⁻³ м.

Особый интерес вызывает обнаруженный авторами работы [44] эффект, наблюдаемый при изменении направления тока в контактной прослойке в процессе опыта. Это явление авторы назвали электроконтактной кристаллизацией (ЭКК).



Puc. 9. Структуры контактных прослоек, полученных ЭКК в системах:
1) Ві–Іп; 2) Ві–Рb; 3) Ві–Сd; *а* – растущий кристалл со стороны висмута; *б* – соответственно со стороны индия, свинца и кадмия [5]

На *рис.* 9 представлены структуры контактных прослоек, полученных при ЭКК в системах Bi–In, Bi–Pb, Bi–Cd.



Рис. 10. Зависимости $\delta^2(\tau)$ в прослойке системы In–Bi (T = 346.5 K; $j = 0.4*10^6$ A/м²): 1 – ток ускоряет КП; 2 – тока нет; 3 – ток замедляет КП; 4 – кинетика электроконтактной кристаллизации

Кинетика фронта кристаллизации при смене направления тока в указанных системах представлена на *рис. 10.* Видно, что кривая δ^{**} по достижении определенного времени выходит на стационарное состояние, т.е. дальнейшая кристаллизация прекращается.

В работе [5] дано объяснение наблюдаемому факту.

Вызывает также интерес исследование поведения твердых включений в жидко-твердых сплавах при наличии электропереноса [50].



Рис. 11. Структуры жидко-твердого сплава 70 % Bi – 30 % Cd (твердая фаза–Bi); $T_{\text{опыта}} = 423 \text{ K}$; а) бестоковой вариант опыта (j = 0), время опыта 15 час; б) 3 часа после начала опыта; в) 9 часов после начала опыта; г) 15 часов после начала опыта ($j = 0.45*I0^6 \text{ A/m}^2$)

Подтверждением этого является *рис.* 11, из которого видно, что электрический ток «сепарирует», очищает сплавы от твердых включений, формируя в определенной степени монокристаллы на нижнем электроде.

Анализ результатов исследования влияния постоянного электрического тока на металлические сплавы, в т.ч. при КП, с учетом существования гидродинамического течения (смещение меток) в расплавах при взаимной диффузии позволил сформулировать интегральный критерий в бинарных эвтектических системах, основанный на взаимосвязи разности парциальных коэффициентов диффузии $\mathcal{Д}_A$ и $\mathcal{Д}_B$ [50], эффективных зарядов и атомных объемов компонентов расплава. В соответствии с этим критерием бинарные расплавы делятся на три группы [5, 50].

Критерий позволяет предсказать:

 – знаки эффективных зарядов ионов по значениям парциальных коэффициентов диффузии и атомным объемам компонентов;

 направление движения инертных меток, помещенных в плоскость первоначального контакта по значениям эффективных зарядов ионов;

– полярность тока, которую нужно приложить к образцам с целью ускорения (замедления) процесса КП по значениям z*.

Кратко сформулированный критерий можно записать так:

sign
$$[(\Omega_{A} - \Omega_{B}) (D_{A} - D_{B})] = - sign (z^{*}_{A} - z^{*}_{B}).$$

В табл. 4 приведены результаты предложенного критерия.

Таблица 4

				~	0			\	-	
0	3	начение	разносте	М	эксперимент (расчет)				Согласно	
Система	10		۸ D	• 7 ^B	КП+	⊦ЭП	Э	П	крите	риям
A-D	ΔΩ _{A-B}	∆ 6 A-B	ΔD _{A-B}	∆∠ А-В	z ⁰ A	z ⁰ B	z ⁰ A	Z ⁰ A	Z ⁰ _A	Z ⁰ _A
			Бина	рные сист	емы 1 гр	уппы				
Cd–Bi	<0	<0	>0	<0	+	-	+	-	+	-
In–Bi	<0	<0	>0	<0	+	-	+	-	+	-
Sn–Bi	<0	<0	>0	<0	+	-	+	-	+	-
Bi–Pb	<0	<0	>0	<0	-	+	-	+	-	+
In–Cd	>0	>0	>0	<0	-	+	-	+	-	+
Zn–Bi	<0	<0	>0	<0	+	-	+	-	+	-
Zn–In	<0	<0	>0	<0	+	-	+	-	+	-
Zn–Sn	<0	<0	>0	<0	+	-	+	-	+	-
Ga–Sn	<0	<0	>0	<0	+	_	+	_	+	-

Направление ЭП согласно критериям и литературным данным

In–Sn	<0	<0	>0	<0	+	-	+	-	+	-
Sn–Cd	<0	<0	>0	<0			-	+	-	+
Sn–Pb	<0	<0	>0	<0	Нет	эксп.	+	-	+	-
Sb–Sn	>0	>0	>0	<0		l		+	-	+
			Бина	оные сист	емы 2 гр	уппы				
Fc–Ni	>0	>0	<0	>0			+	-	+	-
Al–Fe	>0	>0	<0	>0	нет	эксп.	+	-	+	-
Бинарные системы 3 группы										
Sb–Bi	<0	<0	0	0	Hor	0.405	0	0	0	0
TI–Hg	>0	>0	0	0	нет эксп.		0	0	0	0

А, В – легкий и тяжелый компоненты расплава соответственно

Предложенный интегральный критерий позволяет предсказать направление движения инертных меток, помещенных в плоскости первоначального контакта, по значению разности $\Delta z *_{A-B}$.

Многие закономерности КП, установленные для двухкомпонентных эвтектических систем, можно отнести и к КП трехкомпонентных систем.

Изучение КП в трехкомпонентных системах наряду с данными по структуре и фазообразованию позволяет определить протяженность областей жидко-твердых и твердо-жидких зон в контактных прослойках, а также скорость их роста в зависимости от внешних воздействий.

Эксперимент показал, что фазовый состав и структура контактных прослоек во всех вариантах опытов коррелируют с диаграммой состояния.

На *рис. 12* (вариант II) приведено фото шлифа контактной прослойки системы Sn–Cd–Pb. В контактных прослойках четко видны три зоны.



Рис. 12. Структура прослойки системы Sn–Cd–Pb (вариант II): m_2 – (Sn+20 ат.% Pb), n_2 –(Cd+20 ат. % Pb); T = 433K; $\tau_{\text{опыта}}$ = 2 ч; а) жидко-твердая зона (твердые частицы – Sn); б) жидкая зона; в) жидко-твердая зона (твердые частицы – Cd)

Частицы олова в зоне а) значительно укрупнились по сравнению с исходными. Рост крупных частиц олова происходит за счет растворения мелких. Такая же картина для частиц кадмия наблюдается в жидко-твердой зоне.

Установлен интересный факт – размеры твердых частиц, находящихся в жидко-твердых зонах, имеют тенденцию к увеличению по мере удаления их от исходного сплава. Скорее всего, крупные частицы «старше» по возрасту по сравнению с частицами, появляющимися у границы твердого сплава.

Несмотря на наличие двухфазных зон в контактных прослойках трех-компонентных систем, в отсутствие тока параболический закон роста $\delta^2(\tau)$ выполняется достаточно точно (*puc. 13*, прямая 1).



Puc. 13. Зависимость δ² (τ) для систем: a) Sn – (50 % Bi + 50 % Cd) (масс.%);
б) Sn – (77 % Bi + 23 % Cd) (масс.%); 1 – бестоковой вариант опыта;
2 – на олове отрицательная полярность; 3 – на олове положительная полярность

Однако исследование кинетики КП в трехкомпонентных системах при прохождении через них ПЭТ показало, что не всегда выполняется зависимость $\delta^2(\tau)$, а также нарушается характерное для двухкомпонентных систем правило (*puc. 13 б* кривая 2: $\delta^2_{3 \text{амед}} < \delta^2_{6,m} \delta^2_{yckop} (\delta^2_{3 \text{амеd}}, \delta^2_{6,m} \delta^2_{yckop} -$ квадраты протяженностей контактных прослоек) в замедляющем, без тока и ускоряющем вариантах опыта соответственно.

Наблюдаемым эффектам даны объяснения.

Таким образом, из анализа результатов, изложенных в этой части статьи, можно заключить, что к настоящему времени:

 – установлено влияние постоянного электрического тока (ПЭТ), протекающего через контактную прослойку в процессе ее образования, на кинетику процесса и на структурообразование контактных прослоек как в двух-, так и в трехкомпонентных системах, в зависимости от направления тока;

 – теоретически показана стадийность: процесс КП начинается в кинетическом режиме, и через тысячные доли секунды он переходит в диффузионный режим;

 имеется экспериментальная база по совместному исследованию КП и ЭП в низкотемпературной области, широко используемая учеными, занимающимися фазовыми переходами первого рода в контакте разнородных материалов;

предложен интересный критерий массопереноса в бинарных эвтектических системах, основанный на взаимосвязи разности парциальных коэффициентов диффузии, эффективных зарядов и атомных объемов компонентов расплава.

Требуется продолжить:

– развивать теоретические подходы к объяснению природы и механизма КП и ее кинетики;

 – модифицировать экспериментальную базу, перейти в область высоких температур, используя вакуумную технологию;

 исследовать физико-химические свойства полученных в эксперименте контактных прослоек, в том числе, при их кристаллизации в азотных и ниже температурах.

Библиография

1. Саратовкин Д.Д., Савинцев П.А. Образование жидкой фазы в месте контакта двух кристаллов, составляющих эвтектическую пару // Докл. АНСССР. 1941. Т. 33, № 4. С. 303–304.

2. Саратовкин Д.Д., Савинцев П.А. Эффект контактного плавления как причина низкоплавкости эвтектик // Докл. АН СССР. 1947. Т. 58, № 9. С. 1943–1944.

3. Рогов В.И. Исследование КП металлических систем в диффузионном режиме: дисс. ... канд. физ-мат. наук. Нальчик, 1969. 180 с.

4. Ахкубеков А.А., Орквасов Т.А., Созаев В.А. Контактное плавление металлов и наноструктур на их основе. М.: ФИЗМАТЛИТ, 2008. 147 с.

5. Ахкубеков А.А. Диффузия и электроперенос в низкоплавких металлических системах при контактном плавлении: дисс. ... д-ра физ.-мат. наук. Нальчик, 2001.

6. Багов А.М. Влияние электропереноса на взаимную диффузию и макроскопическое течение расплава, образующегося при контактном плавлении: дисс... канд. физ.-мат. наук. Нальчик, 2016.

7. Дадаев Д.Х. Особенности контактного плавления в системах сурьма-теллур и свинец-теллур: дисс. ... канд. физ.-мат. наук. Махачкала: ИФ ДНЦ РАН, 2009.

8. Ахкубеков А.А., Рогов В.И. Особенности контактного плавления в системе теллур-таллий // Физика межфазных явлений. Нальчик: Изд-во КБГУ, 1977. С. 140–145.

9. Хайрулаев М.Р. Контактное плавление в бинарных системах с химическим взаимодействием компонентов: дисс. ... канд. физ.-мат. наук. Нальчик: Изд-во КБГУ, 1975. 150 с.

10. Гончаренко Е.А. Исследования методом молекулярной динамики свойств ионных расплавов, полученных при контактном плавлении: автореф. дисс. ... канд. физ.-мат. наук. Нальчик, 1998. 132 с.

11. Исаков Ж.А. Исследование контактного плавления щелочногалоидных кристаллов: дисс. ... канд. физ.-мат. наук. Нальчик, 1975. 143 с.

12. Зильберман П.Ф. Контактное плавление ионных кристаллов: дисс. ... д-ра физ.-мат. наук. Томск, 1993. 278 с.

13. Михалёва О.В. Исследование особенностей контактного плавления в системах с твердыми растворами и интерметаллидами: автореф. дис. ... канд. физ.-мат. наук. Екатеринбург, 2003. 20 с.

14. Нилова Н.Н., Бартенев Г.М., Борисов В.Т., Матвеев Ю.Е. Исследование контактного плавления в системе галлий–цинк // Докл. АН СССР. 1968.

15. Гетажеев К.А., Савинцев П.А. Оценка глубины диффузионной зоны в твердых фазах при контактном плавлении бинарных эвтектических систем в нестационарном режиме // Известия вузов. 1972. № 1. С. 142–144.

16. Аксельруд Е.А. Контактное плавление в тройных металлических системах в магнитном поле: автореф. дисс. ... канд. физ.-мат. наук. Нальчик, 1988. 19 с.

17. Темукуев И.М. Влияние электромагнитных и температурных полей на контактное плавление в металлических системах с участием висмута: дисс. ... д-ра физ.-мат. наук. Нальчик, 2004. 312 с.

18. Динаев Ю.А. Контактное плавление многокомпонентных металлических систем: дисс. ... канд. физ.-мат. наук. Нальчик, 1990. 139 с.

19. Малкандуев И.К. О влиянии высоких давлений на контактное плавление металлов: автореф. дисс. ... канд. физ.-мат. наук: Ростов-на-Дону: Изд-во РГУ, 1979. 17 с.

20. Гудиева О.В. Поверхностные свойства и ионный перенос в металлических и диэлектрических наноструктурах: автореф. ... канд. физ.-мат. наук. Нальчик, 2018.

21. Ахкубеков А.А., Ахкубекова С.Н., Гудиева О.В., Касумов Ю.Н., Созаев В.А. Влияние давления на температуру плавления в контакте разрыхленных нанопленок и наночастиц, используемых в электронике // Микро- и нанотехнологии в электронике: материалы XI Международной научнотехнической конференции. Нальчик, 2019. С. 366–371.

22. Савицкая Л.К., Савинцев П.А. К вопросу о природе контактного плавления // Известия вузов. Физика. 1961. Вып. 6. С. 126–134.

23. Залкин В.М. Природа эвтектических сплавов и эффект контактного плавления. М.: Металлургия, 1987. 152 с.

24. Выродов И.П. О физической сущности контактного плавления и формирования межфазного слоя // ЖФХ. Деп. ВИНИТИ. 1978. № 1102-78. 10 с.

25. Ахкубеков А.А., Гуфан А.Ю., Зубхаджиев М.-А.В., Кумыков З.М. Адгезионая теория контактного плавления // Известия РАН. Серия физическая. 2005. Т. 69, № 4. С. 553–558.

26. Ахкубеков А.А., Байсултанов М.М., Ахкубекова С.Н. Начальная стадия контактного плавления как низкоразмерный эффект // Известия вузов. Северо-кавказский регион. Серия естественные науки. 2005. № 9. С. 56–64.

27. Ахкубеков А.А. О кинетике роста жидкой фазы при контактном плавлении // Металлы. 2000. № 5. С. 51–53.

28. Ширинян А.С. Зародышеобразование и распад в наносплавах // Тонкие пленки в оптике и электронике: сб. докладов 15 Международного симпозиума. Харьков, 2003. 97 с.

29. Чернышев А.П. Термоактивируемые физические процессы с размерными эффектами в твердом теле: дисс. ... д-ра физ.-мат. наук. Новосибирск, 2014.

30. Ахкубеков А.А., Карамурзов Б.С., Созаев В.А. Фазовые переходы в наноматериалах. Нальчик: Изд-во КБГУ, 2006, 208 с.

31. Добровольский И.П., Карташкин Б.А., Поляков А.И., Шоршоров М.Х. О природе и механизме контактного плавления // Физика и химия обработки материалов. 1972. № 2. С. 36–39.

32. Гладких Н. Т., Крышталь А. П., Сухов Р. В. Контактное плавление в слоистых пленочных системах эвтектического типа // ФТТ. 2010. Т. 52, вып. 3. С. 585–592.

33. Ахкубекова С.Н.,Гудиева О.В., Коротков П.К., Лайпанов М.З., Созаев В.А., Чигоев Г.М. Фазовые превращения между микрочастицей цинка и индиевой матрицей при температуре 150 °С // Известия РАН. Серия физическая. 2012. Т. 78, № 13. С. 39–41.

34. Савинцев П.А., Малкандуев И.К., Рогов В.И., Темукуев И.М. Влияние высокого всестороннего давления на кинетику контактного плавления в системе висмут-олово // ФММ. 1974. Т. 37, вып. 2. С. 438–440.

35. Малкандуев, И.К., Савинцев С.П. О влиянии высокого давления на диффузию в расплаве Bi–Sn // Известия АНСССР. Металлы. 1975. № 4. С. 72–75.

36. Гладких Н.Т., Крышталь А.П., Сухов Р.В. Контактное плавление в слоистых пленочных системах эвтектического типа // ФТТ. 2010. Т. 52, вып. 3. С. 585–592.

37. Щербаков Л.М. Общая теория капилярных эффектов второго рода. М.: АН СССР, 1961. С. 28–37.

38. Rosner H., Wilde G. The impact of altered interface structures on the melting behavior of embedded nanoparticles // Scripta mater. 2006. V. 55. P. 119–122.

39. Mei Q.S., Wang S.C., Cong H.T., Jin Z.H., Lu K. Pressure-iduced superheating at Al nanoparticles encapsulated in Al_2O_3 shells without epitaxial interface // Alta-Mater. 2005. V. 53. P. 1059–1066.

40. Hou M., Azzaoi M.El., Pattyn H., Verheyden J., Koops G., Zhang G. Growth and lattice dynamics of Co nanoparticles embedded in Ag: A combined molecular-dynamics simulation and krossbaner study // Phys. Rev. B. 2000. V. 62. P. 5117–5127.

41. Yang C.C., Li S. Quasi-Isochoric Superheating of nanoparticles embedded in rigid matrixes // J. Phys. Chem. 2007. V. 111. P. 7318–7320.

42. Chernyshev A.P. Effect of pressure on melting and solidification of metal nanoparticles // Phys. Lett. 2009. V. 373. P. 1070–1073.

43. Рогов И.В., Ахкубеков А.А., Рогов В.И., Савинцев П.А. О различии контактных прослоек при наличии тока // Поверхностные явления на границе конденсированных фаз. Нальчик: Изд-во КБГУ, 1983. С. 149–152.

44. Рогов И.В., Ахкубеков А.А., Савинцев П.А., Рогов В.И. Влияние электропереноса на кинетику контактного плавления // Изв. АН СССР. Металлы. 1983. № 2. С. 66–68.

45. Апсуваев А.С., Ахкубеков А.А., Савинцев П.А., Рогов В.И., Кучмезов М.И. О некоторых закономерностях электропереноса при контактном плавлении // Физика межфазных явлений. Нальчик: Изд-во КБГУ, 1984. С. 96–100.

46. Ахкубеков А.А., Байсултанов М.М., Чернокалов А.Н., Кучмезов М.И. Исследование структурообразования в расплавах методами контактного плавления и электропереноса // Физико-химия межфазных явлений. Нальчик: Изд-во КБГУ, 1986. С. 202–210.

47. Белащенко Д.К. Электроперенос в жидких металлах // Успехи химии. 1965. Т. 34, вып. 3. С. 530–564.

48. Рогов И.В., Савинцев П.А., Ахкубеков А.А., Рогов В.И. Эффект общего смещения жидкости при электропереносе // Известия АН СССР. Металлы. 1986. № 1. С. 56–59.

49. Гаврилов Н.И., Рогов В.И., Савинцев П.А. Парциальные коэффициенты диффузии в эвтектических системах // Физ. металлов и металловед. 1974. Т. 37, № 3. С. 638–640.

50. Ахкубеков А.А., Карамурзов Б.С. Связь параметров диффузиии электроперноса компонетов бинарных расплавов при контактном плавлении // Письма в ЖТФ. 2002. Т. 8, вып. 2. С. 60–68.

АНАЛИЗ ТЕПЛОВЫХ ЯВЛЕНИЙ, ВОЗНИКАЮЩИХ ПРИ ОБЛУЧЕНИИ ХЛОРИДА НАТРИЯ ЛАЗЕРНЫМИ ИМПУЛЬСАМИ ВЫСОКОЙ ИНТЕНСИВНОСТИ

*Савинцев А.П., Гавашели Ю.О.

Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова

*pnr@kbsu.ru

Рассмотрен ряд тепловых и иных явлений, возникающих в случае облучения хлорида натрия ультракороткими лазерными импульсами высокой интенсивности. Использовалась высокотемпературная фазовая диаграмма изученного соединения.

Ключевые слова: тепловые явления, фемтосекундный лазерный импульс, фазовая диаграмма, хлорид натрия.

ANALYSIS OF THERMAL PHENOMENA, ARISING UNDER IRRADIATION OF THE SODIUM CHLORIDE BY LASER HIGH-INTENSITY PULSES

Savintsev A.P., Gavasheli Yu.O.

Kabardino-Balkarian State University

Thermal and other phenomena arising for the case when sodium chloride is irradiated with ultrashort high intensity laser pulses are considered. The high-temperature phase diagram of the studied compound has been used.

Keywords: thermal phenomena, femtosecond laser pulse, phase diagram, sodium chloride.

Анализ явлений, которые возникают в случае облучения материалов ультракороткими лазерными импульсами, можно проводить на основе фазовых диаграмм. Так, например, рассмотрены процессы, индуцированные воздействием фемтосекундных лазерных импульсов на алюминий [1] и золото [2].

В данной работе было проведено построение и изучение фазовой диаграммы хлорида натрия в области достаточно высоких температур и давлений.

Для построения фазовой диаграммы необходима информация о критических параметрах исследуемого материала: p_{κ} – критическом давлении, T_{κ} – критической температуре, ρ_{κ} – критической плотности и $V_{\mu\kappa}$ – критическом мольном объеме.

В литературе приводятся обширные данные по критическим параметрам ряда металлов [3] и соединений [4], однако о критических параметрах хлористого натрия имеется недостаточно достоверной информации.

Нами была построена фазовая диаграмма (рис. 1) на базе набора критических параметров [5]:

$$T_{\kappa} = 4700 \text{ K}, \ p_{\kappa} = 136 \text{ МПа}, \ V_{\mu\kappa} = 0.108 \text{ м}^3/\text{кмоль}, \ \rho_{\kappa} = 540 \text{ кг/м}^3.$$
 (1)

Значения критических параметров (1) находятся в той же области, что и критические параметры других материалов [3].

Построение было выполнено в соответствие с физическими характеристиками и тепловыми параметрами различных фаз хлорида натрия, которые определялись согласно данным [4, 6, 7].

В качестве опорных точек использовалась плотность кристаллов при нормальном атмосферном давлении 2165 кг/м³ [4] и плотность жидкого хлорида натрия при температуре плавления для нормального атмосферного давления 1516 кг/м³ [7], которые позволяют вычертить на фазовой диаграмме кривую плавления и изменения плотности кристалла с температурой.

Построение бинодали, выполненное по критическим параметрам (1), лучше сопрягается с кривой плавления, по сравнению с использованием в подобной операции других оценок критических параметров хлорида натрия [8].

Фазовая диаграмма хлорида натрия позволяет рассмотреть быстропротекающие процессы, индуцированные воздействием на ионный кристалл ультракоротких лазерных импульсов [9], в том числе: прогрев решетки в поверхностном слое [10], фазовые переходы при высоких ударных воздействиях, интенсивное поглощение падающего лазерного излучения и др.



Рис. 1. Фазовая диаграмма хлористого натрия: области стабильного состояния (гомогенная система):
 1 – газ, 2 – жидкость, 3 – твердое тело, 4 – кривая изменения плотности кристалла с температурой; области стабильного состояния (гетерогенная система): 5 – твердое тело и газ, 6 – жидкость и газ, 7 – твердое тело и жидкость; метастабильные состояния: 8 – переохлажденный газ, 9 – перегретая жидкость, 10 – твердое тело, 11 – твердое тело и жидкость; границы фаз: а – бинодаль, b – спинодаль; ТК – критическая точка

Нижнее значение давлений, возникающих на поверхности хлорида натрия, можно оценить по критической интенсивности лазерного излучения, приводящей к лучевому разрушению ионного кристалла.

Сведения по порогам пробоя хлорида натрия наносекундными и пикосекундными лазерными импульсами можно найти в [11, 12], а пороги лучевого разрушения фемтосекундными лазерными импульсами – в наших экспериментальных работах [13, 14].

На основе этих работ нами была проанализирована для хлорида натрия зависимость порога пробоя E лазерным излучением от длительности импульса τ в наносекундном, пикосекундном и фемтосекундном диапазоне τ . Построенные графики [14] показали, что возможна аппроксимация значений порогов пробоя тремя прямыми с различным угловым коэффициентом:

$$K = \frac{\lg E_2[E, B/c_{\mathcal{M}}] - \lg E_1[E, B/c_{\mathcal{M}}]}{\lg(1/\tau_2)[\tau, c] - \lg(1/\tau_1)[\tau, c]}.$$

Численные значения К для лучевого разрушения показаны в табл. 1.

Таблица 1

τ	10 нс $\geq \tau \geq 800$ пс	800 пс > $\tau \ge 30$ пс	$30 \text{ nc} > \tau \ge 40 \phi \text{c}$
K	0.32 ± 0.02	0.107 ± 0.005	0.40 ± 0.02

Пороги лучевого разрушения хлорида натрия

Как оказалось, лучевая стойкость ионных кристаллов при воздействии наносекундных лазерных импульсов неплохо согласуется с порогами пробоя этих же кристаллов при воздействии коротких электрических импульсов наносекундной длительности [15] (*табл. 2*).

Таблица 2

Пороги лазерного разрушения и пробоя при воздействии коротких электрических импульсов для хлорида натрия

Лучевой пробой						
τ	10 нс \geq т \geq 800 пс					
K	0.32 ± 0.02					
Пробой короткими электрическими импульсами						
τ	200 нс \geq τ \geq 40 нс					
K	0.34 ± 0.02					

Однако для хлорида натрия нет полного согласия порогов лучевого пробоя и пробоя в электрическом поле. Пороги лазерного пробоя ниже.

После создания оптических квантовых генераторов, излучающих фемтосекундные лазерные импульсы, многие вопросы взаимодействия излучения с веществом стали рассматриваться на совершенно ином уровне. Ультракороткая длительность лазерного импульса позволила выйти на уровень тераваттных мощностей. Создание тераваттных лазеров привело к активному развитию физики сильных и сверхсильных световых полей, тесно связанной с физикой экстремальных состояний вещества.

1-я серия экспериментов проводилась в Центре коллективного пользования «Лазерный фемтосекундный комплекс» Объединенного института высоких температур Российской академии наук [16] на тераваттной фемтосекундной лазерной системе на хром-форстерите (*puc. 2*). В этом случае исследовалось воздействие на поверхность хлорида натрия лазерного излучения длительностью 80 фс на длине волны 1240 нм.



Рис. 2. Общий вид лазерной установки на хром-форстерите



Рис. 3. Тераваттная фемтосекундная лазерная система на Ті: сапфире

2-я серия экспериментов выполнялась в этом же Центре на тераваттной титан-сапфировой фемтосекундной лазерной системе. Лазерные импульсы длительностью 40 фс, генерируемые титан-сапфировой системой *(рис. 3)* [17] на длине волны 800 нм, фокусировались на поверхность кристалла хлорида натрия под углом 60°.

В опытах использовалась методика микроскопической съемки поверхности. Изображение поверхности кристалла регистрировалось с помощью ССD-камеры. Система наблюдения позволяла регистрировать картинки поверхности до облучения, в момент облучения (с задержкой 0.5 нс) и после облучения.

При воздействии коротких лазерных импульсов на вещество может иметь место ситуация, когда время перехода световой энергии в тепловую оказывается больше длительности импульса. Таким образом, нагревание кристаллической решетки и другие тепловые процессы происходят уже после окончания лазерного импульса.

Рассмотрение тепловых явлений усложняется тем, что требуется провести их анализ при временах, больших длительности короткого лазерного импульса на порядки. Это необходимо для понимания особенностей протекающих физических процессов.

Общепринятым механизмом повреждения поверхности прозрачных твердых тел для фемтосекундных лазерных импульсов является абляция. В случае превышения порога абляции часть расплава удаляется, оставляя на поверхности образца пятно повреждения.



Рис. 4. Поверхность хлорида натрия до облучения



Рис. 5. Поверхность хлорида натрия в момент лазерного облучения

На *рис.* 4 показан снимок поверхности хлорида натрия до облучения, а на рис. 5 – поверхность этого же кристалла в момент лазерного облучения.

Как видно из *рис.* 4 и 5, при воздействии фемтосекундных лазерных импульсов на поверхности кристалла хлорида натрия возникала область жидкой фазы.

Фазовый переход твердое тело-жидкость при воздействии на поверхность кристалла хлорида натрия фемтосекундного лазерного импульса, когда в эксперименте регистрируется область жидкой фазы, рассматривался на основе полученной фазовой диаграммы с использованием уравнения энергетического баланса и уравнение Гиббса–Гельмгольца.

Анализ процессов на фазовой диаграмме показал, что после достижения максимальной температуры (в процессе изохорического нагрева) наступает стадия релаксации – стадия перехода фазовой траектории на бинодаль.

Поскольку на метастабильных состояниях энтропия имеет относительный максимум, а потенциал Гиббса – относительный минимум [18], переход на бинодаль должен проходить по адиабате, описываемой уравнением VT^3 = const. Совместное решение данного уравнения и уравнения бинодали хлорида натрия позволяет рассчитать конечную точку фазовой траектории на бинодали, откуда начинается возврат к начальному состоянию.

Для описания фазового перехода твердое тело-жидкость, регистрируемого при действии на кристалл хлорида натрия ультракороткого лазерного воздействия, определялась фазовая траектория на фазовой диаграмме (*puc. 1*) этого ионного соединения.

Результат проведенного анализа показан на рис. 6.



Т, кК

Рис. 6. Фазовая траектория перехода твердое тело-жидкость на фазовой диаграмме хлорида натрия при действии на ионный кристалл интенсивных импульсов лазерного излучения. Обозначения те же, что на *рис. 1*

Итак, на основании фазовой диаграммы хлорида натрия изучены возможные фазовые переходы под действием коротких лазерных импульсов высокой интенсивности.

Работа поддержана в рамках базовой части госзадания Минобрнауки России КБГУ на 2017–2019 годы (номер проекта 3.8382.2017/БЧ).

Библиография

1. Povarnitsyn V.E., Itina T.E., Khishchtnko K.V., Levashov P.R. Suppression of ablation in femtosecond double-pulse experiments // Phys. Rev. Lett. 2009. V. 103. P. 195002–195003.

2. Povarnitsyn V.E., Khishchtnko K.V., Levashov P.R. Phase transitions in femtosecond laser ablation // Appl. Surf. Sci. 2009. V. 255. P. 5120–5124.

3. Канель Г.И., Разоренов С.А., Уткин А.В., Фортов В.Е. Ударно-волновые явления в конденсированных средах. М.: Янус-К, 1996. 408 с.

4. Таблицы физических величин / под ред. И.К. Кикоина. М.: Атомиздат, 1976. 1008 с.

5. Савинцев А.П., Гавашели Ю.О. Высокотемпературная фазовая диаграмма хлорида натрия // Письма в ЖТФ. 2011. Т. 37, вып. 21. С. 82–86.

6. Лидин Р.А., Андреева Л.Л., Молочко В.А. Константы неорганических веществ: справочник / под ред. Р.А. Лидина. М.: Дрофа, 2008. 685 с.

7. Барабошкин А.Н. Электрокристаллизация из расплавленных солей. М.: Наука, 1976. 280 с.

8. Вершинин Ю.Н. Электронно-тепловые и детонационные процессы при электрическом пробое твердых диэлектриков. Екатеринбург: УрО РАН, 2000. 259 с.

9. Савинцев А.П. Оптическое повреждение поверхности хлоридов натрия и калия фемтосе-кундными лазерными импульсами // Письма в ЖТФ. 2008. Т. 34, вып. 3. С. 66–69.

10. Савинцев А.П., Гавашели Ю.О. Фазовая диаграмма хлорида натрия при высоких давлениях, создаваемых в кристаллах короткими лазерными импульсами // Доклады РАН. 2012. Т. 445, № 4. С. 396–397.

11. Савинцев А.П. Пороги пробоя щелочно-галоидных кристаллов и стекла под действием наносекундных импульсов // Физика экстремальных состояний вещества. 2005. С. 34–36.

12. Сверхкороткие световые импульсы / под ред. С.М. Шапиро. М.: Мир, 1981. 480 с.

13. Гавашели Ю.О., Комаров П.С., Ашитков С.И., Савинцев А.П. Изучение оптического повреждения хлорида натрия ультракороткими лазерными импульсами // Письма в ЖТФ. 2016. Т. 42, вып. 11. С. 27–32.

14. Савинцев А.П., Гавашели Ю.О. Анализ порогов оптического повреждения поверхности хлоридов калия и натрия фемтосекундными лазерными импульсами // Доклады РАН. 2017. Т. 476, № 5. С. 509–511.

15. Воробьев А.А., Воробьев Г.А. Импульсный пробой твердых диэлектриков // Известия ТПИ. 1958. Т. 95. С. 3–15.

16. Агранат М.Б., Ашитков С.И., Иванов А.А. и др. Тераваттная фемтосекундная лазерная система на хром-форстерите // Квантовая электроника. 2004. Т. 34, № 6. С. 506–508.

17. Савинцев А.П., Гавашели Ю.О., Калажоков З.Х., Калажоков Х.Х. Анализ поверхностного слоя кратера термомеханической абляции хлорида натрия // Известия КБГУ. 2016. Т. 6, № 4. С. 8–12.

18. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Статистическая физика. Ч. 1. М.: ФИЗМАТЛИТ, 2002. 616 с.

К ВОПРОСУ РАЗЛОЖЕНИЯ ГАЗОГИДРАТА В КУПОЛЕ-СЕПАРАТОРЕ, ПРЕДНАЗНАЧЕННОМ ДЛЯ ОТБОРА ВЫБРОСОВ УГЛЕВОДОРОДОВ В ШЕЛЬФОВОЙ ЗОНЕ

Насыров А.А.¹, Чиглинцев И.А.¹, *Лепихин С.А.²

¹Башкирский государственный университет, Бирский филиал ²Тюменский индустриальный университет, Сургутский филиал

*sg81@bk.ru

В работе представлена теоретическая модель, описывающая процесс наполнения «куполаcenapamopa», предназначенного для отбора и дальнейшей отгрузки аварийных выбросов углеводородов из скважин и трубопроводов, расположенных у морского дна, где термобарические условия благоприятны для образования газогидрата. Проанализирована динамика границ раздела и изменение температуры фаз при наполнении купола, а также истощение слоя гидрата при различных дебитах нефти и толщинах стенки купола.

Ключевые слова: отбор газа, гидрат, купол-сепаратор, углеводороды, шельф.

ON THE ISSUE OF DECOMPOSITION OF A GAS HYDRATE IN DOME-SEPARATORE INTENDED FOR ELIMINATION OF PETROLEUM HYDROCARBONS EMISSIONS ON THE SHELF

Nasyrov A.A.¹, Chiglintsev I.A.¹, Lepikhin S.A.²

¹Bashkirian State University, Birsk Branch ²Industrial University of Tyumen, Surgut branch

The paper proposes a mathematical model describing the process of functioning of the dome separator intended for eliminate a technogenic spill of hydrocarbons from the well at the seabed. Under the conditions of stable existence of a hydrate, a hydration layer is formed in the dome. The dynamics of interfaces and phase temperature changes during filling of the dome, as well as the depletion of the hydrate layer at various oil rates and dome wall thicknesses, are analyzed.

Keywords: gas removal, hydrate, dome-separator, petroleum hydrocarbons, shelf.

Введение

Добыча энергетических углеводородов на шельфе связана не только с особыми условиями эксплуатации нефтегазовых месторождений, но и с соблюдением строгих норм технологической безопасности. Пренебрежение этими нормами может обернуться колоссальными экологическими бедствиями, подобными разливу нефти в Мексиканском заливе после взрыва на нефтедобывающей платформе «Глубоководный горизонт» в 2010 г. Это происшествие вскрыло проблему оперативного и эффективного устранения вытекающих углеводородов из аварийных скважин и трубопроводов, расположенных вблизи морского дна. Одним из вариантов эффективного технологического решения данной проблемы, на наш взгляд, может стать использование специального купола-ловушки, который располагают непосредственно над местом утечки и фиксируют якорными системами [1]. В куполе происходит накопление и первичная сепарация вытекающих углеводородов.

Однако, если купол находится в зоне стабильности гидрата, то его монтаж будет сопровождаться образованием газогидратов, которые могут стать серьезной проблемой как в процессе установки купола, изменяя его плавучесть, так и при дальнейшей откачке нефти и газа из купола, образуя гидратные пробки в откачивающих трубопроводах. Поэтому при исследовании технологий защитных куполов, предназначенных для ликвидации утечек углеводородов из глубоководных скважин и трубопроводов, целесообразно уделить внимание различным способам интенсификации разложения гидратов в них.

Защитный купол может быть выполнен в любой геометрической форме, однако ограничимся рассмотрением цилиндрической формы, которая позволит избежать осложнений, связанных с образованием гидрата уже при эксплуатации сепаратора.

Будем полагать, что разложение гидрата в куполе также обусловлено главным образом тепловым механизмом [2].

В данной работе, которая является продолжением и дальнейшим развитием работ [3, 4], рассмотрена возможность полного разложения гидрата в защитном куполе, имеющем трёхслойную структуру (стенки купола изготовлены из полиуретана, между ними располагается пенополиуретановый утеплитель), при различных дебитах нефтегазовой смеси и толщинах стенок купола.

Постановка задачи и основные уравнения

Пусть из вертикальной скважины радиуса a происходит истечение пластовой жидкости, скорость течения которой будем задавать массовым расходом нефтяной и газовой фракций в составе смеси. Над скважиной установлен соосный с ней цилиндрический купол-сепаратор радиуса R(z). Глубина расположения купола соответствует условиям стабильного существования гидратов (*puc. 1*).

В процессе наполнения купола-сепаратора в его объеме будет происходить расслоение фаз в порядке, обусловленном их плотностями ($\rho_g < \rho_o < \rho_h < \rho_w$).



Рис. 1. Принципиальная схема купола-сепаратора: z_{up}, z_d – координаты верхней и нижней границы купола; z_g, z_o, z_h – границы раздела фаз «нефть–газ», «нефть–гидрат» и «гидрат–вода»; h_h – начальная толщина слоя гидрата; S_g, S_o – площади поперечного сечения труб, предназначенных для откачки газа и нефти; H – глубина океана в месте расположения купола
Для описания динамики уровней сред при наполнении защитного купола углеводородами, пренебрегая массообменом между фазами, запишем уравнения сохранения массы для газа, нефти, воды и гидрата [5]:

$$\frac{dM_{j}}{dt} = m_{j}; \qquad m_{j} = m_{j}^{+} - m_{j}^{-};$$

$$M_{j} = \int_{z_{j}}^{z_{j+1}} \rho_{j} F(\mathbf{r} \ dz; \qquad F(\mathbf{r} = \pi \left(R^{2}(\mathbf{r} - a^{2}); \quad \left(z_{j} < z < z_{j+1}\right); \quad (1)$$

$$\frac{dM_{w}}{dt} = \rho_{w} w_{w} F(\mathbf{r}_{d}; \qquad \frac{dM_{h}}{dt} = F(\mathbf{r}_{h} \ j_{h});$$

где ρ_j , M_j – плотности и массы фаз (j = g, o, w, h); m_j^+ , m_j^- – массовые расходы поступающих и отбираемых нефти и газа в куполе (j = g, o); z_j , z_{j+l} – нижняя и верхняя границы *j*-й фазы; w_w – скорость расхода воды из купола; F(z) – площадь поперечного сечения купола в координате z.

Интенсивность образования гидрата, приходящуюся на единицу площади контакта с нефтью, зададим из условия баланса тепла на границе фаз:

$$j_h = \frac{-q_o^h + q_h^w}{l},\tag{2}$$

где q_o^h , q_h^w – тепловые потоки от нефти в слой гидрата и от гидрата в воду.

Для определения средней температуры фаз в цилиндрическом куполе используем закон сохранения энергии:

$$\frac{d\left(M_{g}c_{g}T_{g}\right)}{dt} = -\int_{z_{g}}^{z_{w}} 2\pi R(\mathbf{y}) q_{g}^{*} dz - F \ z_{up} \ q_{g}^{e} + F \ z_{g} \ q_{o}^{g} + m_{g}^{+} c_{g}T_{g}^{+};$$

$$\frac{d\left(M_{o}c_{o}T_{o}\right)}{dt} = -\int_{z_{o}}^{z_{g}} 2\pi R(\mathbf{y}) q_{g}^{*} dz - F \ z_{g} \ q_{o}^{g} + F \ z_{o} \ q_{o}^{h} + m_{o}^{+} c_{o}T_{o}^{+};$$

$$\frac{d\left(M_{w}c_{w}T_{w}\right)}{dt} = -\int_{z_{d}}^{z_{h}} 2\pi R(\mathbf{y}) q_{g}^{*} dz - F \ z_{h} \ q_{h}^{w} - F \ z_{d} \ q_{w} + F \ z_{h} \ w_{w}\rho_{w}c_{w}T_{w}$$
(3)

где q_g^e , q_o^g , q_o^e , q_o^h , q_w^e , q_w^w , q_w – межфазные тепловые потоки, показанные на *puc. 1*; c_j , T_j – удельные теплоемкости и текущие средние температуры фаз (j = g, o, w); T_g^+ , T_o^+ – температура поступающих в купол газа и нефти.

Давление газа в верхней части купола определим из условия гидростатического равновесия:

$$p_{oc} = p_{g} + \rho_{o} g(p_{g} - t) + {}_{w} g z_{o} - z_{d} , \qquad (4)$$

где p_{oc} – давление жидкости на глубине H; p_g – давление газа под куполом.

На основе решения автомодельной задачи о внезапном контакте двух сред [6] тепловые потоки между фазами в куполе-сепараторе зададим в виде:

$$q_{o}^{g} = -\frac{\left(T_{g} - T_{o}\right)\lambda_{g}\lambda_{o}}{\lambda_{o}\sqrt{\pi}\sqrt{\chi_{g}t} + \lambda_{g}\sqrt{\pi}\sqrt{\chi_{o}t}}; \qquad q_{h}^{w} = \frac{\left(T_{s}(p - T_{w})\lambda_{h}\lambda_{w}\right)}{\lambda_{l}\sqrt{\pi}\sqrt{\chi_{h}t} + \lambda_{h}\sqrt{\pi}\sqrt{\chi_{w}t}}; \qquad q_{o}^{h} = -\frac{\left(T_{s}(p - T_{o})\lambda_{h}\lambda_{o}\right)}{\lambda_{o}\sqrt{\pi}\sqrt{\chi_{h}t} + \lambda_{h}\sqrt{\pi}\sqrt{\chi_{o}t}}; \qquad q_{w} = -\frac{\left(T_{w} - T_{w}^{0}\right)\lambda_{w}^{2}}{2\lambda_{w}\sqrt{\pi}\sqrt{\chi_{w}t}}, \qquad (5)$$

где q_o^g , q_o^h , q_o^w – интенсивность теплообмена соответственно между нефтью и газом, нефтью и гидратом, гидратом и слоем воды в куполе, приходящаяся на единицу площади контакта; q_w – интенсивность теплообмена между слоем воды в куполе и под куполом, приходящаяся на единицу площади контакта; λ_j , χ_j – коэффициенты теплопроводности и температуропроводности фаз (j = g, o, h, w); *t* – время с момента начала заполнения купола углеводородной смесью.

Согласно [7], наибольшей объемной долей в составе попутных газов обладает метан. Поэтому температуру на границе между гидратом и водой примем равной равновесной температуре гидратообразования, соответствующей давлению на дне океана *p*_{oc}, которая, согласно [8], для многих гидратообразующих сред (в том числе, для метана и воды) удовлетворительно задается эмпирической формулой:

$$T_s(p_{oc} = T_{h0} + T_* \quad \left(\frac{p_{oc}}{p_{h0}}\right), \tag{6}$$

где *T_{h0}*, *p_{h0}*, *T*_{*}- параметры, определяемые опытным путем.

Будем полагать, что соотношение размеров накопительного купола и дебита приходящих нефти и газа таково, что заполнение установки происходит в течение нескольких дней. Тогда можно движением границ раздела фаз в куполе в любой момент времени пренебречь, и можно считать их неподвижными, что соответствует условиям естественного теплообмена через стенки купола. Вследствие этого тепловые потоки от фаз к окружающей океанической воде через многослойную стенку купола запишем в виде [9]:

$$q_{j}^{-} = \beta_{c}^{-} \left(T_{j} - T_{c}^{-} \right); \qquad q_{c} = \beta_{c} \left(T_{c}^{-} - T_{c}^{+} \right); \qquad q_{c}^{+} = \beta_{c}^{+} \left(T_{c}^{+} - T_{w}^{0} \right); \tag{7}$$

$$\beta_{c}^{-} = \frac{\lambda_{j} \mathrm{N} \mathrm{u}_{j}}{2R(\mathfrak{x})}; \qquad \beta_{c1} = \frac{\lambda_{p}}{\delta_{p}}; \qquad \beta_{c2} = \frac{\lambda_{pl}}{\delta_{pl}}; \qquad \beta_{c3} = \frac{\lambda_{p}}{\delta_{p}}; \qquad \beta_{c}^{+} = \frac{\lambda_{w} \mathrm{N} \mathrm{u}_{w}}{z_{j+1} - z_{j}};$$
$$\mathrm{N} \mathrm{u}_{j} = B(\mathrm{Gr}_{j} \cdot \mathrm{Pr}_{j})^{n}; \qquad \mathrm{N} \mathrm{u}_{w} = B(\mathrm{Gr}_{w} \cdot \mathrm{Pr}_{w})^{n},$$

где q_j^- – интенсивность теплообмена между фазами и внутренней поверхностью стенки купола-сепаратора, приходящаяся на единицу площади этой стенки (j = g, o, w); q_c – интенсивность теплопереноса через стенку купола, приходящаяся на единицу площади этой стенки; q_c^+ – интенсивность теплообмена между внешней поверхностью стенки установки и окружающей океанической водой, приходящаяся на единицу площади этой стенки; T_c^- , T_c^+ – температура внутренней и внешней поверхности стенки защитного купола соответственно; Gr, Pr, Nu – числа Грасгофа, Прандтля и Нуссельта; *B* и *n* – экспериментальные постоянные, взятые для вертикальной поверхности; λ_p , λ_{pl} и δ_p , δ_{pl} – коэффициенты теплопроводности и толщины стенки купола и межстенового теплоизолятора соответственно.

Тепловые потоки через стенку купола должны быть равными. Тогда из системы (7) получим:

$$q_{j}^{e} = q_{j}^{-} = q_{c1} = q_{c2} = q_{c3} = q_{c}^{+} = \beta \left(T_{j} - T_{w}^{0} \right),$$
(8)

где

$$\frac{1}{\beta} = \frac{1}{\beta_c^-} + \frac{1}{\beta_{c1}} + \frac{1}{\beta_{c2}} + \frac{1}{\beta_{c3}} + \frac{1}{\beta_c^+} + \frac$$

Результаты расчетов

На основе численного моделирования был проведен анализ динамики границ раздела фаз и изменения температуры нефти и газа в куполе при его заполнении вытекающей из скважины углеводородной жидкостью. Температура поступающих нефти и газа в смеси принята равной $T_o^+ = T_g^+ = 366$ К. Толщина стенки купола и слоя утеплителя соответственно равна $\delta_p = 1.5$ см и $\delta_{pl} = 10$ см. Параметры скважины и защитного купола: a = 0.2 м; R = 10 м; h = 1000 м; $z_d = 5$ м, $z_{up} = 75$ м; $V_{kup} = 21980$ м³. Теплофизические параметры фаз равны: $\rho_w = 10^3$ кг/м³; $c_w = 4,22$ кДж/(кг·K); $\lambda_w = 0.58$ BT/(м·K); $\mu_w = 10^{-3}$ кг/(м·с); $\beta_w = 0.54 \cdot 10^{-4}$ K⁻¹; $T_w^0 = 277$ K; $\rho_o = 866$ кг/м³; $c_o = 1,67$ кДж/(кг·K); $\lambda_o = 0.12$ BT/(м·K); $μ_o = 0.43 \text{ kr/(m·c)}; β_o = 9.2 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}; c_g = 2,36 \text{ kJm/(kr·K)}; λ_g = 0.03 \text{ Bt/(m·K)}; μ_g = 10.28 \cdot 10^{-6} \text{ kr/(m·c)}; λ_p = 0.25 \text{ Bt/(m·K)}; λ_{pl} = 0.024 \text{ Bt/(m·K)}; ρ_h = 910 \text{ kr/m}^3; c_h = 2,04 \text{ kJm/(kr·K)}; λ_h = 0.5 \text{ Bt/(m·K)}, T_{h0} = 283 \text{ K}; p_{h0} = 6.95 \text{ MHa}; T_* = 10 \text{ K}; l = 5 \cdot 10^5 \text{ Jm/kr}; R_g = 0.52 \text{ kJm/(kr·K)}.$

Начальные уровни газа, нефти и толщина слоя гидрата в куполе составляют $z_{g0} = 74.9$ м; $z_{o0} = 74.8$ м и $h_h^0 = 0.1$ м соответственно. Расчёты проведены для купола без утеплителя и с наличием теплоизоляции стен. На графиках *рис.* 2, отражающих границу и температуру фаз, сплошная линия соответствует нефти, пунктирная – газовой фазе.

Как видно из рисунков, наполнение купола-сепаратора, стенки которого покрыты теплоизолятором, происходит несколько быстрее, чем при отсутствии утеплителя (верхний ряд графиков *рис. 2*). Это объясняется тем, что в куполе без утеплителя накапливаемый газ достаточно быстро охлаждается до температуры окружающей среды, тогда как в «утепленном» куполе температура газа снижается существенно медленнее, вследствие чего аналогичное количество газа занимает больший объем.

Применение пенополиуретанового теплоизолятора также обеспечивает поддержание температуры нефти в куполе близкой к температуре поступающей смеси в течение всего времени наполнения купола, что особенно хорошо заметно при высоких дебитах поступления углеводородов в купол (средний ряд графиков *puc. 2*). В связи с этим скорость разложения газогидратного слоя в куполе с утеплителем слабо зависит от быстроты его наполнения, т.к. обусловлена в основном интенсивностью подвода тепла к гидрату от нефтяной фракции в куполе.

При этом, как показывают расчеты, полное разложение слоя газогидрата в куполе-сепараторе возможно только в случае его длительного наполнения (порядка двух месяцев и более), что соответствует малому дебиту углеводородов. Причем применение пенополиуретанового утеплителя между стенками купола незначительно (на несколько суток) уменьшает время полного разложения газогидратного слоя. При приближении дебитов углеводородов к промысловым значениям полного разложения гидрата в куполе не происходит даже при наличии в нем утеплителя (нижний ряд графиков *puc. 2*).



Рис. 2. Динамика границ фаз, изменения их температуры и толщины слоя гидрата в куполе при массовых расходах нефти и газа: а) m_o⁺ = 1 кг/с, m_g⁺ = 0.1 кг/с; б) m_o⁺ = 5 кг/с, m_g⁺ = 0.5 кг/с;
в) m_o⁺ = 10 кг/с, m_g⁺ = 1 кг/с. Линии 1 соответствуют куполу без утеплителя, линии 2 – с утеплителем



Рис. 3. То же, что и на *рис.* 2, при массовом расходе нефти и газа $m_o^+ = 1$ кг/с, $m_g^+ = 0.1$ кг/с. Цифры на графиках соответствуют толщине утеплителя между стенками купола:

1 – 0,1 м; 2 – 0,5 м; 3 – 1 м

Увеличение толщины теплоизоляционного материала в стенках купола до нескольких десятков сантиметров, как показывают расчеты, обеспечивает поддержание температуры газа и нефти в куполе, близкой к температуре поступающей смеси, но при этом незначительно сокращает время наполнения купола углеводородами и практически не влияет на скорость разложения газогидратного слоя (*рис. 3*). Поэтому применение утеплителя большой толщины для интенсификации разложения гидрата в куполе-сепараторе представляется нецелесообразным.

Заключение

В работе на основе предложенной теоретической модели изучен процесс наполнения «куполасепаратора» при различных дебитах поступающих углеводородов. Проанализировано изменение температур накапливаемых в куполе нефти и газа, а также динамика разложения, изначально имеющегося в куполе, газового гидрата. Показано, что при малых дебитах углеводородов применение утеплителя из пенополиуретана между стенками купола может увеличить скорость полного разложения гидрата в куполе примерно на 10 % из-за поддержания температуры нефти в куполе на уровне поступающей смеси, и как вследствие, увеличения интенсивности подвода тепла от нефти к гидратному слою. Полное разложение гидрата в куполе в течение его наполнения снижает вероятность закупорки отводящих трубопроводов при доставке углеводородов на поверхность.

При высоких дебитах поступления углеводородов в купол наличие утеплителя не обеспечивает полного разложения гидрата в нем вследствие быстрого наполнения купола. В этом случае требуется либо увеличить продолжительность контакта гидрата с нефтью, что возможно за счёт увеличения размеров «купола-сепаратора», но вряд ли выглядит целесообразным, либо обеспечить ряд иных мероприятий по интенсификации процесса разложения газогидрата.

Библиография

1. Жуков А.В., Звонарев М.И., Жукова Ю.А. Способ добычи газа из глубоководных месторождений газогидратов // Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований. 2013. № 10. Ч. 1. С. 16–20.

2. Истомин В.А., Якушев В.С., Махонина Н.А., Квон В.Г., Чувилин Е.М. Эффект самоконсервации газовых гидратов // Газовая промышленность. Спецвыпуск Газовые гидраты. 2006. С. 36–46.

3. Насыров А.А. Моделирование процесса наполнения «купола-сепаратора», предназначенного для ликвидации нефтегазовых выбросов в зоне морского дна // Вестник Кемеровского государственного университета. 2015. Т. 1, № 2(62). С. 41–45.

4. Чиглинцев И.А., Насыров А.А. Моделирование процесса наполнения купола-сепаратора с разложением газогидрата, образовавшегося в период монтажа установки // Инженерно-физический журнал. 2016. Т. 89, № 4. С. 851–860.

5. Кильдибаева С.Р. Моделирование купола-сепаратора при разливе нефти в шельфе // Фунда-ментальные исследования. 2013. № 10. Ч. 5. С. 1045–1050.

6. Тихонов А.Н., Самарский А.А. Уравнения математической физики. М.: МГУ, 2004. 798 с.

7. Гиматудинов Ш. К. Физика нефтяного и газового пласта. М.: Недра, 1971. 312 с.

8. Бык С.Ш., Макогон Ю.Ф., Фомина В.И. Газовые гидраты. М.: Химия, 1980. 296 с.

9. Кутателадзе С.С. Основы теории теплообмена. М.: Атомиздат, 1979. 416 с.

МЕХАНИЗМ РАЗМНОЖЕНИЯ ЭЛЕКТРОННЫХ ВОЗБУЖДЕНИЙ В МИКРОКРИСТАЛЛАХ ГАЛОГЕНИДА СЕРЕБРА ПРИ ФОРМИРОВАНИИ ЦЕНТРОВ СКРЫТОГО ИЗОБРАЖЕНИЯ ФОТОГРАФИЧЕСКИХ ПЛЕНОК

Ципинова А.Х.

Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова

aminat2703@yandex.ru

В работе рассматривается процесс ударного возбуждения примесей фотоэлектронами; приведены теоретические расчеты по определению энергии ионизации примесных атомов серебра и длины пробега фотоэлектрона до полной диссипации его энергии; рассматривается возможность существования механизма размножения электронных возбуждений.

Ключевые слова: спектральная сенсибилизация, микрокристаллы галогенида серебра, краситель, центр скрытого изображения, примесные уровни, энергия ионизации.

THE ROLE OF THE MECHANISM OF REPRODUCTION OF ELECTRONIC EXCITATIONS IN MICROCRYSTALS OF SILVER HALIDE IN THE FORMATION OF CENTERS OF LATENT IMAGES OF PHOTOGRAPHIC FILMS

Tsipinova A.Kh.

Kabardino-Balkarian State University

In this paper, we consider the process of shock excitation of impurities by photoelectrons; theoretical calculations are given to determine the ionization energy of silver impurity atoms and the path length of the photoelectron to the complete dissipation of its energy; the possibility of the mechanism of propagation of electronic excitations is considered.

Keywords: spectral sensitization, the microcrystals of silver halide, the dye, the center of the latent image, the impurity levels, the ionization energy.

Введение

Современная фотография для оптической записи информации использует галогениды серебра AgHal (AgBr, AgCl, AgI) на желатиновой матрице, которые обладают высокой светочувствительностью. Их уникальность заключается в том, что практически один поглощенный фотон может инициировать восстановление металлического серебра.

В данной работе мы рассматриваем механизмы образования центров скрытого изображения (ЦСИ), позволяющие объяснить высокую, практически одноквантовую светочувствительность микрокристаллов (МК) AgHal. Для изучения данного механизма синтезированы фотоэмульсии с плоскими микрокристаллами способом контролируемой двухструйной кристаллизации (КДК). Для придания чувствительности эмульсии в зелёную область спектра (500–600 нм) был введен ортохроматический краситель Кр-3698 в количестве 2.5 мл на каждые 100 мл эмульсии. Спектральная сенсибилизация (СС) проводилась в течение 35 минут при постоянном перемешивании и постоянной температуре $T = 40^{\circ}$ С. Была синтезирована полидисперсная фотоэмульсия *AgBr(I)*, содержащая 6 мол.% *AgI*;

средняя площадь проекции МК составляла 0.6 мкм². Полученные МК облучались лазером с длиной волны из области поглощения адсорбированного на нем красителя (КР).

В случае ортохроматических Кр происходит резонансная передача энергии кристаллу с освобождением в нем фотоэлектрона [1]. В этом случае взаимодействие между Кр и AgHal осуществляется по следующей схеме:

 $AgHal/Ag_n + Kr + hv \rightarrow AgHal/Ag_n + Kr^* \rightarrow AgHal/Ag_n^* + Kr$.

При этом Кр возвращается из возбужденного состояния в основное без ионизации, а поглощение квантов вызывает генерацию электронно-дырочных пар в объеме AgHal.

Вместе с тем энергия возбуждения молекулы Кр мала для непосредственного осуществления межзонного перехода электрона в AgHal. Электронно-дырочные процессы определяются, согласно зонной теории, энергетической структурой электронных состояний галогенида серебра [2]. При этом для поведения носителей (электронов или дырок) важное значение имеют локализованные состояния в запрещенной зоне полупроводника, связанные с различными дефектами решетки и примесными центрами. Так как *AgBr* относится к широкозонным полупроводникам (ширина запрещенной зоны равна 2.6 эВ), практически исключен термический перенос электронов из валентной зоны в зону проводника. В случае AgHal мы рассматриваем освобождение электронов с примесных уровней в запрещенной зоне галогенида серебра (*puc. 1*) под влиянием энергии, передаваемой от Кр к галогениду серебра.



Рис. 1. Схематическое изображение электронных уровней в зонной теории

В шкале энергий (эВ) показан нижний уровень зоны проводимости (ЗП) и верхний уровень валентной зоны (ВЗ) относительно нулевого уровня – уровня электрона в вакууме. Запрещенная зона ЗП равна расстоянию между ЗП и ВЗ.

Таким образом, в случае СС ортохроматическими КР передача энергии от КР к галогениду серебра аналогична действию света на сам МК галогенида серебра.

Дальнейшие процессы формирования ЦСИ на СС AgHal происходят по тем же механизмам, что и в несенсибилизированных МК [3].

Как известно светочувствительность МК AgHal в первую очередь определяется эффективностью формирования ЦСИ, для чего необходимо наличие свободных электронов и ионов серебра, которые должны концентрироваться в определенных местах, образуя кластеры, состоящие из атомов серебра.

В качестве центров, на которых захватываются носители, могут быть дефекты решетки и локальные электронные состояния, появляющиеся при введении примесей в галогениды серебра [4].

Присутствие в кристаллической решетке *AgBr* или AgCl примеси приводит к тому, что на периодический потенциал решетки накладывается возмущение в области расположения примесного атома.

Уравнение Шредингера в приближении эффективной массы в этом случае можно записать в виде [5]:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m^*}\Delta + U(r)\right]\psi(r) = E \cdot \psi(r) \cdot$$
(1)

Собственные функции являются решениями задачи атома с одним электроном, который обладает потенциальной энергией вида:

$$U(\mathbf{r} = -\frac{e^2}{4\pi\varepsilon\varepsilon_0 r}\frac{(\mathbf{Z}-\gamma)}{n},$$
(2)

где ($\chi - \gamma$ представляет собой эффективный заряд ядра и, следовательно, (γ играет здесь роль коэффициента экранировки; n – эффективное главное квантовое число.

Для определения коэффициента экранировки необходимо разделить электроны на следующие группы [6]: для атома серебра (Z=47): $(1s)^2(2s2p)^8(3s3p)^8(3d)^{10}(4s4p)^8(4d)^{10}(5s)^1$; с учетом экранировки внутренних электронов для внешнего электрона атома серебра получаем:

$$(5s)^1 \rightarrow Z - \gamma = 47 - 18 \cdot 0.85 - 28 = 3.7$$

Для энергии внешнего электрона примеси атома серебра для потенциала ионизации в вакууме на основании (1) и (2) получим:

$$E = \frac{1}{2} \frac{m(\not Z - \gamma^{2} e^{4})}{\hbar^{2} \varepsilon_{0}^{2}} \frac{1}{n^{2}}.$$
(3)

При взаимодействии фотоэлектрона с атомами серебра, образующими дефекты Френкеля, действие самого микрокристалла галогенида серебра учитывается за счет его диэлектрической проницаемости, которая для бромида серебра равна 13. В этом случае энергия ионизации примесного атома серебра будет порядка $I = \frac{E_0}{\varepsilon^2} \approx 0,068$, что соответствует мелким примесным уровням в запрещенной

зоне AgHal [7, 8].

Фотоэлектроны, генерируемые под действием энергии возбуждения Кр, попав в зону проводимости, могут ионизовать мелкие примесные уровни и создавать в локальном объеме МК до 3–4 ионов серебра и электронов, которые могут быть захвачены сравнительно глубокими ловушками, создавая центры светочувствительности [9, 10].

На фотографии (*puc. 2*), полученной с помощью атомно-силового микроскопа, видно, как формируются центры чувствительности МК.



Рис. 2. Восстановление металлического серебра МК AgBr

Оценим энергию электрона при фотоэффекте, возникающем за счет резонансной передачи энергии Кр МК:

$$E_k = h\nu - I, \qquad (4)$$

где *hv* – энергия фотона, передаваемая от Кр к галогениду серебра.

При длине волны 565 нм (зеленые лучи) $hv = 2, 2 \cdot 3B$ энергия фотоэлектронов, генерируемых под действием света на границе области спектра *AgBr*, составляет примерно 1–2 эВ.

Процессы релаксации энергии фотоэлектрона происходят при взаимодействии с электронной и ионной подсистемой в AgHal [11, 12].

Эффективность процесса передачи энергии в малой энергетической области от I до I+dE можно оценить по формуле [13]:

$$d\sigma_i = \frac{\pi(z-\gamma)e^2}{4\pi\varepsilon\varepsilon_0 n^2 E} \frac{dE}{E^2}.$$
(5)

Теперь, чтобы получить полное сечение ионизации, следует лишь проинтегрировать (5) в пределах от минимально возможной до максимально возможной переданной энергии, т.е. от І до Е:

$$d\sigma_i = \frac{\pi(z-\gamma)e^2}{4\pi\varepsilon\varepsilon_0 n^2 E} \left(\frac{1}{I} - \frac{1}{E}\right). \tag{6}$$

Зависимость сечения ионизации мелких примесных уровней в галогенидах серебра от энергии падающего электрона, рассчитанная по формуле (6), представлена на *рис. 3*.



Рис. 3. Зависимость сечения ионизации атома серебра от энергии падающих электронов

График имеет максимум при энергии порядка 0,5 эВ. При дальнейшем увеличении энергии фотоэлектрона сечение ионизации уменьшается, что может быть объяснено тем, что начинают преобладать механизмы упругого рассеяния фотоэлектронов.

Заключение

Используя полученные результаты для сечения ионизации [14, 15], можно оценить длину пробега фотоэлектрона до полной диссипации его энергии:

$$\lambda = \frac{1}{N_i \sigma} . \tag{7}$$

Например, при концентрации примесей порядка $N_i = 10^{18} cm^{-3}$ длина пробега $\lambda \approx 10^4 A^\circ$. На этом пути электрон может ионизовать несколько примесных центров, и вдоль его трека образуются вторичные электроны, которые могут привести к формированию ЦСИ. Следовательно, можно говорить о возможной связи высокого квантового выхода образования атомарного вещества, входящего в ЦСИ, с некоторым цепным процессом.

Библиография

1. Шапиро Б.И. Теоретические начала фотографического процесса. М.: Едиториал УРССР, 2000.

2. Демидов К.Б., Титов А.В. Акимов И.А. // Журнал научной и прикладной фотографии и кинематографии. 1981. Т. 26, № 5. С. 375.

3. Ципинова А.Х., Азизов И.К., Карданова З.И. // Известия РАН. Серия физическая. 2012. Т. 76, № 13. С. 23.

4. Ципинова А.Х., Азизов И.К., Кумахов А.М., Белимготов Б.А. // Теплофизические свойства веществ (жидкие металлы и сплавы наносистемы): тр. межд. семинара. 2006. С. 153.

5. Павлов П.В., Хохлов А.Ф. Физика твердого тела. М.: Высшая школа, 1985.

6. Гомбаш П. Проблема многих частиц в квантовой механике. М.: Изд-во иностранной литературы, 1951.

7. Азизов И.К., Ципинова А.Х. // Химия твёрдого тела и современные микро- и нанотехнологии: мат-лы IV Междунар. науч. конференции. 2006. С. 16–17.

8. Ципинова А.Х., Зашакуев Б.А., Азизов И.К. // Микро- и нанотехнологии в электронике: мат-лы VI Междун. науч.-технич. конференции. 2014. С. 98.

9. Пачев О.М., Лиев А.Х., Ципинова А.Х. // Тезисы докладов Всерос. научной конференции. 1995. С. 32.

10. Liev A. Kh., Tsipinova A. Kh. // Sci Appl Phot. 1995. N 2. C. 210-214.

11. Ципинова А.Х., Азизов И.К., Карданова З.И. // Известия Кабардино-Балкарского университета. 2013. Т. З, № З. С. 13–15.

12. Ципинова А.Х., Азизов И.К. // Вестник КБГУ. Серия физ.-мат. наук. 2005. С. 14–16.

13. Ландау Л.Д., Лившиц Е.М. Механика. М., 1952.

14. Ципинова А.Х. // Тезисы докладов Всероссийской научной конференции. 1995. С. 130.

15. Ципинова А.Х. // Вестник КБГУ. Серия физ.-мат. наук. 2003. С. 36–37.

СМАЧИВАНИЕ ВОЛЬФРАМА, МОЛИБДЕНА И НИКЕЛЯ РАСПЛАВАМИ СИСТЕМЫ ИНДИЙ–ТЕЛЛУР И РАСЧЕТ ИХ МЕЖФАЗНЫХ ЭНЕРГИЙ

Дохов М.П.¹, *Шериева Э.Х.²

¹Кабардино-Балкарский государственный аграрный университет им. В.М. Кокова ²Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова

*teuva.ella@mail.ru

В статье на основе существующих в литературе экспериментальных данных краевых углов проведены вычисления межфазных энергий между твердыми вольфрамом, молибденом и никелем и жидкими сплавами системы In–Te в зависимости от температуры; показано, что межфазная энергия σ_{TH} в исследованных системах меньше, чем поверхностная энергия твердых металлов σ_{TH} , и линейно уменьшается с повышением температуры.

Ключевые слова: угол смачивания, поверхностная энергия, межфазная энергия, вольфрам, молибден, индий, теллур.

THE WETTING OF SOLIDS TUNGSTEN, MOLYBDENUM AND NICKEL BY MELTED OF SYSTEM INDIUM–TELLURIUM AND THE CALCULATION OF THEIR INTERFACIAL ENERGIES

Dokhov M.P.¹, Sherieva E.Kh.²

¹Kabardino-Balkarian State Agrarian University ²Kabardino-Balkarian State University

In the article, using the experimental data of boundary angles existing in the literature, calculations of the interfacial energies between solid tungsten, molybdenum and nickel, and liquid alloys of the In–Te system as a function of temperature were carried out. It is shown that the interfacial energy σ_{sL} in the studied systems is less than the surface energy of solid metals σ_{sV} and decreases linearly with increasing temperature.

Keywords: boundary angle, surface energy, interfacial energy, molybdenum, tungsten, nickel, indium, tellurium.

Введение

При изготовлении фотокатодов в современных электронных приборах часто используется теллур, так как его соединения с щелочными металлами обеспечивает большой квантовый выход с эмиссионного материала.

Одним из путей решения задачи по повышению квантового выхода является распыление основного легколетучего компонента из высокотемпературного соединения его с другим, менее летучим компонентом (в частности, для теллура была предложена система In–Te).

За последние 40-50 лет в литературе по межфазным явлениям накоплен большой массив экспериментальных данных, требующих теоретического обоснования и осмысления. К ним, в частности,

относится межфазная энергия твердого тела на границе с жидкостью (расплавом). Прямых экспериментальных методов измерения этой величины не существуют.

Единственным способом ее определения является расчет этой величины. Поэтому исследователи определяли не саму величину, а разность между поверхностной энергией твердого тела и межфазной энергией.

Целью настоящей работы является определение межфазной энергии по экспериментальным значениям краевого угла и поверхностной энергии твердого металла.

Теоретический анализ

В работе [1] были исследованы углы смачивания вольфрама, молибдена и никеля расплавами системы In–Te, содержавшими 90 и 95 ат. % теллура при различных температурах.

Соединение In–Те имеет температуру плавления 969 К, поэтому смачивание подложек ими изучено в температурном интервале 973–1173 К.

Как отмечают авторы, при температуре 973 К происходило резкое снижение краевого угла в течение 5 минут до 48° на вольфраме и 82° на молибдене.

При повышении температуры наблюдалось дальнейшее снижение краевого угла, и при 1173 К он составлял 38° и 52° на вольфраме и молибдене соответственно.

Никель полностью смачивается расплавом соединения In–Te при температуре его плавления, то есть $\Theta = 0^{\circ}$.

Для расчетов нами использованы поверхностные энергии твердых вольфрама, молибдена и никеля, измеренные высокоточным компенсационным методом «нулевой ползучести» [2] – при их температурах плавления:

 $\sigma_{\pi\pi}$ (W) = 2670 мДж/м²; $\sigma_{\pi\pi}$ (Ni) = 1920 мДж/м²:

$$\sigma_{TTT}$$
 (Mo) = 2620 мДж/м²

Заметим, что вычисленные авторами [1] значения величин σ_{TTT} находятся в хорошем согласии с приведенными выше экспериментальными данными σ_{TTT} этих тугоплавких металлов [3, 4].

Температурные коэффициенты поверхностных энергий твердых металлов $\Delta \sigma_{TT}$ / ΔT взяты из [5]:

$$\Delta \sigma_{TTT} / \Delta T(W) = 0.17 \text{ MJж} / (M^2 K);$$

 $\Delta \sigma_{TT} / \Delta T (Mo) = 0.18 \text{ мДж} / (\text{M}^2 K);$

$$\Delta \sigma_{\tau\tau\tau} / \Delta T(Ni) = 0,50 \text{ MJm}/(\text{M}^2 K).$$

Температуры плавления (T_{nn}) твердых вольфрама и молибдена равны 3668 и 2893 К соответственно [6]. Для твердого никеля $T_{nn} = 1728$ К [2].

Методика расчета межфазной энергии

В качестве примера проведем процедуру расчета $\sigma_{\pi\pi}$ вольфрама при температуре, при которой измерен краевой угол, образуемый расплавом In–Te на поверхности вольфрама. Затем покажем методику расчета межфазной энергии в указанной системе.

Сначала найдем поверхностную энергию вольфрама при температуре 973 К по формуле:

$$\sigma_{TTT} = \sigma_{TTT} (\Pi \Pi) + (T_{nn} - T_{u3M}) \times \Delta \sigma_{TTT} / \Delta T.$$
(1)

Подставив в (1) числовые значения, получим:

$$\sigma_{TTI} = 2670 + (3668 - 973) \times 0,17 = 3128 \text{ MJ}\text{m/m}^2.$$
⁽²⁾

(Здесь и в дальнейших расчетах результаты округлены до целых чисел).

Теперь вычислим межфазную энергию между расплавом In-Те и твердым вольфрамом при температуре 973 К.

На основании уравнения Юнга имеем:

$$\sigma_{TK} = \sigma_{TII} - \sigma_{PII} \cos \Theta \,. \tag{3}$$

где σ_{PII} – поверхностная энергия расплава In–Te на границе с насыщенным паром при данной температуре. Мы использовали также приведенные в [1] значения величин σ_{PII} .

Подставляя в (3) численные значения, получим:

$$\sigma_{III} = 3128 - 190\cos 48^\circ = 3128 - 190 \cdot 0,6691 = 3001 \text{ M}\text{J}\text{m}/\text{m}^2.$$
(4)

Работу адгезии W_A расплавов индий-теллур к твердым металлам можно вычислить, воспользовавшись уравнением Дюпре:

$$W_{A} = \sigma_{TTI} + \sigma_{PTI} - \sigma_{TK}, \qquad (5)$$

либо решая уравнения (3) и (5), в результате чего получается уравнение:

$$W_{A} = \sigma_{P\Pi} \left(1 + \cos \Theta \right). \tag{6}$$

Естественно предположить, что численные значения работы адгезии по формулам (5) и (6) будут одинаковыми.

Подставляя в (5) и (6) численные значения, убеждаемся, что работа адгезии, вычисленная по формулам (5) и (6), одинакова:

$$W_{A} = 3128 + 190 - 3001 = 317 \text{ M} \text{Д} \text{ж/m}^{2}, \tag{7}$$

$$W_{A} = 190(1 + \cos 48^{\circ}) = 190 + 190 \times 0,6691 = 317 \text{ M} \text{Д} \text{ж/M}^{2}.$$
(8)

По такой же схеме рассчитывались межфазные энергии для других систем. Результаты вычислений исследованных систем представлены в *табл. 1–3*.

Таблица 1

Межфазные энергии системы индий-теллур с вольфрамом в зависимости от температуры

№ п/п	Т, К	In–Te						
		W						
		$\sigma_{_{P\Pi}}$, мДж/м²	Ө, град	$\sigma_{_{T\Pi}}$, мДж/м²	$\sigma_{_{T\!K}}$, мДж/м²	₩ _{А,} мДж/м ²		
1	973	190	48	3128	3001	317		
2	1023	198	46	3120	2982	336		
3	1073	207	43	3111	2960	358		
4	1123	215	41	3103	2941	377		
5	1173	230	38	3094	2913	411		

Таблица 2

Межфазные энергии системы индий-теллур с молибденом в зависимости от температуры

№ ⊓/⊓	Т, К	In–Te							
		Мо							
		$\sigma_{_{P\Pi}}$, мДж/м²	Ө, град	$\sigma_{_{T\Pi}}$, мДж/м²	$\sigma_{_{T\!K}}$, мДж/м 2	₩ _{А,} мДж/м ²			
1	973	190	82	2966	2940	216			
2	1023	198	74	2957	2902	253			
3	1073	207	67	2948	2867	288			
4	1123	215	60	2939	2831	323			
5	1173	230	52	2930	2788	372			

Таблица З

Межфазные энергии системы индий-теллур с никелем в зависимости от температуры

N⁰ ⊓/⊓		In–Te							
	Т, К	Ni							
		$\sigma_{_{P\Pi}}$, мДж/м 2	Ө, град	$\sigma_{_{T\Pi}}$, мДж/м²	$\sigma_{_{T\!K\!K}}$, мДж/м²	₩ _{А,} мДж/м ²			
1	973	190	0	2298	2108	380			
2	1023	198	0	2272	2074	396			
3	1073	207	0	2248	2040	415			
4	1123	215	0	2222	2007	430			
5	1173	230	0	2198	1968	460			

Результаты и их обсуждения

Как отмечено выше, в *табл.* 1–3 представлены значения величин поверхностных энергий расплавов индий–теллур в зависимости от температуры, заимствованные авторами [1] из работы [7].

Из этих данных следует, что с повышением температуры $\sigma_{P\Pi}$ растет, что противоречило бы законам термодинамики, если бы речь шла об однокомпонентной системе. Почему так происходит, авторы не объясняют, но пишут о каком-то «аномальном» явлении. Однако можно предположить, что в бинарной системе In–Te при повышении температуры легколетучий теллур интенсивно испаряется, а индий частично выходит на поверхность расплава. Так как поверхностная энергия индия больше, чем у теллура, следовательно, $\sigma_{P\Pi}$, будет повышаться. Нам представляется, что это не «аномальное» изменение $\sigma_{P\Pi}$, как полагают авторы [1], а закономерное явление.

Заключение

1. Проведены вычисления межфазных энергий между тугоплавкими металлами и жидкой системой индий-теллур.

2. Вклад температурного фактора в межфазную энергию особенно велик в случае контакта высокотемпературного твердого металла с низкотемпературным жидким металлом или сплавом.

3. Во всех исследованных системах межфазная энергия оказалась меньше, чем поверхностная энергия твердой фазы. Последнее обстоятельство связано с тем, что все краевые углы являются острыми углами, а у никеля даже $\Theta = 0^{\circ}$. В таких системах межфазная энергия твердое тело–расплав σ_{TK} всегда должна быть меньше, чем поверхностная энергия твердого тела.

Библиография

1. Натапова Р.И, Казакевич З.А., Жемчужина Е.А., Тарасова А.Б. Смачивание тугоплавких металлов расплавами теллура, сурьмы и их сплавами // Физическая химия границ раздела контактирующих фаз. 1976. С. 112–117.

2. Дигилов Р.М., Задумкин С.Н., Кумыков В.К., Хоконов Х.Б. Измерение поверхностного натяжения тугоплавких металлов в твердом состоянии // Физика металлов и металловедение. 1976. Т. 41, № 5. С. 979–982.

3. Дохов М.П. Оценка межфазной энергии некоторых твердых переходных металлов на границе с расплавом меди // Физика поверхностных явлений, межфазных границ и фазовые переходы: тр. межд. симп. 2013. С. 75–77.

4. Dokhov M.P. The wettability of solid nickel by liquid khlorides of alkali salt systems in the atmosphere of argon, khlor and their interfacial energies // European academy natural of history. 2018. N 5. P. 59–62.

5. Хоконов Х.Б., Таова Т.М., Шебзухова И.Г., Кумыков В.К., Алчагиров Б.Б. Поверхностная энергия и натяжение металлов и двойных металлических сплавов в твердом состоянии // Физика поверхностных явлений, межфазных границ и фазовые переходы: тр. межд. симп. 2018. С. 5–20.

6. Энциклопедия неорганических материалов / под ред. И. М. Федорсенко. Киев: Гл. редакция Украинской советской энциклопедии. 1977. Т. 1, 2. 1656 с.

7. Wobst M. Oberflächenspannung und dichte Schmelzflüssiger Legierungen von binaren Tellur-und Selensystemen mit gleichzeitig vorliegenden Mischungslücken and Verbindungen // Scripta Metallurgica. 1970. N 4. Pp. 239–242.

ХИМИЯ

УДК 678.674(043)

КОНДЕНСАЦИОННЫЕ МОНОМЕРЫ ДЛЯ СИНТЕЗА ПРОСТЫХ И СЛОЖНЫХ ПОЛИЭФИРОВ

*Бажева Р.Ч.¹, Хараев А.М.¹, Инаркиева З.И.², Султыгова З.Х.², Барокова Е.Б.¹, Бесланеева З.Л.¹

¹Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова ²Ингушский государственный университет

^{*}r.bazheva@mail.ru

Представлен обзор по способам получения конденсационных мономеров на основе хлораля, способных вступать в реакции поликонденсации.

Ключевые слова: хлораль, дегидрохлорирование, окисление, дихлорэтиленовая группа, полиэфир.

CONDENSATION MONOMERS BASED ON CHLORAL

Bazheva R.Ch.¹, Kharaev A.M.¹, Inarkieva Z.I.², Sultygova Z.Kh.², Barokova E.B.¹, Beslaneeva Z.L.¹

> ¹Kabardino-Balkarian State University ²Ingush State University

A review of how to obtain chloral-based condensation monomers capable of entering into polycondensation reactions is presented.

Keywords: chloral, dehydrochlorination, oxidation, dichloroethylene group, polyether.

Количество новых полимеров в мире с каждым годом увеличивается. Успех химии полимеров во многом зависит от сырьевой базы, в частности от используемых мономеров. При синтезе поликонденсационных полимеров часто используют бисфенолы. Интерес к таким соединениям обусловлен тем, что многие бисфенолы легко образуются из недорогих исходных веществ. Такие соединения обладают высокой реакционной способностью, и на их основе простыми способами можно получить высокомолекулярные линейные и сшитые полимеры. Тем не менее ассортимент используемых в производстве мономеров, в частности простых и сложных полиэфиров, даже в развитых странах невелик.

Ранее в работе [1] был представлен обзор, посвященный основным способам получения конденсационных мономеров на основе хлораля с бензолом, толуолом, фенолом, анизолом и галогенбензолами. Настоящий обзор посвящен получению новых мономеров, пригодных для синтеза новых полиарилатов, поликарбонатов, полисульфонов, полиэфиркетонов и ряда других полиэфиров.

В ряду многочисленных реакций превращения 1,1,1-трихлорэтановых групп наиболее изученными являются реакции их дегидрохлорирования [2], протекающие по следующей схеме:



где Y = H, C1, CH₃, OCH₃, OH, NH₂.

Основными дегидрохлорирующими агентами являются спиртовая щелочь, жидкий аммиак, хлорид лития в N,N-диметилформамиде (ДМФА), CH₃OH или Me₂CO₃ (Me = K или Na) в ДМФА [2–5].

Среди возможных превращений 1,1-дихлорэтиленовых групп наиболее изученными и распространенными являются процессы их окисления в кетонные группировки, протекающие по схеме:



где Y = H, Cl, F, NO₂.

Наиболее распространенными окислителями являются системы CrO₃/уксусная кислота; HNO₃/ уксусная кислота и K₂Cr₂O₇/уксусная кислота.

Полученные таким образом диарилкетоны могут быть восстановлены до соответствующих бензгидролов и диарилметанов [6]:



В качестве восстановителей диарилкетонов в бензгидролы используются амальгама натрия и LiAlH₄; восстановление диарилкетонов в диарилметаны успешно осуществляется каталитическим гидрированием с использованием в качестве катализаторов Pd/C или никеля Peneя.

К производным дифенилметанового ряда приводят и такие превращения 1,1,1-трихлорэтановой группы, как ее гидролиз, протекающий с образованием 1,1-диарилуксусных кислот, и последующее декарбоксилирование; эта же последовательность реакций может быть реализована на соединениях 1,1- дихлор-2,2-диарилэтиленового ряда [7].

Интересным направлением в превращении 1,1,1-трихлорэтановых групп можно считать процесссы их восстановления [34]. В частности, восстановление 1,1,1-трихлор-2,2-диарилэтанов до 1,1-дихлор-2,2-диарилэтанов было осуществлено в среде циклогексанола при 110–150 °C в присутствии в качестве катализаторов хлорида железа или пентакарбонила железа по следующей схеме:



где $Y = H, Cl, OCH_3$.

Дегидрохлорированием 1,1-дихлорэтанов под действием амида натрия в жидком аммиаке можно синтезировать 1,2-диарилацетилены, окислением которых на следующей стадии получаются бензилы [8]:



На первой стадии происходит также перегруппировка, приводящая к изменению углеродного скелета, причем механизм изомеризации на сегодняшний день не совсем понятен. Аналогичную изомеризацию включают и ряд превращений 1,1,1,2-тетрахлор-2,2-диарилэтанов, полученных хлорированием 1,1,1-трихлор-2,2-диарилэтановых соединений [9–12]:



В ряду реакций замещения атомов водорода в ароматических ядрах диарилтрихлорэтанов и их производных по центральным группам наибольшее распространение получили процессы галогенирования и нитрования [13–16].

Так, бисфенолы, содержащие большое количество атомов хлора, были получены галогенированием 1,1,1-трихлор-2,2-ди(4-оксифенил)этана с последующим дегидрохлорированием [17] или обратной последовательностью этих превращений, т.е. дегидрохлорированием и галогенированием:



где Y = OH, OCH_3 ; Hal = Cl, Br.

Нитрование диарилтрихлорэтанов и их производных по центральным группировкам было осуществлено на следующих соединениях: 1,1,1-трихлор-2,2-дифенилэтане; 1,1-дихлор-2,2-ди(4-хлорфенил) этане; 4,4'-дихлорбензофеноне; ДДТ [18, 19], где Х – дихлорэтиленовая или кето-группа:



Последние процессы, в зависимости от условий их осуществления, приводят к 1,1,1-трихлор-2,2-ди(3-нитро-4-хлорфенил)этану или 1,1,1-трихлор-2,2-ди(3,5-динитро-4-хлорфенил)этану:



При взаимодействии с едкими щелочами в спиртовых растворах эти соединения превращаются в соответствующие дихлорэтиленовые продукты, которые далее окисляются до производных бензофенона.

Реакции функциональных групп, введенных на разных стадиях процессов в ароматические ядра диарилтрихлорэтанов и их производных по центральным группировкам, получили значительное развитие. В частности, диарилтрихлорэтаны, содержащие в ароматических ядрах алкильные заместители, были подвергнуты окислению, в результате которого были получены соответствующие ди- и тетракарбоновые кислоты.

Так, в результате окисления 1,1,1-трихлор-2,2-ди(*n*-толил)этана был получен 1,1 дихлор-2,2-ди(4-карбоксифенил)этан, который был далее подвергнут превращению по центральным группировкам с образованием 1,1-дихлор-2,2-ди(4-карбоксифенил)этилена и 4,4'-бензофенондикарбоновой кислоты. Эти же дикарбоновые кислоты получены окислением 1,1-дихлор-2,2-ди(*n*-толил)этилена [20, 21].

Синтезированные дикарбоновые кислоты можно перевести в соответствующие дихлорангидриды по следующим схемам:





Превращения 1,1,1-трихлор-2,2-ди(4-метоксифенил)этана и его производных по центральной группировке связаны с переводом метоксильных групп в гидроксильные под действием солянокислого пиридина:





В условиях протекания реакции (T=210 °C) происходит параллельный процесс дегидрохлорирования 1,1,1-трихлорэтановых групп в 1,1-дихлорэтиленовые.

Аналогичные реакции были использованы и для превращения 1,1,1-трихлор-2,2-ди(3-галоген-4-метоксифенил)этана в 1,1-дихлор-2,2-ди(3- галоген-4-оксифенил)этилен:



Предпочтительные превращения гидроксильных групп бисфенолов связаны в первую очередь с их переводом в бисфеноляты, энергично взаимодействующие с активированными ароматическими галоген- и нитро-соединениями. Так, при взаимодействии бисфенолятов с N-замещенными 4-нитрофталимидами были получены диимиды, содержащие простые эфирные связи; гидролиз этих диимидов привел к получению бисфталевых ангидридов [23–25]. Взаимодействием бисфенолятов, содержащих метиленовые и карбонильные центральные группировки с 4-бромфталевым ангидридом, были получены биснафталевые ангидриды, содержащие простые эфирные связи.

Таким образом, учитывая наличие большого количества и других ароматических углеводородов – производных бензола, способных к конденсации с хлоралем, можно предположить, что это направление будет развиваться и далее и приведет к созданию новых интересных конденсационных мономеров, представляющих интерес для получения различных полимеров.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-29-18063.

Библиография

1. Муганлинский Ф.Ф., Трегер Ю.А., Люшин М.М. Химия и технология галогенорганических соединений. М.: Химия. 1991. 163 с.

2. Инаркиева З.И., Султыгова З.Х., Саламов А.Х., Парчиева М.М., Ялхороева М.А., Бажева Р.Ч., Хараев А.М. Конденсационные мономеры на основе хлораля // Известия Кабардино-Балкарского государственного университета. 2018. Т. VIII, № 1. С. 39–42.

3. Луйксаар С.И. Реакции трихлорметиларенов с N-нуклеофилами: Гетероциклизация и восстановительная конденсация – конкурирующие реакции трихлорметиларенов с производными гидразина в присутствии пиридинов: дисс. ... канд. хим. наук. М., 1999. 105 с.

4. Розенберг В.Р., Моцарев Г.В., Мурашова О.П. Малотоннажные продукты хлорорганического синтеза // Поликонденсационные процессы: сборник статей Всесоюзной научно-практической конференции. 1989. С. 39–42.

5. Беленький Л.И., Луйксаар С.И., Чувылкин Н.Д., Краюшкин М.М. Альтернативный канал восстановительной конденсации трихлорметиларенов с гидразинами // Известия АН. Серия химическая. 2000. № 5. С. 888–895.

6. Кештов М.Л. Ароматические конденсационные мономеры и полимеры на основе производных хлораля: дисс. ... д-ра хим. наук. М., 2002. 361 с. 7. Шейн С.М. Реакции нуклеофильного замещения в ряду ароматических соединений // Журнал Всесоюзного химического общества им. Д.И. Менделеева. 1976. Т. 21, № 3. С. 256–266.

8. Промышленные хлорорганические продукты: справочник / под ред. Л.А. Ошина. М.: Химия, 1978. С. 91–93.

9. Trotter W.J. Removing the interference of DDT and its analogs in the analysis for residues of poly chlorinated biphenyls // J. Assoc. Offic. Anal. Chem. 1975. Vol. 58, № 3. P. 461–465.

10. Казин В.Н., Сибриков С.Г., Кужин М.Б. Кинетика реакции дегидрохлорирования 1,1,1- трихлор-2,2-дифенилэтана с нитритом натрия в апротонных диполярных растворителях // Башкирский химический журнал. 2013. Т. 20, № 1. С. 58–60.

11. Успенская И.Н., Короткий Н.Д., Моцарев Г.В. Синтез 2,4-дихлор-бензотрихлорида и хлорангидрида 2,4-дихлорбензойной кислоты. // Химическая промышленность. 1980. № 9. С. 522–523.

12. Кумыков Р.М., Мирзова Ф.Б., Русанов А.Л. Полинафтоиленбензимидазолы на основе ароматических тетраминов – производных хлораля и ДДТ // Современные наукоемкие технологии. 2005. № 3. С. 35–36.

13. Terrier F. Nucleophilic aromatic displacement: the influence of the nitro group. New York: VSH Publishers, 1991. 460 p.

14. Rusanov A.L., Bulycheva E.G., Kazakova G.V., Kopeikin V.V., Kazin V.V., Sibrikov S.G., Keshtov M.L., Mikitaev A.K. Synthesis of polyimides based on 3,3'-diamino-4,4'-bis(dimethylamino)benzophenone // Polymer Science. Series B. 1997. T. 39. № 1-2. C. 38–40.

15. Русанов А.Л., Комарова Л.Г., Лихачев Д.Ю., Шевелев С.А., Тартаковский В.А. Конденсационные мономеры и полимеры на основе 2,4,6-тринитротолуола // Успехи химии. 2003. Т. 72, № 10. С. 1011–1024.

16. Казин В.Н., Сибриков С.Г., Кужин М.Б. Кинетика реакции дегидрохлорирования 1,1,1-трихлор-2,2-дифенилэтана с нитритом натрия в апротонных диполярных растворителях // Башкирский химический журнал. 2013. Т. 20, № 1. С. 58–60.

17. Сибриков С.Г., Казин В.Н., Копейкин В.В. Строение, анализ и применение производных ДДТ (Обзор). Ярославль, Яросл. ун-т, 1986. 23 с. Деп. в ОНИИТЭХИМ. г. Черкассы 23.09.1986. № 1135-хп.

18. Сибриков С.Г., Казин В.Н., Копейкин В.В. Дегидрохлорирование ДДТ и его замещенных в условиях межфазного катализа // Аналитический контроль в производстве мономеров. 1989. С. 15–18.

19. Сибриков С.Г., Казин В.Н., Копейкин В.В. Реакция дегидрохлорирования замещенных 1,1,1-трихлор-2,2-диарилэтанов. Механизмы и реагенты // Известия вузов. Серия: Химия и химическая технология. 1994. Т. 37, № 10-12. С. 3–15.

20. Миронов Г.С., Устинов В.А., Фарберов М.И. Синтез аминокарбоновых кислот ряда дифенилоксида // Журнал органической химии. 1973. Т. 9, вып. 1. С. 128–132.

21. Кумыков Р.М., Вологиров А.К. Новые ароматические динитропроизводные хлораля как мономеры для синтеза полиэфиров и полигетероариленов // Известия вузов. Серия: Химия и химическая технология. 2018. Т. 61, вып. 2. С. 4–14.

22. Абрамов И.Г., Плахтинский В.В. Ароматическое нуклеофильное замещение в межфазных системах// Известия вузов. Серия: Химия и химическая технология. 2002. Т. 45, № 1. С. 3–12.

23. Патент 4097538 США, МКИ С 07С 37/00. Dehydrochlorination of dihydroxydiphenyltrichloroethane / Factor A., Mac Zaury M., Webb J.J.-Заявл. 23.02.1977; Опубл. 27.06. 1978.

24. Takekoshi T. Synthesis of High Performance Aromatic Polymers via Nucleophilic Nitro Displacement Reaction // Polym. J. 1987. V. 19. P. 191–202. doi:10.1295/polymj.19.191.

25. Моцарев Г.В., Успенская И.Н. Хлорпроизводные алкилароматических углеводородов: получение и переработка. М.: Химия. 1983. С. 90–100.

МОДИФИКАЦИЯ ПРОМЫШЛЕННОГО ПОЛИЭФИРСУЛЬФОНА УНИВЕРСАЛЬНЫМ МОДИФИКАТОРОМ, СОДЕРЖАЩИМ ОКСИМАТНЫЕ ГРУППЫ

Мусаев Ю.И., *Мусаева Э.Б., Иванов А.А., Арчакова Т.И., Байказиев А.Э.

Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова

*musaeva.45@mail.ru

Синтезированы новые блоксополиэфироксиматы, доказано их строение; установлено, что добавка 5 % блоксополиэфироксимата к промышленному простому ароматическому полиэфирсульфону марки Radel R приводит к улучшению его термостойкости и физико-механических свойств.

Ключевые слова: полиэфирсульфон, полифениленоксимат, содержащий простые эфирные связи, кето-, сульфоновые мостиковые группы, термостабилизация, физико-механические свойства.

MODIFICATION OF INDUSTRIAL POLYSULFONE WITH A UNIVERSAL MODIFIER, CONTAINING OXIME GROUPS

Musaev Yu.I., Musaeva E.B., Ivanov A.A., Archakova T.I., Baikaziev A.E.

Kabardino-Balkarian State University

New blockspolyesteroxymates were synthesized and their structure was proved. Found that the addition of 5 % if blockcopolymers to industrial simple aromatic polyethersulfone Radel R brand improves its heat resistance and physicomechanical properties.

Keywords: polyestersulfone, polyphenylene oxime, contaiing ester, keto-, sulfone bridge groups, thermostabilization, physico-mechanical properties.

Ранее с использованием разработанной в научно-исследовательской лаборатории «Мономерынанокомпозиты» при НОЦ «Полимеры и композиты» КБГУ методики получения полимеров, содержащих в основной полимерной цепи оксиматные группировки, были синтезированы полифениленэфирформальоксиматы [1], полиарилатоксиматы, полифениленэфирпирролоксиматы. Было установлено, что эти полимеры являются хорошими модифицирующими добавками к получаемым в промышленных масштабах полиалкилентерефталатам (полиэтилентерефталату и полибутилентерефталату) [2–4].

Представлялось интересным выяснить, возможно ли использовать новые синтезированные универсальные модификаторы (УМ), содержащие оксиматные и другие группировки, в качестве модифицирующей добавки к простым ароматическим полиэфирам, выпускаемым в промышленных масштабах, для улучшения их эксплуатационных свойств. Ароматические простые полиэфиры обладают высокой тепло- и термостойкостью, механическими, оптическими и диэлектрическими свойствами.

С учетом вышеперечисленных комплексов свойств эти полимеры продолжают находиться в центре внимания синтетической полимерной химии и химии композиционных материалов. Дизайн УМ строился таким образом, чтобы в их структуре между фенильными ядрами имелись группировки, которые содержатся в промышленных полимерах; ожидалось, что это факт должен способствовать их хорошему совмещению. С этой целью были синтезированы блоксополифениленэфирсульфоноксимат (БСПФЭСО) и блоксополифениленэфирсульфон-кетоноксимат (БСПФЭКСО), содержащие блоки

фениленэфирсульфоноксиматные, фениленэфиркетоноксиматные, фениленэфирсульфоновые.

Блоксополимеры были получены реакцией нуклеофильного замещения в среде апротонного диполярного растворителя диметилсульфоксида (ДМСО) при взаимодействии блоков с концевыми оксиматными группами и блоков с концевыми фтор-группами, взятыми в эквимольном соотношении.

Для подтверждения структуры синтезированных блоксополимеров были проведены ИК-спектроскопические исследования и элементный анализ. В ИК-спектре синтезированного БСПФЭСО в областях 1584, 1484 и 1292 см⁻¹ присутствуют полосы поглощения скелетных колебаний ароматических углерод-углеродных связей; характерные полосы поглощения в области 1235 см⁻¹ свидетельствуют о наличии простой эфирной связи (Ph–O–Ph); кетоксиматная группировка (>C=N–O–) проявляется в области 1410 см⁻¹; полосы поглощения в областях 1105 и 1156 см⁻¹ свидетельствуют о наличии –SO₂-группы. Для БСПФЭКСО (*puc. 1*) появляется полоса поглощения в области 1653 см⁻¹, характерная для кето-группы в ароматических соединениях.



БСПФЭКСО и БСПФЭСО хорошо растворяются в хлористом метилене, хлороформе, 1.2-дихлорэтане, ДМСО, N,N-диметилформамиде, N,N- диметилацетамиде, N-метилпирролидоне, образуют пленки из раствора в хлороформе.

В табл. 1 представлены данные элементного анализа.

Таблица 1

Сокращенное название	Эле			
и элементарное звено	C,%	H,%	N,%	S,%
БСПФЭСО С ₂₈₈ H ₂₁₂ N ₁₂ S ₁₆ O ₆₀	<u>65,03</u>	<u>4,12</u>	<u>3,02</u>	<u>9, 73</u>
	65,11	3,99	3,16	9,65
БСПФЭКСО С ₂₉₃ H ₂₁₂ N ₁₂ S ₁₁ O ₅₅	<u>68,72</u>	<u>4,21</u>	<u>3,33</u>	<u>6,76</u>
	68,56	4,13	3,28	6,86

Элементный анализ БСПФЭСО и БСПФЭКСО

* В числителе – найдено, в знаменателе – вычислено

Для композиций полиэфирсульфона Radel R, содержащих 5 % БСПФЭСО и БСПФЭКСО, были исследованы основные физико-механические свойства, такие как термическая усадка, предел текучести при растяжении, модуль упругости при растяжении и изгибе, прочность при растяжении, изгибе и разрыве, относительные деформация и удлинение (см. табл. 2). Испытания проводились по ГОСТу 4648-71, ГОСТу 4648-2014, ГОСТу 9550-81 и ГОСТу 11262-80. Было установлено, что при сохранении всех физико-механических свойств, присущих этой марке полимера, при добавлении 5 % каждого модификатора увеличиваются прочностные показатели композита, что свидетельствует о положительном влиянии модификаторов.

Таблица 2

Параметр	Radel R	Radel R + 5 % БСПФЭСО	Radel R + 5 % БСПФЭСКО
Модуль упругости при изгибе, МПа	2559	2441	2564
Термическая усадка, %	0.7	0.8	0.8
Прочность при изгибе МПа	74	73.3	79.3
Относительная деформация при изгибе (при величине прогиба 1,5h), %	3.5	3.5	3.5
Модуль упругости при растяжении 1 мм в минуту, МПа	1954	2055	2107
Модуль упругости при растяжении 10 мм в минуту, МПа	2079	2150	2208
Прочность при растяжении, МПа	71.3	74.6	78.6
Прочность при разрыве, МПа	59	60	62
Предел текучести при растяжении, МПа	71.2	74.6	78.5
Относительное удлинение, %	11.0	28.4	12.9

Исследование физико-механических свойств



Рис. 2. Результаты ТГА для полиэфирсульфона Radel R (1) и его композиций с 5 % БСПФЭСО (2) и БСПФЭКСО (3)

Библиография

1. Патент РФ № 2223977. Полиформали и полиэфирформали и способ их получения / Ю.И. Мусаев, Э.Б. Мусаева, А.К. Микитаев, О.С. Хамукова. 2004. Бюл. № 5.

2. Патент РФ № 2261878. Полимерная композиция / Ю.И. Мусаев, Э.Б. Мусаева, Н.И. Машуков, М.А. Микитаев, В.А. Квашин. – 2005. – Бюл. №10.

3. Патент РФ № 2292366. Полимерная композиция, применяемая в качестве конструкционного материала / Ю.И. Мусаев, Э.Б. Мусаева, М.А. Микитаев, В.А. Квашин. 2007. Бюл. № 3.

4. Musaev Yu.I., Musaeva E.B., Balaeva M.O., Mashukov N.I., Malamatov A.Kh., Malkanduev Yu.A. Modification of polybutyleneterephthalate and polycarbonate blockcopolymers containing pyrrole rings // Fibre Chemistry. 2018. V. 2, N 6. P. 428–430.

СИНТЕЗ РЕАКЦИЕЙ ГЕТЕРОЦИКЛИЗАЦИИ АРОМАТИЧЕСКОГО ДИКЕТОКСИМА, СОДЕРЖАЩЕГО ДВА ПИРРОЛЬНЫХ ЦИКЛА

Мусаев Ю.И., *Мусаева Э.Б., Арчакова Т.И., Иванов А.А., Санакоева М.О.

Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова

*musaeva.45@mail.ru

Найдены оптимальные условия гетероциклизации при синтезе дикетоксима с двумя пиррольными циклами; его состав и строение подтверждены элементным анализом и данными ИК-спектроскопии.

Ключевые слова: реакция гетероциклизации, 1,4-диэтинилбензол, дикетоксим 4,4'-диацетилдифенилоксида.

THE SYNTHESIS BY REACTION HETEROCYCLIZATION OF AROMATIC DIKETOXIME COMPRISING TWO PYRROLE CYCLE

Musaev Yu.I., Musaeva E.B., Archakova T.I., Ivanov A.A., Sanakoeva M.O.

Kabardino-Balkarian State University

Optimal heterocyclization conditions were found in the synthesis of diketoksime with two pyrrole cycles, its composition and structure were confirmed by elemental analysis and IR spectroscopy data.

Keywords: reaction of heterociclization, 1,4-diethynylbenzene, diketoxime of 4,4'-diacetyldiphenyloxide.

Реакцией гетероциклизации был синтезирован дикетоксимный мономер, содержащий два пиррольных цикла. Данный мономер за счет наличия двух реакционноспособных концевых кетоксиматных групп относительно легко может вступать в реакции полигетероциклизации [1, 2] и поликонденсации [3, 4] с целью получения полимеров с высокой термостойкостью и электропроводностью.

Реакции проводились при взаимодействии 1,4-диэтинилбензола и дикетоксима 4,4'-диацетилдифенилоксида (мольное соотношение 1:2), концентрация по дикетоксиму 0,4 моль/л.





Синтезы проводились в апротонном диполярном растворителе – диметилсульфоксиде (ДМСО), поскольку именно он используется в реакции гетероциклизации Б.А. Трофимова для получения пиррольных циклов различного строения. ДМСО также часто используется при синтезе простых ароматических полиэфиров в реакциях, протекающих по механизму нуклеофильного замещения. Все это позволяет при получении вышеуказанных мономеров, содержащих пиррольные циклы, и полимеров на их основе проводить непрерывно несколько стадий процесса без выделения промежуточных продуктов реакции, «in one pot». Кроме того, по сравнению с другими апротонными диполярными растворителями ДМСО дешев; также за счет его хорошей растворимости в воде облегчается высаждение и очистка целевых продуктов реакции.

На начальном этапе перед проведением основной реакции образования целевого продукта из дикетоксима 4,4'-ДАДФО и порошкообразного КОН (мольное соотношение 1:2,1) или прокаленного К₂CO₃ (мольное соотношение 1:1,1) в безводном диметилсульфоксиде готовился раствор диоксиматного дианиона, являющегося супернуклеофилом. После азеотропной отгонки воды вносили 1,4-диэтинилбензол, и реакцию продолжали еще 3 часа при температуре 110 °C. При увеличении концентрации раствора дикетоксиматного дианиона 4,4'-ДАцДФО более чем 0,4 моль/л в диметилсульфоксиде в реакционной системе наблюдается образование гетерогенной фазы, что негативно влияет на выход целевого продукта гетероциклизации [2, 5].

Таблица 1

T = 110) °C; (K⁺)	С* = 0,4 моль/л			
С*, моль/л	С*, моль/л Выход, %		Выход, %		
0,3	0,3 80		78		
0,4	92	100	84		
0,5	82	110	92		
0,7	76	120	73		

Оптимальные условия синтеза дипирролсодержащего мономера

С* - концентрация ДКО 4,4 -ДАцДФО в ДМСО

Было доказано, что при использовании в качестве щелочного агента гидроокиси лития, натрия, калия наилучшие результаты были получены с гидроокисью калия, что соотносится с в данными из литературных источников [2,5].

Состав и строение полученного мономера подтверждены данными элементного анализа и значениями основных ИК- и ЯМР-¹Н-пиков. По данным элементного анализа найдено,%: C= 76,84; H= 5,15; N = 8, 65. Вычислено для $C_{42}H_{34}N_4O_4$,%: C= 76,60; H= 5,17; N = 8,51.

В ИК-спектре мономера (*puc. 1a*) обнаружены полосы поглощения, характерные для пиррольных циклов. Так, полосы поглощения в областях 715, 1310, 1502, 1595 см⁻¹, характерные для пиррольного и фенильного фрагментов, а также широкая полоса поглощения в области 3400 см⁻¹, соответствующая колебанию NH-группы, указывают на образование соединения, содержащего пиррольный цикл. Был проведен термический анализ (ТГА, ДСК) мономера с целью оценки его термических характеристик. Полученные данные показали, что синтезированный мономер обладает относительно высокой температурой плавления 241 °C. По данным ТГА наблюдается потеря массы 20 % при температуре 250 °C, 50 % – при 540 °C. Следует отметить, что существует некоторая генетическая связь между процессами, протекающими при проведении реакций конденсации, которые можно рассматривать непосредственно как реакции модельного типа для (со)полипроцессов и модельной структуры исходных мономеров, которые выступают в роли модельного соединения для элементарного звена более сложных по структуре соединений.



Рис. 1: а – ИК-спектр, 1б – кривая ТГА дикетоксимного мономера

Таким образом, найдены оптимальные условия получения нового мономера: температурный режим – 110 °C; концентрация исходного дикетоксима 4,4 - диацетилдифенилоксида в диметилсульфоксиде – 0,4 моль/л; время проведения основной реакции – 3 часа; использование гидроокиси щелочного металла (КОН) по отношению к гидроксильным группам дикетоксима – в эквимольном количестве.

Библиография

1. Патент РФ 2265622. Полимеры, содержащие в основной цепи пиррольные циклы, и способ их получения / Ю.И. Мусаев, Э.Б. Мусаева, А.К. Микитаев, О.С. Хамукова.

2. Мусаев Ю.И. Особенности синтеза и механизмы реакций получения полиарилатов, простых ароматических полиэфиров и полипирролов в неводных средах: дис. ... д-ра хим. наук. Нальчик, 2004. 343 с.

3. Патент на изобретение № 2466153 (РФ). Полифениленэфиркетоноксимат и способ его получения / Ю.И. Мусаев, Э.Б. Мусаева, Ф.А. Гашаева.

4. Патент на изобретение № 2567386 (РФ). Полифениленэфиркетонформальоксимат и способ его получения / Ю.И. Мусаев, Э.Б. Мусаева, М.О. Балаева, К.Р. Кожемова.

5. Трофимов Б.А. N-винилпирролы. М.: Наука, 1984. 124 с.

ПЛАСТИЧНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ПММА, ПРЕДНАЗНАЧЕННЫЕ ДЛЯ ИЗГОТОВЛЕНИЯ БАЗИСОВ ЗУБНЫХ ПРОТЕЗОВ

Пшеноков А.Н., Борукаев Э.Т., Шаов А.Х., *Борукаев Т.А.

Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова

*boruk-chemical@mail.ru

Разработаны перспективные отверждающиеся пластичные материалы на основе метелметакрилата и вторичного полиметилметакрилата, содержащие в качестве отвердителя пероксид бензоила, которые могут быть использованы в качестве базисов съемных зубных протезов; проведено исследование процесса химического отверждения полученных составов.

Ключевые слова: метилметакрилат, вторичный полимерилметакрилат, композит, отверждение, прочность.

PLASTIC MATERIALS BASED ON PMMA INTENDED FOR MANUFACTURE BASES OF DENTISTS

Pshenokov A.N., Borukaev E.T., Shaov A.Kh., *Borukaev T.A.

Kabardino-Balkarian State University

Promising curable plastic materials based on broom and secondary polymethyl methacrylate containing benzoyl peroxide as a hardener, which can be used as bases for removable dentures, have been developed; a study of the chemical curing process of the resulting compositions.

Keywords: methylmethacrylate, secondary polymethylmethacrylate, composite, curing, strength.

Введение. Жизнь современного цивилизованного общества невозможно представить без широкого использования полимерных материалов во всех областях деятельности человека. Объем и темпы роста производства полимеров и композиционных материалов на их основе достигли очень высокого уровня [1, 2]. В частности, к началу 21 столетия производство синтетических пластмасс в мире достигло более 130 млн тонн в год.

Широкое применение в различных отраслях промышленности находят полимеры на основе акриловой кислоты [3]. В частности, полиметилметакрилат (ПММА), который больше известен как «оргстекло», широко применяется в медицине, быту, технике и т.д. При этом оргстекло может быть полностью использовано повторно. На его основе могут быть разработаны перспективные полимерные композиционные материалы. Например, ввиду их пластичности такие материалы используются в ортопедической стоматологии при изготовлении бюгельных каркасов и аттачменов к ним в процессе протезирования.

Зубные протезы из акриловых порошковых пластмасс с добавлением мономера изготавливают более 70 лет. Моделирование в ортопедической стоматологии является одним из тех процессов, который по затрате производственного времени зубным техником и врачом занимает одно из ведущих мест [4]. Следует отметить, что изготовление зубного протеза – многоэтапный процесс, при котором практически невозможно пользоваться стандартными формами. Работа врача и зубного техника строится на основе учета индивидуальных особенностей пациента, в частности морфологической и функциональной характеристики его зубочелюстной системы [5].

После первичного обследования пациента и составления плана врач-ортопед выполняет конструкторскую работу, в ходе которой определяет вид аппарата или протеза, его конструктивные особенности применительно к данному пациенту. Данный ответственный этап работы иногда удается провести в полости рта. При конструировании сложных аппаратов и протезов большую часть работы осуществляют на моделях [6].

Прообраз будущего протеза создается из временных материалов, называемых моделировочными. В работе зубного техника моделирование занимает видное место при изготовлении различных зубных протезов. Конструкция проходит проверку. Затем производится замена временного моделировочного материала постоянным, или основным (металлы, пластмассы и т.д.). Наиболее частым способом такой замены является литье по выплавляемым моделям или формовка.

Применяемые в ортопедической стоматологии моделировочные материалы имеют ряд специфических свойств, позволяющих создавать из них различные по конфигурации и размерам конструкции. Эти материалы должны удовлетворять определенным требованиям [7]: 1) быть безвредными при использовании в полости рта и при работе с ними в зуботехнической лаборатории; 2) в определенном температурном интервале, зависящем от конкретных производственных условий, иметь хорошие пластические свойства; 3) обладать способностью наслаиваться на модель; 4) обретать достаточную упругость и твердость по завершении процесса моделирования; 5) иметь малую усадку; 6) не деформироваться; 7) не оставлять остатка в форме после выжигания или выплавления массы; 8) иметь индифферентную окраску, отличную от окраски поверхности, на которую материал накладывается.

Большая часть моделировочных материалов, применяемых при изготовлении зубных протезов, представляет собой смеси или композиции различных восков [8]. Состав и свойства восковых композиций определяются соответствующим подбором компонентов, входящих в них, и зависят от производственного назначения. В последние годы в качестве моделировочных материалов предложены некоторые полимеры в виде стандартных заготовок, упрощающих и ускоряющих моделирование.

К восковым композициям, применяемым для моделирования конструкций, изготавливаемых из металлов методом точного литья, предъявляется особое требование: при выжигании воска не должно быть сухого остатка.

Все более ужесточающиеся требования к материалам, а также производственная необходимость иметь моделировочные материалы со стабильными свойствами, которых нет у природных восков, приводят к созданию воскоподобных синтетических материалов, используемых для моделирования бюгельных протезов.

Ясно, что воски как слишком пластичные материалы не совсем точно могут передавать формы при моделировании.

В связи с этим в рамках настоящей темы отработан способ изготовления бюгельных каркасов на основе полимерной композиции, отверждающейся при комнатной температуре. Сама полимерная композиция готовится на основе метилметакрилата, получаемого при утилизации отходов ПММА (оргстекла).

Экспериментальная часть. В настоящей работе вторичный ПММА-материал служил основой для получения полимерной композиции, отверждающейся при комнатной температуре, которую в дальнейшем можно использовать для изготовления бюгельных каркасов в практике ортопедической стоматологии. Всесторонне исследован процесс химического отверждения, проходящий при комнатной температуре (19–22 °C), полимерных композиций на основе метилметакрилата (MMA) и вторичного ПММА (вторичный ПММА играет роль наполнителя). При этом в качестве отвердителя полимерных композитов использовали пероксид бензоила (ПБ), а ускорителем – диметиланилин (ДМА). Полимерные композиты, в свою очередь, отличались соотношением ПБ и ДМА.

В работе были приготовлены различные составы на основе MMA, полученного деполимеризацией оргстекла, и ПММА (η_{пр.} 2,6 дл/г; растворитель – смесь равных объемов четыреххлористого углерода и метиленхлорида; концентрация раствора полимера 0,5 г/дл; температура 25 °C) с целью отработки режимов холодного (при 20 °C) отверждения для получения композиционных материалов, пригодных для применения в практике ортопедической стоматологии.

Композиции готовились механическим смешением рассчитанных количеств исходных компонентов, которые впоследствии отверждались в специальной форме из фторопласта с размерами $11 \times 7 \times 6$ см. С момента приготовления композиции фиксировали время и наблюдали моменты начала гелеобразования (t_{ren}), стеклования (t_{cT}) и полного затвердевания (t_{orb}). Затем полученные бруски прямоугольной формы испытывали на ударную прочность по методике Шарпи (ГОСТ 4746-10). Для этих испытаний использовали маятниковый копр ИТ-1/4 со шкалой энергии 4,0 Дж.

Результаты и обсуждение. В рамках настоящей работы были приготовлены 35 составов на основе ММА из утилизированного оргстекла и ПММА и исследовано влияние режима холодного отверждения для получения композиционных материалов, пригодных для изготовления базисов зубных протезов. Результаты исследований полимерных композитов приведены в таблице.

Таблица

	Основные компоненты композитов и показатели								
Сост.	ПММА,	MMA,	Стирол,	m(ПММА/	ДМА,	ΠБ,	n(ДMA)/	t _{ст} ,	t _{отв} ,
	Г	г/моль	г/моль	m(MMA)	г/моль	г/моль	n(ПБ)	мин	мин
			(10 ⁻³)		(10 ⁻³)	(10 ⁻³)			
1	10	10/0,1	-	1	150/1,2	150/0,6	2,000	50	73
2	10	10/0,1	-	1	150/1,2	200/0,8	1,500	47	67
3	10	10/0,1	-	1	200/1,7	200/0,8	2,125	57	64
4	10	10/0,1	-	1	250/2	200/0,8	2,500	64	73
5	10	10/0,1	-	1	250/2	250/1	2,000	54	57
6	10	5/0,05	5,2/0,05	2	150/1,2	150/0,6	2,000	133	360
7	10	5/0,05	5,2/0,05	2	150/1,2	200/0,8	1,500	133	360
8	10	5/0,05	5,2/0,05	2	200/1,7	200/0,8	2,125	124	336
9	10	5/0,05	5,2/0,05	2	250/2	200/0,8	2,500	124	336
10	10	5/0,05	5,2/0,05	2	250/2	250/1	2,000	124	336
11	10	9/0,09	100/0,96	1,11	150/1,2	150/0,6	2,000	96	192
12	10	9/0,09	100/0,96	1,11	150/1,2	200/0,8	1,500	77	155
13	10	9/0,09	100/0,96	1,11	200/1,7	200/0,8	2,125	62	125
14	10	9/0,09	100/0,96	1,11	250/2	200/0,8	2,500	61	122
15	10	9/0,09	100/0,96	1,11	250/2	250/1	2,000	58	116
16	10	5/0,05	-	2	75/0,62	75/0,31	2,000	30	40
17	10	5/0,05	-	2	75/0,62	100/0,4	1,500	30	35
18	10	5/0,05	-	2	100/0,83	100/0,4	2,125	26	30
19	10	5/0,05	-	2	125/1	100/0,4	2,500	23	28
20	10	5/0,05	-	2	125/1	125/0,52	2,000	23	27
21	10	4/0,04	100/0,96	2,5	75/0,62	75/0,31	2,000	180	202
22	10	4/0,04	100/0,96	2,5	75/0,62	100/0,4	1,500	158	176
23	10	4/0,04	100/0,96	2,5	100/0,83	100/0,4	2,125	128	143
24	10	4/0,04	100/0,96	2,5	125/1,0	100/0,4	2,500	98	109
25	10	4/0,04	100/0,96	2,5	125/1,0	125/0,52	2,000	77	86
26	10	3/0,03	200/1,9	3,33	75/0,62	75/0,31	2,000	144	264
27	10	3/0,03	200/1,9	3,33	75/0,62	100/0,4	1,500	144	264
28	10	3/0,03	200/1,9	3,33	100/0,83	100/0,4	2,125	120	240
29	10	3/0,03	200/1,9	3,33	125/1,0	100/0,4	2,500	120	240
30	10	3/0,03	200/1,9	3,33	125/1,0	125/0,52	2,000	120	240
31	10	2,5/0,025	260/2,5	4	75/0,62	75/0,31	2,000	72	192
32	10	2,5/0,025	260/2,5	4	75/0,62	100/0,4	1,500	72	192
33	10	2,5/0,025	260/2,5	4	100/0,83	100/0,4	2,125	72	192
34	10	2,5/0,025	260/2,5	4	125/1,0	100/0,4	2,500	72	192
35	10	2,5/0,025	260/2,5	4	125/1,0	125/0,52	2,000	72	192

Состав, время стеклования и отверждения композитных материалов на основе MMA, полученного из вторичного ПММА

Так, в таблице сравнение первых пяти образцов показывает, что оптимальным соотношением количеств ДМА и ПБ, при котором наблюдается минимальное время гелеобразования 13 мин (*puc. 1*), является 1:1. При этом для данного соотношения наблюдается и максимальное значение ударной вязкости 7,4 кДж/м² (*puc. 1*).

Следует отметить, что ударная вязкость A_p исходного полимера – оргстекла, в зависимости от способа отверждения, составляет 10–12 кДж/м². Данное обстоятельство позволяет утверждать, что из исследованных первых пяти композитных материалов наиболее оптимальным составом является второй образец (*puc. 1*). Однако образцы 1–5 (таблица) для использования в ортопедической стоматологии недостаточно пластичны (гомополимер ПММА является хрупким материалом), что создает определенные проблемы при изготовлении из него бюгельных каркасов в практике ортопедической стоматологии. Для улучшения пластичности конечных материалов дополнительно в составы композитов вводили стирол в эквимолярном количестве с ММА (таблица). При этом, как видно из таблицы, время начала гелеобразования несколько повышается, а ударная вязкость данных образцов (для лучшего состава) снижается в 3 раза (*puc. 2*).



Рис. 1. Зависимость времени гелеобразования (1) и ударной вязкости (2) от мольного соотношения ДМА и ПБ для композиций 1–5



Рис. 2. Зависимость времени гелеобразования (1) и ударной вязкости (2) от мольного соотношения ДМА и ПБ для композиций 6–10

Снижение мольной доли стирола по отношению к количеству ММА с 0,05 до 0,01 (таблица, образцы 11–15) уменьшает время начала гелеобразования до 7–9 минут, а ударная вязкость для лучшего состава равна 3,1 кДж/м² (*рис. 3*).



Рис. 3. Зависимость времени гелеобразования (1) и ударной вязкости (2) от мольного соотношения ДМА и ПБ для композиций 11–15

В таблице также приведены результаты исследований композитов, которые отличаются от образцов 1–5 тем, что соотношение масс ПММА и ММА равнялось 2: 1. Такое изменение состава привело к заметному снижению времени начала гелеобразования (до 3–8 минут), а также к уменьшению ударной вязкости до 1,0–2,4 кДж/м² (*puc. 4*).



Рис. 4. Зависимость времени гелеобразования (1) и ударной вязкости (2) от мольного соотношения ДМА и ПБ для композиций 15–20

При увеличении соотношения масс ПММА и ММА (таблица, образцы 21–25) до 2.5 характер изменения основных характеристик композитов сохраняется, т.е. наблюдается тенденция к снижению времени гелеобразования и ударной прочности отвержденных композитных материалов (*puc. 5*).



Рис. 5. Зависимость времени гелеобразования (1) и ударной вязкости (2) от мольного соотношения ДМА и ПБ для композиций 20–25

Однако дальнейшее увеличение содержания стирола (мольные доли стирола до 0,02–0,025) в композитных материалах, т.е. изменение массового соотношение ПММА и ММА до 4 практически не приводит к снижению значений времени гелеобразования (*puc. 6, 7*), стеклования и отверждения (таблица, образцы 26–35). При этом ударная вязкость данных составов также практически не меняется (*puc. 6, 7*).



Рис. 6. Зависимость времени гелеобразования (1) и ударной вязкости (2) от мольного соотношения ДМА и ПБ для композиций 25–30



Рис. 7. Зависимость времени гелеобразования (1) и ударной вязкости (2) от мольного соотношения ДМА и ПБ для композиций 30–35

Таким образом, полученные результаты исследований показывают возможность использования вторичного полиметилметакрилата для получения перспективных материалов для изготовления бюгельных каркасов с использованием полимерных композиций на основе вторичного ПММА. Это позволяет, в свою очередь, уменьшить количество этапов многостадийного процесса (исключается необходимость изготовления огнеупорной модели при традиционном способе) и улучшить качество изделия, а также существенно сократить материальные ресурсы и время изготовления бюгельного каркаса, что в итоге положительно скажется на стоимости ортопедической услуги для пациента.

Библиография

1. Маркова Т.Э. Современное состояние и направления развития полимерной индустрии // Экономика и управление. 2014. Т. 115, № 6. С. 94–97.

2. Рынок полимеров в мире и России [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <u>http://www.ey.com/RU.</u>

3. Сентюрин Е.Г. Органические стекла и метакрилатные формовочные полимеры. М.: Химия, 1987. 32 с.

4. Гооге Л.А., Карцев Г.А., Кречетов С.А. Причины несвоевременного обращения населения за ортопедической помощью // Актуальные проблемы стоматологии. М., 2000. С. 77–80.

5. Копейкин В.Н. Ортопедическое лечение заболеваний парадонта. М.: Триада-Х, 1998. 15 с.

6. Вязьмитина А.В., Усевич Т.Л. Материаловедение в стоматологии. М., 2002. 297 с.

7. Трезубов В.Н., Штейнгарт М.З. Ортопедическая стоматология: Прикладное материаловедение. СПб., 2003. 384 с.

8. Прядильщиков А.И. Сравнительная оценка физико-механических характеристик модифицированных восков для изготовления зубных протезов: дисс. ... канд. мед. наук. Воронеж, 2008. 92 с.

МЕТОДЫ СИНТЕЗА ПОЛИЭФИРКЕТОНОВ И ПОЛИЭФИРЭФИРКЕТОНОВ

Саламов А.Х.

Ингушский государственный университет

a.salamov2015@mail.ru

В статье проведен сравнительный анализ преимуществ и недостатков электрофильного и нуклеофильного способов синтеза полиэфиркетонов и полиэфирэфиркетонов.

Ключевые слова: полиэфирэфиркетон, полиэфирэфиркетон, электрофильный метод, нуклеофильный метод, растворимость.

METHODS OF SYNTHESIS AND POLYETHERKETONES POLYETHERETHERKETONES

Salamov A.Kh.

Ingush State University

The article provides a comparative analysis of the advantages and disadvantages of electrophilic and nucleophilic methods for the synthesis of polyetherketones and polyetheretherketones.

Keywords: polyetherketone, polyetheretherketone, electrophilic method, nucleophilic method, solubility.

Перспективы современного технического развития показывают, что синтетические полимеры, к которым относятся ароматические полиэфиркетоны, займут в будущем одно из ведущих мест по объему производства благодаря ряду их высоких физико-механических и теплофизических характеристик [1–6]. Эти уникальные полимеры появились на рынке относительно недавно и нашли большое применение в различных отраслях техники и промышленности от автомобильной до космической. В наибольшем количестве их производят в Англии, Китае, США, Японии [7–10].

В ряду термопластов полиэфирэфиркетоны имеют одну из самых высоких температур плавления (330–360 °C). При этом их химическое строение, которое состоит из соединенных между собой атомами кислорода фениленовых колец или атомами кислорода и карбонильными группами, обеспечивает высокую прочность и гибкость макромолекул. К настоящему времени имеется необходимый объем информации, дающий возможность представлять взаимосвязь структуры и свойства полиэфирэфиркетонов [11].

В основе синтезе ароматических полиэфиркетонов лежит реакция Фриделя – Крафтса, Кроме того их можно получать по механизмам синхронного бимолекулярного нуклеофильного замещения атомов галогенов в арилгалогенидах различными бисфенолятами активных металлов [12].

Реакции электрофильного замещения, лежащие в основе получения ароматических полиэфиров по способу Фриделя-Крафтса исследованы в настоящий момент в полной мере. В таких процессах при синтезе полисульфонов применяют диарилсульфохлориды [13], а в случае синтеза полиэфиркетонов используют тере-, изофталоилхлорангидриды и др. Они, как правило, взаимодействуют с дифенилоксидом и его производными, нафталином, дифенилсульфидом и т.д. [14].

Реакции поликонденсации при синтезе ароматических полиэфиров проводят, как правило, в таких растворителях, как N,N-диметилацетамид, N,N-диметилформамид, трифторметансульфокислота,
полифосфорная кислота, а также в присутствии катализаторов – кислот и оснований Льюиса, таких как тетрабутиламмонийбромид, тетрабутиламмонийхлорид, фторид бора, хлорид алюминия и т.д. Чаще всего таким способом получают полиариленэфиркетоны [15–19].

Из-за низкой растворимости в растворителях полиэфиркетоны выпадают в осадок, и нарастания молекулярной массы не происходит [4, 20, 21]. Было предложено использовать в таких реакциях [22] плавиковую кислоту в качестве растворителя. При сочетании последней с фтористым бором [23] удается получить высокомолекулярные полиариленэфиркетоны.

Недостатками электрофильного способа синтеза ПЭК являются: выделение побочного низкомолекулярного продукта – хлороводорода; склонность к загрязнению полимера солями металлов, ухудшающими полезные свойства полиэфиров; использование дорогих реактивов (например, галогенангидридов кислот).

Во время получения ароматических или жирно-ароматических полиэфиров нуклеофильным методом простая эфирная связь образуется в ходе реакции поликонденсации бисфенолятов дифенолов с соответствующими дигалогенпроизводными. Эта реакция в зависимости от строения активированного дигалогенпроизводного протекает по механизму нуклеофильного ароматического замещения или нуклеофильного замещения у насыщенного атома углерода.

Оптимальные условия синтеза полимеров данным методом определяются рядом сходных факторов: химической природой функциональных групп, химическим строением нуклеофильного реагента, природой растворителя, концентрацией и соотношением реагирующих веществ, характером побочных реакций, природой добавок, катализатора и температурой.

Наиболее значимым преимуществом метода получения полиариленэфиркетонов по реакции нуклеофильного замещения является применение разных дифенолов, которые дают возможность синтеза соединений разного молекулярного дизайна и при этом изменять свойства конечных продуктов в желаемых направлениях. Однако этот способ имеет также недостатки, к коим следует отнести ограниченную растворимость полиэфиров, особенно кристаллического строения, в наиболее доступных дешевых растворителях; трудную удаляемость побочных галогенидов щелочных и щелочноземельных металлов из полимеров (однако при этом очистку полиэфиркетонов от низкомолекулярных продуктов в данных процессах легче проводить, чем при синтезе электрофильным способом).

Наибольшее распространение получил способ синтеза полиэфиркетонов реакцией дифенолов с 4,4'-дихлорбензофеноном и 4,4'-дифторбензофеноном [24, 25]. Используя объемистые мономеры, а также вводя заместителей различной природы в ароматические кольца, можно синтезировать полиэфиры с улучшенной растворимостью и высокими молекулярными массами [26].

В качестве реакционной среды при синтезе полиэфиркетонов и полиэфирэфиркетонов методом нуклеофильной поликонденсации используют диполярные органические растворители, такие как диметилсульфоксид, диметилацетамид, диметилформамид, диметилсульфон, метилпирролидон. В качестве катализаторов используют, как правило, тщательно высушенные карбонаты, гидрокарбонаты, гидроксиды, гидриды, фториды активных металлов. Полиэфиры получают в среде газообразного азота или аргона при ступенчатом повышении температуры от 100 до 400 °C. Предложено использовать [27] в качестве регуляторов роста полимерной цепи одноатомные фенолы различного строения.

В относительно мягких условиях получают полиэфиркетоны и полиэфирэфиркетоны [28, 29]. По этому методу получены ароматические полиэфиркетонсульфоны, способные к образованию трехмерных структур из дифенилового эфира или 4,4'-дифеноксидифенилсульфона и дихлорангидрида бутадиена-1,3, тере- и изофталоилдихлорангидридов в присутствии кислот Льюиса.

Реакцией поликонденсации ароматических эфиров и тиоэфиров с галогенангидридами карбоновых кислот получены ароматические полиэфиркетоны и их тиопроизводные при температурах -10 ÷ +100 °C. Роль катализаторов выполняют основания и кислоты Льюиса.

Используя хлористый алюминий в качестве катализатора, проводят синтез ароматических полиэфиркетонов по реакции Фриделя – Крафтса из дифенилоксида, дифенилсульфида и соединений электрофильной природы, таких, как дихлорангидрид, дифенилоксидикарбоновой кислоты, 4-феноксибензоилхлорид, дихлорангидрид угольной кислоты, дихлорангидрид терефталевой кислоты. Реакцию проводят в таких растворителях, как 1,2-дихлорэтан, хлористый метилен, нитробензол. Температурный диапазон составляет от –70 до +40 °C.

Синтез полиэфиркетонов реакцией поликонденсации проводят также и в расплаве [30]. Таким способом получают полиэфир при температурах 220–280 °C из триметилсилоксановых эфиров различных бисфенолов и 4,4'-дифтордифенилкетона, используя в качестве катализатора фторид цезия. Если проводить указанную реакцию без катализатора при более высоких температурах, олигомеры (а тем более полимеры) не образуются. Полученные в присутствии катализатора полиэфиркетоны имеют температуру плавления 240–422 °C; температуру стеклования 150–185 °C; температура 10 %-ных потерь массы составляет 420–550 °C.

Обладающие повышенной растворимостью и показателями механических свойств полиэфиркетоны и полиэфирэфиркетоны получают сульфированием оксидом серы (VI) соответствующих полимеров в среде дихлорэтана [31]. Сульфированные таким образом полиэфиры дают из раствора прочные пленочные образцы.

Взаимодействием гидрокситиофенолов и других дифункциональных соединений, содержащих серу, с дигалогенбензофенонами, получены [27] политиоэфиркетоны в органических полярных растворителях [27]. Реакцию проводят в инертной среде (азот или аргон) при температуре 320–410 °С с использованием катализаторов – гидроксидов, гидрокарбонатов или карбонатов элементов главной подгруппы I группы периодической системы.

Авторы [32] предложили способ получения простых ароматических полиэфиркетонов реакцией нуклеофильного замещения в апротонных диполярных растворителях (АДПР), протекающей при взаимодействии дифенолята 2,2-бис(4-гидроксифенил)пропана (диана) с дигалогенбензофенонами в апротонном диполярном растворителе. Способ заключается в том, что синтез полиэфиркетона протекает в безводном диметилсульфоксиде в два этапа. На первом этапе реакцией диана с 4,4'-дихлорбензофеноном (мольное соотношение 1:0,5) при концентрации раствора C=1 моль/л по диану в течение 1 часа после азеотропной отгонки воды при температуре 185 °C в присутствии твердого порошкообразного гидроксида калия получают калиевый дифенолятный димер со структурой дифеноксидного аниона $-O-C_6H_4-C(CH_3)_2-C_6H_4-O-C_6H_4-O(CH_3)_2-C_6H_4-O-.$

На втором олиго-полимерном этапе добавляют смесь 4,4'-дифторбензофенона и 4,4'-дихлорбензофенона с прокаленным и измельченным K_2CO_3 (мольное соотношение диан: 4,4'-дифторбензофенон: 4,4'-дихлорбензофенон: $K_2CO_3=1:0,5:0,005:0,15$) в безводном диметилсульфоксиде. Оптимальная концентрация реакционной смеси на данном этапе в пересчете на диан составляет 0,5 моль/л. Продолжительность реакции составляет 6–7 часов. Предлагаемый непрерывный двухэтапный способ позволяет оптимизировать, интенсифицировать и существенно удешевить процесс получения полиариленэфиркетона (ПАЭК) за счет замены диметилацетамида на диметилсульфоксид и половины требуемого для реакции 4,4'-дифторбензофенона на 4,4'-дихлорбензофенон.

Таким образом, из изложенного можно заключить, что к настоящему времени осуществлен синтез многочисленных полиэфиркетонов и полиэфирэфиркетонов, обладающих уникальными эксплуатационными характеристиками, но в то же время исследования в этом направлении требуют продолжения, особенно в вопросах воспроизводимости результатов синтеза.

Библиография

1. Теруо С. Свойства и применение специальных пластмасс. Полиэфиркетон // Козе дзайре. 1982. Т. 30, № 9. С. 32–34.

2. May R. Viktrex aromatic polymers for high temperature application // Proc. 7-th Ann. Des. Ing. Conf. Birmingham. 25–27 Sept. 1984. Kempston. 1984. Ph. 313–318.

3. ICI: lavenizestaut polymers de specialite // Rev. gen. cautchetplast. 1986. V. 63, N 663. P. 151-154.

4. Саламов А.Х., Микитаев А.К., Беев А.А., Беева Д.А. Синтез полиэфиркетонов и полиэфирэфиркетонов // Современные наукоемкие технологии. 2016. № 4. Ч. 1. С. 53–56.

5. Shinyama K., Fujita S. Dielectric and thermal properties of irradiated polyetheretherketone. IEEE Trans // Dielec. And Elec. Insul. 2001. P. 538–542.

6. Hamciuc Corneliu, Bruma Maria, Klapper Marcus. Sulfonated poly(etherketone)s containing hexafluoroisopropylidenegrours // Macromol. Sci. A. 2001. V. 38, N 7. P. 659–671.

7. Шарапов Д.С., Шапошникова В.В., Салазкин С.Н. Синтез полиариленэфиркетонов в высококипящих амидных растворителях // Высокомолекулярные соединения. Серия А. 2004. Т. 46, № 4. С. 639–643.

8. Шарапов Д.С., Шапошникова В.В., Салазкин С.Н. Влияние условий конденсации на синтез полиариленэфиркетонов // Высокомолекулярные соединения. Серия Б. 2003. Т. 45, № 1. С. 113–116.

9. Патент № 64-68168. Мацуо Сигэру, Муракати Сигэси, Каяно Синси. Получение полиэфиркетона. Заявка 2247221. Япония. Заявл. 20.3.89; Опубл. 3.10.90.

10. Rigby R.B. Polyetheretperketone PEEK // Polymer News. 1984. V. 9, N 11. P. 325–328.

11. Саламов А.Х., Микитаев А.К., Беев А.А., Беева Д.А., Кумышева Ю.А. Полиэфирэфиркетоны (ПЭЭК) как представители ароматических полиариленэфиркетонов // Фундаментальные исследования. 2016. № 1. С. 63–66.

12. Patent US № 4110314. Process for preparing an aromatic polymer in the presence of an inert nonpolar aromatic reaction lubricant // Norio Yagi, Hideki Matsumura, Tatsuhiro Aoyagi, Ikyji Kishi. 1979.

13. Gileva N.G., Zolotuchin M.G., Salaskin S.N. Syntheses von aromatischen Polyketonen durch Fülungspolykondensation // Actapolym. 1988. V. 39, N 1. P. 452–455.

14. Song C., Cai M., Zhou L. The process of obtaining polyuretanes // Acta Polym. Sin. 1995. N 1. P. 99–103.

15. Takata T., Endo T. Syntesus of avelnaphtalene-based poly (arylene ether ketone) with high sociability and thermal stability // Macromolecules. 1994. V. 27, N 12. P. 3447–3448.

16. Патент (Германия). № 4332964 Al 1982. Способ получения ароматических полиэфиркетонов / Hoffman U., Kiapper M., Mullen K.

17. Шаов А.Х., Микитаев А.К., Карданов А.З. Ароматические полиэфиркетоны и полиэфирэфиркетоны // Пластические массы. 1990. № 1. С. 14–17.

18. Patent 3442857 (CIIIA). Boron trifluoride-hydrogen fluoride catalyzedsynthesis of poly(aromatic sylfone)and poly(aromatic ketone)polymers / Thornton R.L. 1969.

19. Worid Patent 8 403 891. Yansons V., Gors H.S. 1984 // Chem. Abstr. 1985. P. 102, 204, 469.

20. Cao I.K., Su W.C., Wu Z.W. Crystallization behavior of poli(etehketone) poli (etersulfone) Sutton copolymer // Polymer. 1996. V. 37, N 20. P. 4579–4584.

21. Bas C., Grillet A.C., Thimon F., Albekola N.D. Crystallization kinetics of poly (aryl ether ketone): time-temperature-trnsfarmation and continuos-cooling-transformation Diagrams // Eur. Polym. 1995. V. 31, N 10. P. 911–921.

22. Bourgeois Y., Devaux G., Legras R., Parsons I.W. Synthesis of a solublepoly(ether ketone)prepolymer // Polymer. 1996. V. 37, N 14. Pp. 3171–3176.

23. Mehmetalkan A.A., Hay Y.N. The crystallinity of peercomposites // Polymer. 1993. V. 34, N 16. P. 3531.

24. Патент США. 4774311. Способ получения простых полиарилэфиркетонов в присутствии солей лантанидов, щелочных и щелочноземельных металлов / Donald R. Kelsey. 1989.

25. Jovu M., Marinescu G. Policetoeri. Produce de policondensaze ale 4,4-dihidroxibenzofenonei cu compusi bisclorometilate aromatici // Rev. Chim. 1981. V. 32, N 2. P. 1151–1158.

26. Lee J., Marvel C.S. Polyaromatic etherketones from o,o-disubstituted diphenyl ethers // Polymer Sci.: Polymer Chem. Ed. 1983. V. 21, N 8. P. 2189–2195.

27. Colquhoun H.M., Lewis D.F. Synthesis of aromatic polyetherketones in trifluoromethanesulphonic asid // Polymer. 1988. V. 29, N 10. P. 1902–1908.

28. Percec V. Termally reactive oligomers of aromatic polyethersulfone containing polydimethylsiloxan segments // Amer. Chem. Sos. Polym. Prepr. 1986. V 27, N 1. P. 320–321.

29. Mitsuree U., Nasaki S. Suntshesis of aromatic poly (ether ketones) // Macromolecules. 1987. V. 20, N 11. P. 2675–2677.

30. Ogawa T., Marvel C.S. Polyaromatic etherketones and etherketosulfones having various hydrophilic groups // Polymer Sci.: Polymer Chem. Ed. 1985. V. 23, N 4. P. 1231–1241.

31. Patent 4774296 (US). 1988. Block polymers containing a poly(arye ether ketone)and methods for their production / Clendinning R.A., Harris J.E., Kelscy D.R., Matzner M., Robeson L.M., Winslow P.A., Maresca L.M.

32. Патент России № 2388768. 2010. Способ получения полиэфиркетонов / Казанчева Ф.К., Квашин В.А., Микитаев А.К., Мусаев Ю.И., Мусаева Э.Б.

Требования к оформлению научной статьи, представляемой в журнал «Известия Кабардино-Балкарского государственного университета»

Для публикации в журнале «Известия Кабардино-Балкарского государственного университета» принимаются статьи на русском или английском языках, содержащие результаты актуальных фундаментальных и прикладных исследований, передовых наукоемких технологий, научных и научно-методических работ.

1. Основные документы, необходимые для публикации

1.1. Один экземпляр статьи в бумажном виде и на электронном носителе отдельным файлом (на диске); на наклейке диска (дискеты) (обязательно!) указываются фамилия автора (авторов) и название статьи.

1.2. Полные сведения об авторе (авторах) на русском и английском языках в бумажном виде и в электронном варианте, оформленном отдельным от статьи файлом, который включает в себя следующие данные:

• фамилия, имя, отчество (полностью) каждого автора;

• место работы (наименование организации), ученая степень, ученое звание, должность каждого автора;

• контактные телефоны, почтовый индекс и адрес, адрес электронной почты (e-mail) каждого автора.

1.3. Сопроводительное письмо на бланке учреждения, где выполнена работа.

1.4. Внешняя рецензия доктора наук (по желанию).

1.5. Акт экспертизы о возможности опубликования в открытой печати – для физико-математических, химических, биологических, технических, экономических наук и науки о земле.

1.6. Справка об учебе в аспирантуре или докторантуре для аспирантов и докторантов.

1.7. «Лицензионный договор» (один на авторский коллектив) в 2-х экз. Без Договора статья не будет опубликована. Текст Договора размещен на сайте журнала «Известия КБГУ».

2. Правила оформления статьи

2.1. Объем статьи – в пределах 15 страниц формата A4, интервал – 1,5, размер шрифта Times New Roman Cyr 14 пт; поля страницы: слева – 3 см, справа – 1 см, сверху – 2,0 см, снизу – 2,5 см.

Краткие сообщения – в пределах 4 машинописных страниц, включающих не более 2 рисунков и 2 таблиц. 2.2. Статья должна включать:

• индекс УДК (универсальная десятичная классификация) в верхнем левом углу;

• название статьи (на русском и английском языках);

• фамилия, имя, отчество автора (авторов) (на русском и английском языках);

• реферат статьи (до 500 знаков) (на русском и английском языках);

• ключевые слова (5-7 слов на русском и английском языках);

• текст статьи, отражающий цель исследования, методы работы, собственно исследования, конкретные выводы;

• Литература (в библиографическом списке нумерация источников должна соответствовать очередности ссылок на них в тексте; номер источника в тексте указывается в квадратных скобках – автоматическая нумерация ссылок не допускается);

• подпись автора (авторов).

2.3. Иллюстрации к статье (рисунки, фотографии) должны быть черно-белыми, четкими (разрешение не менее 300 dpi, расширение *jpg) и вставлены в текст. Обычный размер иллюстраций – не более половины листа A4. Формулы и символы помещаются в текст с использованием редактора формул Microsoft Education. Таблицы вставляются в текст; ссылки на рисунки и таблицы обязательны; названия таблиц и подрисуночных подписей обязательны.

2.4. Нумерация страниц обязательна.

2.5. Тип файла в электронном виде - RTF.

Образцы оформления литературы:

книга

Самарский А.А., Гулин А.В. Устойчивость разностных схем. М.: Наука, 1973. 210 с.

Интегральные схемы: Принципы конструирования и производства / под ред. А.А. Колосова. М.: Сов. радио, 1989. 280 с.

статья из книги, сборника, журнала

Петренко В.И., Доготь А.Я. Пневмогидравлический кавитационный процесс // Геодинамические основы прогнозирования нефтегазоносности недр: тезисы докладов 1-й Всесоюзной конференции. М., 1988. Ч. 3. С. 616–617.

Хлынов В.А. Общегосударственное планирование рыночной экономики: Опыт Японии // Экономист. 1994. № 4. С. 89–94.

Базаров А.Ж. О некоторых нелокальных краевых задачах для модельных уравнений второго порядка // Известия вузов. Математика. 1990. Т. 2, № 3. С. 11–15.

диссертации и авторефераты диссертаций

Ерков С.А. Формирование художественного восприятия произведений изобразительного искусства на уроках изобразительного искусства в 5, 6 классах средней общеобразовательной школы: дис... канд. пед. наук. М., 2006. 184 с.

Вахромов Е.Е. Психологические особенности самоактуализации подростков с отклоняющимся поведением: автореф. дис... канд. психол. наук. М., 2003. 30 с.

При несоблюдении указанных правил редакция оставляет за собой право не публиковать статью.

3. Порядок рецензирования

3.1. Рукопись направляется на рецензирование ведущим специалистам в данной области (внешнее и внутреннее рецензирование).

3.2. Результаты рецензирования редакция сообщает автору по электронной почте.

3.2. По результатам рецензирования редколлегия принимает решение о целесообразности опубликования материала, о чем дополнительно сообщается автору.

Статьи представляются в редакционно-издательский отдел ИПЦ КБГУ.

Адрес ИПЦ КБГУ: 360004, г. Нальчик, ул. Чернышевского, 173.

Контактный телефон: (8662) 72-23-13.

E-mail: rio@kbsu.ru, izvestia_kbsu@mail.ru. E-mail-адрес защищен от спам-ботов, для его просмотра у вас должен быть включен Javascript.

Ответственный секретарь редакции – Долбин Игорь Викторович.

После положительного решения редколлегии о публикации статьи в журнале «Известия КБГУ» автор (или авторы) статьи перечисляет на р. сч. КБГУ плату из расчета 350 руб. (в т.ч. НДС) за страницу рукописи.

Назначение платежа: редакционно-издательские услуги («Известия КБГУ»), код дохода 07430201010010000130, разрешение № 0732069510 от 30.03.05 г. пункт 1. В стоимость входят расходы по доставке журнала по территории России. Автор (или авторы) статьи получает 2 экземпляра журнала бесплатно.

Для выкупа дополнительных номеров журнала необходимо передать в редакцию (ИПЦ КБГУ) письмо-заявку с указанием номера и количества экземпляров журнала и перечислить на р. сч. КБГУ плату из расчета 25 руб. (в т.ч. НДС) за один экземпляр журнала с назначением платежа: редакционно-издательские услуги (за журнал «Известия КБГУ»), код дохода 07430201010010000130, разрешение № 0732069510 от 30.03.05 г. пункт 1.

Реквизиты КБГУ для платежей:

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х. М. Бербекова» (КБГУ)

Почтовый и юридический адрес: 360004, Кабардино-Балкарская Республика, г. Нальчик, ул. Чернышевского, 173 Телефон: 42-25-60. Voice/fax: +7(495) 3379955 Телетайп: 257245 «Альфа» E-mail: bsk@kbsu.ru ОКПО 02069510 **OKOHX 92110** ОГРН 1020700739234 от 22.07.11 г. ОКОГУ 13240 OKATO 83401000000 ОКЭВД 80.30.1 ОКОПФ 72 ОКФС 12 Банковские реквизиты: Получатель: ИНН 0711037537/ КПП 072501001 Отдел № 1 УФК по Кабардино-Балкарской Республике (0401 КБГУ л/с 20046Х17540) Банк получателя: ГРКЦ НБ Кабардино-Балкарск. Респ. Банка России г. Нальчика БИК 048327001 P/c 40501810100272000002 КБК 000000000000000130

Копия платежного документа передается или высылается в редакцию журнала по электронной почте.

Стоимость журнала по подписке, согласно Каталогу «Пресса России», с учетом расходов по доставке журнала по территории России, составляет 378 руб. (в т.ч. НДС).

Копия платежного документа передается или высылается в редакцию журнала по электронной почте.

ИЗВЕСТИЯ КАБАРДИНО-БАЛКАРСКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО УНИВЕРСИТЕТА

PROCEEDINGS OF THE KABARDINO-BALKARIAN STATE UNIVERSITY

TOM IX, № 1, 2019

Редактор **Т.П. Ханиева** Компьютерная верстка **Е.Л. Шериевой** Корректор **Т.П. Ханиева**

В печать 15.03.2019. Формат 60х84 ¹/₈. Печать трафаретная. Бумага офсетная. 9,30 усл.п.л. 9,0 уч.-изд.л. Тираж 1000 экз. Заказ № 8632. Дата выхода в свет 22.03.2019.

Адрес издателя: 360004, г. Нальчик, ул. Чернышевского, 173, Кабардино-Балкарский государственный университет.

Адрес типографии: 360004, г. Нальчик, ул. Чернышевского, 173, Кабардино-Балкарский государственный университет. Издательство КБГУ.