# ИЗВЕСТИЯ КАБАРДИНО-БАЛКАРСКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО УНИВЕРСИТЕТА

# PROCEEDINGS OF THE KABARDINO-BALKARIAN STATE UNIVERSITY

TOM VIII, № 2, 2018

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 М.Ч. ШОГЕНОВА

#### 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 о регистрации ПИ № ФС 77-44485 от 31.03.2011 г. Подписной индекс в Каталоге «Пресса России» 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: Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова 360004, г. Нальчик, ул. Чернышевского, 173

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

© Авторы, 2018

© Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова, 2018

Founder: Kabardino-Balkarian State University (KBSU)

Editor in chief **B.S. KARAMURZOV** The 1<sup>st</sup> 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 **M.Ch. SHOGENOVA** 

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 PI № FS 77-44485 from 31.03.2011 Subscription index in the catalog «Russian Press» 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, 360004, Nalchik, Chernyshevsky st., 173

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

> © Authors, 2018 © Kabardino-Balkarian State University, 2018

# СОДЕРЖАНИЕ

# ФИЗИКА

Алчагиров Б.Б., Таова Т.М., Хоконов Х.Б. Температурная зависимость смачиваемос-
ти реакторных сталей жидкими свинцом, висмутом и эвтектикой PbBi с добавлением
лития в интервале от 500 до 1800 К 5
Дышеков А.А., Хапачев Ю.П., Савинцев А.П. Отражение рентгеновской волны от
кристалла в рамках двухмасштабного представления волнового поля 16
Куготова А.М., Кунижев Б.И., Савинцев А.П., Кяров А.Х., Дышеков А.А., Цечоева А.Х.,
Таова Э.Ю. Исследования параметров ударного сжатия полимерных материалов
Гуфан А.Ю., Гуфан М.А., Гуфан К.Ю. Вклад поверхностной энергии в процесс плав-
ления сфер субмикронного размера
Кармокова Р.Ю., Кармоков А.М., Рехвиашвили С.Ш., Молоканов О.А. Сепарация
жидкости в скрещенных электрическом и магнитном полях
Дышекова А.Х., Кармоков А.М. Перераспределение примесей в жидких металлах под
действием скрещенных магнитного и электрического полей
Калмыков Ш.А., Каров Б.Г., Лосанов Х.Х. Компьютерное измерение вольтамперной
характеристики элементов электронных схем
ХИМИЯ
Мамхегов Р.М., Слонов А.Л., Мамхегова М.Р., Хаширова С.Ю. Полиэтилентерефта-
латные композиты с улучшенными газобарьерными свойствами 45
Ржевская Е.В., Слонов А.Л., Мусов Х.В., Тлупов А.Ф., Афаунов Ш.А., Хаширо-
ва С.Ю. Исследование механических свойств волокнонаполненных материалов на ос-
нове полифениленсульфона 49
Ржевская Е.В., Балахов Э.С., Мирзоев Р.С., Барокова Е.Б., Молоканов Г.О. Иссле-
дование механических свойств разных марок акрилонитрилбутадиенстирола 55
Атлуханова Л.Б., Козлов Г.В., Малкандуев Ю.А. Влияние доли поверхностей раздела
на структуру нанонаполнителя и свойства нанокомпозитов полимер/углеродные 58
Жирикова З.М., Алоев В.З., Гавашели Г.Ш. Экологические проблемы применения
полимерных материалов
Требования к оформлению научной статьи, представляемой в журнал «Известия
Кабардино-Балкарского государственного университета» 70

# CONTENTS

# PHYSICS

steels by liquid lead, bismuth and PbBi eutectic melt with Li additives in the temperature       5         range from 500 to 1800 K       5 <b>Dyshekov A.A., Khapachev Yu.P., Savintsev A.P.</b> Reflection of the X-ray wave from a       16         Kugotova A.M., Kunizhev B.I., Savintsev A.P., Kyrov A.Kh., Dyshekov A.A., Tsechoeva A.Kh.,       16         Kugotova A.M., Kunizhev B.I., Savintsev A.P., Kyrov A.Kh., Dyshekov A.A., Tsechoeva A.Kh.,       20         Gufan A.Yu., Gufan M.A., Gufan K.Yu. Surface energy contribution to the melting process       20         Sphere of submicronic size       25         Karmokova R.Yu., Karmokov A.M., Rehviashvili S.Sh., Molokanov O.A. Separation of       30         Dyshekova A.H., Karmokov A.M. Redistribution of impurities in liquid metals under the       35         Kalmykov Sh.A., Karov B.G., Losanov Kh.Kh. Computer measurement of voltamper char-       36	Alchagirov B.B., Taova T.M., Khokonov Kh.B. Temperature dependence of wetting reactor	
range from 500 to 1800 K5 <b>Dyshekov A.A., Khapachev Yu.P., Savintsev A.P.</b> Reflection of the X-ray wave from a crystal within the frame of two-scale representation of a wave field16 <b>Kugotova A.M., Kunizhev B.I., Savintsev A.P., Kyrov A.Kh., Dyshekov A.A., Tsechoeva A.Kh.,</b> <b>Taova E.Ya.</b> Study parameters of shock compression for polymeric materials20 <b>Gufan A.Yu., Gufan M.A., Gufan K.Yu.</b> Surface energy contribution to the melting process sphere of submicronic size25 <b>Karmokova R.Yu., Karmokov A.M., Rehviashvili S.Sh., Molokanov O.A.</b> Separation of liquid in the crossed electric and magnetic fields30 <b>Dyshekova A.H., Karmokov A.M.</b> Redistribution of impurities in liquid metals under the action of crossed magnetic and electric fields35 <b>Kalmykov Sh.A., Karov B.G., Losanov Kh.Kh.</b> Computer measurement of voltamper char- acteristics of elements of electronic circuits40	steels by liquid lead, bismuth and PbBi eutectic melt with Li additives in the temperature	
Dyshekov A.A., Khapachev Yu.P., Savintsev A.P. Reflection of the X-ray wave from a crystal within the frame of two-scale representation of a wave field16Kugotova A.M., Kunizhev B.I., Savintsev A.P., Kyrov A.Kh., Dyshekov A.A., Tsechoeva A.Kh., Taova E.Ya. Study parameters of shock compression for polymeric materials20Gufan A.Yu., Gufan M.A., Gufan K.Yu. Surface energy contribution to the melting process sphere of submicronic size25Karmokova R.Yu., Karmokov A.M., Rehviashvili S.Sh., Molokanov O.A. Separation of liquid in the crossed electric and magnetic fields30Dyshekova A.H., Karmokov A.M. Redistribution of impurities in liquid metals under the action of crossed magnetic and electric fields35Kalmykov Sh.A., Karov B.G., Losanov Kh.Kh. Computer measurement of voltamper char- acteristics of elements of electronic circuits40	range from 500 to 1800 K	5
crystal within the frame of two-scale representation of a wave field16Kugotova A.M., Kunizhev B.I., Savintsev A.P., Kyrov A.Kh., Dyshekov A.A., Tsechoeva A.Kh., Taova E.Ya. Study parameters of shock compression for polymeric materials20Gufan A.Yu., Gufan M.A., Gufan K.Yu. Surface energy contribution to the melting process sphere of submicronic size20Karmokova R.Yu., Karmokov A.M., Rehviashvili S.Sh., Molokanov O.A. Separation of liquid in the crossed electric and magnetic fields30Dyshekova A.H., Karmokov A.M. Redistribution of impurities in liquid metals under the action of crossed magnetic and electric fields35Kalmykov Sh.A., Karov B.G., Losanov Kh.Kh. Computer measurement of voltamper char- acteristics of elements of electronic circuits40	Dyshekov A.A., Khapachev Yu.P., Savintsev A.P. Reflection of the X-ray wave from a	
Kugotova A.M., Kunizhev B.I., Savintsev A.P., Kyrov A.Kh., Dyshekov A.A., Tsechoeva A.Kh., Taova E.Ya. Study parameters of shock compression for polymeric materials20Gufan A.Yu., Gufan M.A., Gufan K.Yu. Surface energy contribution to the melting process sphere of submicronic size25Karmokova R.Yu., Karmokov A.M., Rehviashvili S.Sh., Molokanov O.A. Separation of liquid in the crossed electric and magnetic fields30Dyshekova A.H., Karmokov A.M. Redistribution of impurities in liquid metals under the action of crossed magnetic and electric fields35Kalmykov Sh.A., Karov B.G., Losanov Kh.Kh. Computer measurement of voltamper char- acteristics of elements of electronic circuits40	crystal within the frame of two-scale representation of a wave field	16
Taova E.Ya. Study parameters of shock compression for polymeric materials20Gufan A.Yu., Gufan M.A., Gufan K.Yu. Surface energy contribution to the melting process25sphere of submicronic size25Karmokova R.Yu., Karmokov A.M., Rehviashvili S.Sh., Molokanov O.A. Separation of30liquid in the crossed electric and magnetic fields30Dyshekova A.H., Karmokov A.M. Redistribution of impurities in liquid metals under the35Kalmykov Sh.A., Karov B.G., Losanov Kh.Kh. Computer measurement of voltamper characteristics of elements of electronic circuits40	Kugotova A.M., Kunizhev B.I., Savintsev A.P., Kyrov A.Kh., Dyshekov A.A., Tsechoeva A.Kh.,	
Gufan A.Yu., Gufan M.A., Gufan K.Yu. Surface energy contribution to the melting process       25         sphere of submicronic size       25         Karmokova R.Yu., Karmokov A.M., Rehviashvili S.Sh., Molokanov O.A. Separation of       30         Iquid in the crossed electric and magnetic fields       30         Dyshekova A.H., Karmokov A.M. Redistribution of impurities in liquid metals under the       30         Kalmykov Sh.A., Karov B.G., Losanov Kh.Kh. Computer measurement of voltamper characteristics of elements of electronic circuits       40	Taova E.Ya. Study parameters of shock compression for polymeric materials	20
sphere of submicronic size25Karmokova R.Yu., Karmokov A.M., Rehviashvili S.Sh., Molokanov O.A. Separation of30liquid in the crossed electric and magnetic fields30Dyshekova A.H., Karmokov A.M. Redistribution of impurities in liquid metals under the35action of crossed magnetic and electric fields35Kalmykov Sh.A., Karov B.G., Losanov Kh.Kh. Computer measurement of voltamper characteristics of elements of electronic circuits40	Gufan A.Yu., Gufan M.A., Gufan K.Yu. Surface energy contribution to the melting process	
Karmokova R.Yu., Karmokov A.M., Rehviashvili S.Sh., Molokanov O.A. Separation of       30         liquid in the crossed electric and magnetic fields       30         Dyshekova A.H., Karmokov A.M. Redistribution of impurities in liquid metals under the       30         action of crossed magnetic and electric fields       35         Kalmykov Sh.A., Karov B.G., Losanov Kh.Kh. Computer measurement of voltamper characteristics of elements of electronic circuits       40	sphere of submicronic size	25
liquid in the crossed electric and magnetic fields       30         Dyshekova A.H., Karmokov A.M. Redistribution of impurities in liquid metals under the action of crossed magnetic and electric fields       35         Kalmykov Sh.A., Karov B.G., Losanov Kh.Kh. Computer measurement of voltamper characteristics of elements of electronic circuits       40	Karmokova R.Yu., Karmokov A.M., Rehviashvili S.Sh., Molokanov O.A. Separation of	
Dyshekova A.H., Karmokov A.M. Redistribution of impurities in liquid metals under the action of crossed magnetic and electric fields35Kalmykov Sh.A., Karov B.G., Losanov Kh.Kh. Computer measurement of voltamper char- acteristics of elements of electronic circuits40	liquid in the crossed electric and magnetic fields	30
action of crossed magnetic and electric fields35Kalmykov Sh.A., Karov B.G., Losanov Kh.Kh. Computer measurement of voltamper char- acteristics of elements of electronic circuits40	Dyshekova A.H., Karmokov A.M. Redistribution of impurities in liquid metals under the	
Kalmykov Sh.A., Karov B.G., Losanov Kh.Kh. Computer measurement of voltamper char- acteristics of elements of electronic circuits40	action of crossed magnetic and electric fields	35
acteristics of elements of electronic circuits	Kalmykov Sh.A., Karov B.G., Losanov Kh.Kh. Computer measurement of voltamper char-	
	acteristics of elements of electronic circuits	40

# CHEMISTRY

Mamkhegov R.M., Slonov A.L., Mamkhegova M.R., Khashirova S.Yu. Polyethylene	
terephthalate composites with improved gas barrier properties	45
Rzhevskaya E.V., Slonov A.L., Musov Kh.V., Tlupov A.F., Afaunov Sh.A., Khashiro-	
va S.Yu. Investigation of mechanical properties of fiber-filled materials based on polyphe-	
nylene sulfone	49
Rzhevskaya E.V., Balakhov E.S., Mirzoev R.S., Barokova E.B., Molokanov G.O. Study	
of mechanical properties of different acrylonitrilbutiedynstyrol branches	55
Atlukhanova L.B., Kozlov G.V., Malkanduev Yu.A. An influence of the fraction of division	
surfaces on nanofiller structure and properties of nanocomposites polymer/carbon nanotubes	58
Zhirikova Z.M., Aloev V.Z., Gavasheli G.Sh. Ecological problems of polymer material ap-	
plications	65
The demand to the design of the scientific article, represented in the journal «Proceed-	
ings of the Kabardino-Balkarian State University»	70

# ФИЗИКА

УДК: 532.64; 532.64.08; 536.5; 546.87; 546.815.121; 546.34

# ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ СМАЧИВАЕМОСТИ РЕАКТОРНЫХ СТАЛЕЙ ЖИДКИМ СВИНЦОМ, ВИСМУТОМ И ЭВТЕКТИКОЙ РЬВІ С ДОБАВЛЕНИЕМ ЛИТИЯ В ИНТЕРВАЛЕ ОТ 500 ДО 1800 К

#### Алчагиров Б.Б., Таова Т.М., <sup>\*</sup>Хоконов Х.Б.

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

#### <sup>\*</sup>khb180532@mail.ru

С использованием автоматизированной экспериментальной установки методом лежащей капли измерены краевые углы смачивания поверхностей реакторных сталей 12X18H9T, 12X18H10T и ЭК-173 жидкими Pb, Bi и эвтектическим сплавом PbBi с добавками лития в широкой области температур. Во всех изученных системах обнаружены критические углы смачивания, при которых углы смачивания резко уменьшаются, достигая для некоторых систем  $0^{9}$ . Установлена тенденция к улучшению смачиваемости стали 12X18H10T по мере повышения содержания добавляемого лития в эвтектическом сплаве PbBi. Показано, что сплав (PbBi)<sub>эвт</sub> с содержанием 20,86 am.% Li существенно лучше смачивает поверхность стали 12X18H10T в условиях вакуума, чем в инертной атмосфере аргона.

**Ключевые слова:** теплоносители, свинец, висмут, литий, сплавы, эвтектика, реакторные стали, угол смачивания.

# TEMPERATURE DEPENDENCE OF WETTING REACTOR STEELS BY LIQUID LEAD, BISMUTH AND PbBi EUTECTIC MELT WITH LI ADDITIVES IN THE TEMPERATURE RANGE FROM 500 TO 1800 K

#### Alchagirov B.B., Taova T.M., Khokonov Kh.B.

#### Kabardino-Balkarian State University

Wetting angles of the 12Cr18Ni9Ti, 12Cr18Ni10Ti and EK-173 reactor steels surfaces by liquid Pb, Bi and PbBi eutectic melt with Li additives have been measured by a «sessile-drop» method in a wide range of temperatures. Critical wetting temperatures have been found for all the studied systems, where the wetting angles greatly decrease up to  $0^{\circ}$  for some systems. It was revealed a tendency toward improved wetting 12Cr18Ni10Ti steel with higher Li content in the eutectic melt of PbBi. It has been also found that the eutectic PbBi alloy with 20,86 at. % of Li content tends to improve the wetting process under vacuum condition than in a protective argon atmosphere. **Keywords:** heat coolants, lead, bismuth, lithium, vacuum, alloy, eutectic, wettability, reactor steel, wetting angle.

#### Введение

Для решения многих технологических и научных проблем требуются сведения о параметрах, характеризующих границы раздела фаз, из которых смачиваемость является одной из чувствительных характеристик свойств и состояния поверхности материалов. В частности, изучение температурной зависимости угла смачивания  $\theta(T)$  поверхностей твердых тел жидкими металлами и сплавами представляет значительный интерес для разработки новых жидкометаллических теплоносителей, выбора оптимальных технологических условий контакта материалов, а также решения ряда других задач [1–6]. В работе приводятся результаты изучения температурных и концентрационных зависимостей краевых углов смачивания  $\theta(T, x)$  конструкционных материалов ядерных реакторов.

#### Методика эксперимента

Для изучения смачиваемости полированных поверхностей реакторных сталей 12Х18Н9Т. 12Х18Н10Т и ЭК-173 жидкими Pb, Bi и эвтектическим сплавом PbBi с добавками лития в широкой области температур применяется разработанная и подробно описанная нами оригинальная экспериментальная установка [7]. Она позволяет образовать серии фотографий капли на поверхности подложки при запланированных значениях температуры и времени (рис. 1 и 2). Отметим, что наша установка отличается новой оптической системой регистрации изображения капли, которая состоит из прожекторной осветительной системы и цифровой USB-камеры «TC-5». Видеокамера с приемной СМОЅ-матрицей формата 2592×1944 пикселей позволяет получать 8- и 14-мегапиксельные изображения профиля капли со скоростью 10 и более кадров в секунду. Оригинальное программное обеспечение позволяет в автоматическом режиме регистрировать и архивировать получаемые изображения, проводить их цифровую обработку, а также обмер профиля капли и расчеты величин углов смачивания и поверхностного натяжения [8]. Для контроля температуры в печи и системе «подложка-исследуемая капля» к подложке снизу подведен рабочий спай ПП-платино-платинородиевой термопары (Pt-Pt<sub>90</sub>-Rh<sub>10</sub>), ЭДС которой фиксируются электронным микровольтметром G-1202.010 чувствительностью 10<sup>-7</sup> B, позволяющим измерять температуру с точностью от ± 0.1 К при невысоких и до ± 1 К при T ~ 1000К и более. Углы смачивания определялись методом большой капли в широкой области температур до 1800 К с погрешностью 1,5 %.

На рис. 1 представлена схема образования капли заданных компонентных составов и геометрических размеров. Капля сплава наносится на поверхность стали и фотографируется с указанием выбранных температур и времени.



Рис. 1. Схема образования капли заданных значений размеров и компонентных составов для определения углов смачивания

Примеры фотографий капли приведены на рис. 2. Обработка фотографий капли по ее форме и размерам производится автоматически по специально разработанной программе [8]. Составляется таблица значений углов смачивания  $\theta(T,\tau)$  в соответствии с расчётами по результатам обмеров фотографий каждой из капель, строятся графики зависимости углов смачивания от температуры T(K) и времени  $\tau$  (минуты).



Рис. 2. Температурная и временная зависимости смачиваемости поверхности реакторной стали 12X18H10T жидким эвтектическим сплавом Pb<sub>44,5</sub>Bi<sub>55,5</sub> в условиях вакуума 5·10<sup>-4</sup> Па

В экспериментах для приготовления сплавов были использованы висмут марки Ви-0000 (ТУ 48-6-114-89), свинец марки С0000 (ГОСТ 22861-93) и дополнительно очищенный вакуумной перегонкой литий марки ЛЭ-1 (ГОСТ 8774-75). Очистка лития заключалась в многочасовой вакуумной дистилляции при температуре ~ 1000 К и вакууме  $1\cdot10^{-6}$  Па. Очищенный таким образом литий собирался в металлическую ампулу, оканчивающуюся капиллярной трубкой, входное отверстие которой перекрывалось игольчатым затвором. Сплавы приготовлялись весовым методом предварительным сплавлением компонентов в вакууме  $10^{-4}$  Па (компоненты и ампулы взвешивались на аналитических весах с точностью  $\pm 2\cdot10^{-4}$  г).

# Результаты экспериментов и их обсуждение Смачиваемость в системе сталь 12Х18Н9Т – жидкий свинец

Результаты изучения температурной зависимости углов смачивания жидким свинцом поверхности конструкционной стали 12Х18Н9Т приведены на рис. 3. Как видно, в области температур от  $T_{nn}$  до 925 К чистый свинец не смачивает поверхность стали. По мере повышения температуры системы сталь 12Х18Н9Т–Рb краевой угол  $\theta$ (T) дважды проходит через ступенчатое уменьшение углов смачивания в интервале 925–953 К от 100° до 40°, а в интервале 953–980 К угол  $\theta$  уменьшается от 40° до 10° и меньше.

Наличие отмеченных ступенек порога связано, по нашему мнению, с разрушением окисных плёнок свинца и хрома на поверхности стали при отмеченных выше температурах. Действительно, согласно данным фотоэлектронной спектроскопии на поверхностях хромистых сталей разрушение окисной плёнки происходит лишь при температурах выше 873 К; при этом оксид свинца разрушается по схеме  $2PbO_2 \rightarrow 2Pb + O_2$ . В результате при температурах более 873 К на поверхности подложки разрушается оксид свинца, что приводит к интенсивному уменьшению краевых углов смачивания. Процесс уменьшения углов смачивания (рис. 3) протекает часто за считанные минуты.



Рис. 3. Температурная зависимость угла смачивания жидким свинцом поверхности стали 12X18Н9Т в условиях вакуума

Сравнение наших результатов с данными  $\theta(T)$ , полученными П. Проценко [9], который также изучал смачиваемость в условиях вакуума методом «сидящей» капли жидкого свинца на поверхности хромистой стали, мало отличающейся по составу от использованной нами стали 12Х18Н9Т, показало качественное согласие.

Смачиваемость жидким эвтектическим сплавом PbBi реакторной стали 12X18H10T

Результаты компьютерной обработки фотоизображений капли, полученных при изучении температурных и временных зависимостей угла смачивания  $\theta(T,\tau)$  жидкоэвтектическим сплавом (PbBi)<sub>эвт</sub> поверхности стали 12X18H10T, представлены на рис. 4.



Рис. 4. Температурная зависимость смачиваемисти поверхности стали 12X18H10T жидким эвтектическим сплавом Pb<sub>44.5</sub>Bi<sub>55.5</sub> в условиях вакуума

Как видно на этом рисунке, температурный порог перехода от несмачивания к смачиванию эвтектическим расплавом Pb<sub>44.5</sub>Bi<sub>55.5</sub> поверхности стали достигается за 140 минут после начала эксперимента и составляет 920 К.

На рис. 4 приведены два участка температурной зависимости углов смачивания  $\theta(T,\tau)$ : участок 600–923К, на котором углы смачивания остаются практически постоянными и равными около 130°–120°, и участок 923–1223 К, на котором углы смачивания также мало изменяются и составляют около 90°–80°. Таким образом, на стыке двух отмеченных температурных участков обнаруживается «ступенька  $\Delta\theta$ » высотой около 30°, т.е. имеется порог смачиваемости.

Обнаруженный порог смачивания можно объяснить следующим образом. Согласно данным фотоэлектронной спектроскопии и других методов [9–11] на поверхности стали имеются оксидные пленки хрома толщиной в 1÷3 нм, которые с повышением температуры разрушаются. При этом основным компонентом, определяющим степень стабильности оксидной пленки, является оксид хрома, который при 870 К начинает рекомбинировать в вакууме с хромом с образованием летучего оксида по следующей реакции: Cr + Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>→3CrO.

При температурах около 870÷920 К на поверхности стали 12Х18Н10Т происходит процесс разрушения оксида хрома, приводящий к уменьшению углов смачивания стали. Заметим, что в специальных исследованиях поверхностей сталей было показано [5–7,9], что термическая обработка приводит к утоньшению толщины оксидной пленки. Если при комнатной температуре толщина оксидного слоя равна около 2 нм, то при 670 К в вакууме  $10^4$  Па она составляет  $1.2 \div 1.5$  нм, а при 900 К – меньше 0.9 нм.

В изученной нами стали 12Х18Н10Т содержится, согласно ГОСТу 5632-72, около 17–19 мас. % Сг [11, 12], что также должно привести к еще большей зависимости толщины оксидных пленок от температуры. В области высоких температур, как видно на рис. 4, по достижению температуры около 1250 К на зависимости  $\theta(T)$  обнаруживается второй температурный порог смачивания: здесь про-

исходит очень быстрое уменьшение углов смачивания вплоть до нулевых значений при критической температуре смачивания (КТС) T<sub>C</sub> = 1250 К.

При измерениях  $\theta(T,\tau)$  необходимо отметить, что в условиях вакуума, как это четко видно на рис. 4, задолго до наступления критического смачивания подложки каплей эвтектического расплава PbBi (около температурах 1200 K) одновременно с процессом смачиваемости подложки начинается заметное испарение Pb и Bi с поверхности капли. Очевидно, что компонентный состав поверхности капли расплава в этом случае существенно отличается от исходного эвтектического [9,10]. В связи с этим, на наш взгляд, требуется уточнение смысла самого термина КТС [3, 7], поставив его содержание в зависимость от того, в какой среде (вакуум, инертный газ и его давление и т.д.) проводятся опыты по изучению  $\theta(T)$ . Действительно, как показали наши измерения  $\theta(T,\tau)$ , проведенные в атмосфере чистого аргона (рис. 5 и 6) вплоть до температуры 1520 К (максимальная температура опытов), капля эвтектического расплава PbBi остается вполне стабильной по объему.



Рис. 5. Температурная зависимость углов смачивания эвтектическим расплавом Pb<sub>44.5</sub>Bi<sub>55.5</sub> поверхности стали 12X18H10T в инертной среде (аргон)



Рис. 6. Температурная зависимость смачиваемости поверхности реакторной стали 12X18H10T жидким эвтектическим сплавом Pb<sub>44.5</sub>Bi<sub>55.5</sub> в инертной атмосфере (аргон)

При этом краевой угол смачивания при 1400 К не становится заметно меньше 80°, а обнаруженный при измерениях  $\theta(T,\tau)$  в условиях вакуума температурный порог смачиваемости здесь хотя и сохраняется, но оказывается «размытым» вдоль оси температур на 200 К.

#### Смачиваемость в системе сталь ЭК-173-свинец

Отметим, что в ряде работ изучены температурные зависимости угла смачивания  $\theta(T)$  сплавами Pb, Bi и Pb<sub>44.5</sub>Bi<sub>55.5</sub> реакторных сталей 12X18H9T, 12X18H10T, ЭК-173 и других.

На рис. 7–9 приведены данные углов смачивания жидкими свинцом, висмутом и сплавом (PbBi)<sub>эвт</sub> поверхности стали ЭК-173 в зависимости от температуры и времени их контактов [14]. На

рис. 7 показано, что в температурной области  $T_{nn} - 923$  К угол смачивания стали жидким свинцом изменяется с температурой по линейному закону с температурным коэффициентом d $\theta$ /dT =  $-0.04^{\circ}$ /K, и в среднем угол смачивания по абсолютной величине составляет 140–130°.

Характер зависимости  $\theta(T)$  в области высоких температур меняется по сравнению с низкотемпературной областью: после повышения температуры до 923 К за короткое время (около 15 мин) наблюдается быстрое уменьшение углов смачивания от 130° вплоть до 70°. Это означает, что в системе Pb–сталь ЭК-173 обнаруживается КТС. Дальнейшее повышение температуры приводит к интенсивному испарению свинца в вакууме с поверхности капли. Результаты работы [13] (рис. 7b) отличаются от наших данных тем, что на температурной зависимости  $\theta(T)$  смачиваемости жидким свинцом стали ЭК-173 в температурной области от 673 до 1023 К отсутствует порог смачивания, что может быть обусловлено причинами методического характера, так как в обеих работах зависимость  $\theta(T)$  определялась одним и тем же методом лежащей капли на плоской подложке. В частности, в [13] температурная выдержка изученных систем жидкий образец–твердая подложка перед измерениями углов смачивания продолжалась всего 5–10 мин, тогда как в подобных экспериментах она должна быть достаточно продолжительной, с тем чтобы процессы гомогенизации расплавов могли полностью завершиться.



Рис. 7. Температурная и временная зависимости углов смачивания реакторной стали ЭК-173 жидким свинцом [14]: а) 0 − результаты данной работы; b) Δ − результаты работы [13]

В наших опытах измерения θ(T) смачивания поверхности жидкими металлами и их сплавами продолжались более четырех-пяти часов. Таким образом, температурная выдержка исследуемой системы капля–подложка перед каждым измерением составляла около одного часа. Обнаруженный нами порог смачивания в системе свинец–сталь ЭК-173 при температуре 923 К объясняется так же, как и при смачивании свинцом стали 12Х18Н10Т, поскольку сталь ЭК-173 содержит 17,9 % Сг, и это будет приводить к еще большей зависимости толщины окисных пленок от температуры.

# Смачиваемость в системе сталь ЭК-173-висмут

Сталь марки ЭК-173 (с содержанием 1,2 %. Al по массе) в начале не смачивается жидким висмутом вплоть до температуры 873 К (рис. 8). Дальнейшее повышение температуры до 973 К приводит к интенсивному смачиванию стали жидким висмутом: угол смачивания  $\theta(T)$  достигает значения 75° в течение 15÷20 мин, т.е. для системы жидкий висмут–сталь ЭК-173 КТС оказалась около 850 К. При 973 К опыты были прекращены из-за распыления висмута в вакууме. Сравнение наших результатов  $\theta(T)$  с данными работы А. Кашежева и др. по изучению смачиваемости стали ЭК-173 жидким Bi (метод «лежащей капли») показывает, что авторами также были обнаружены КТС в интервале около 923–973 К, что значительно превышает полученное нами значение КТС.



Рис. 8. Температурная и временная зависимости углов смачивания реакторной стали ЭК-173 жидким висмутом: ○ – данные настоящей работы; △ – результаты работы [13]

Причиной несовпадения и некоторой неопределенности данных по КТС с нашими результатами является отсутствие опытных точек на полученной в [13] зависимости  $\theta(T)$  в области температур от 893 К до 993 К, хотя при температуре 993 К на кривой  $\theta(T)$  имеются две экспериментальные точки, соответствующие углам смачивания  $\theta=75^{\circ}$ .

Плохую смачиваемость стали ЭК-173 жидким висмутом в области температур 543–843 К (рис. 8) можно объяснить тем, что примеси Al (1,2 мас%) в самой стали ЭК-173 за счет сегрегации накапливаются на межфазной границе и образуют защитные оксидные пленки. Таким образом, из результатов наших исследований следует, что сталь марки ЭК-173 более устойчива к воздействию расплавленных свинца и висмута при более высоких температурах, чем конструкционная сталь 12Х18Н9Т.

#### Смачиваемость в системе сталь ЭК-173-эвтектический расплав (PbBi)<sub>эвт</sub>

На рис. 9 представлены результаты, полученные нами при изучении температурной зависимости угла смачивания  $\theta(T,\tau)$  жидким эвтектическим сплавом PbBi реакторной стали ЭK-173. Заметно, что зависимость  $\theta(T,\tau)$  остается практически постоянной в области температур  $T_{nn}$  – 993 К, в которой значения углов смачивания составляют 150° в условиях высокого вакуума 10<sup>-4</sup> Па. Повышение температуры системы сталь ЭK-173–эвтектический расплав PbBi от 1020 К до 1273 К приводит к уменьшению углов смачивания. В течение 10–15 мин угол  $\theta$  уменьшается от 150° до 100°, т.е. в системе сталь ЭK-173–эвтектический расплав PbBi обнаруживается КТС  $T_{C}$ ~1000 К. По нашему мнению, наблюдаемое снижение  $\theta(T)$  при температурах выше 1020 К можно объяснить разрушением оксидной пленки PbO эвтектики системы Pb–Bi на границе со сталью.



Рис. 9. Температурная и временная зависимости углов смачивания реакторной стали ЭК-173 жидким эвтектическим расплавом PbBi

Как отмечалось выше, в ряде случаев наши эксперименты по изучению  $\theta(T)$  при повышенных температурах в вакууме приходилось досрочно прекращать из-за высокой летучести Pb, Bi и их эвтектического сплава. По этой причине, а также для сравнения с данными  $\theta(T)$ , полученными в вакууме и газовой среде, нами измерены  $\theta(T)$  в атмосфере аргона (рис. 5, 6 и 12). Из сравнения графиков на рис. 4 и 5, полученных при измерениях  $\theta(T,\tau)$  в условиях вакуума и аргона, видно, что на рис. 4 задолго до наступления смачивания подложки каплей эвтектического расплава PbBi при температурах около 1200 К начинается испарение самой капли [16]. В связи с этим ставится задача изучения смачиваемости в системах в условиях инертной атмосферы (например, в аргоне).

Действительно, как показали наши измерения  $\theta(T,\tau)$ , проведенные в атмосфере чистого аргона (рис. 5 и 6) до температуры 1520 К, капля эвтектического расплава PbBi остается вполне стабильной по объему. При этом краевой угол смачивания при 1400 К не становится заметно меньше 80°, а обнаруженный при измерениях  $\theta(T,\tau)$  в условиях вакуума температурный порог смачивания хотя и сохраняется, но оказывается размытым вдоль оси температур более чем на 300 К (рис. 5).

# Результаты экспериментального изучения температурных зависимостей смачивания поверхностей конструкционных сталей в вакууме и аргоне эвтектическим сплавом (PbBi)<sub>эвт</sub> с добавлением лития

В связи с расширяющимся применением в современной технике и технологии лития и его сплавов [15] нами также были изучены температурные зависимости смачивания реакторной стали 12X18H10T жидкими эвтектическими сплавами (PbBi)<sub>эвт</sub> с добавлением 20,86; 35,1 и 23,60 ат.% Li [12, 15]. Результаты исследований представлены на рис. 10, 11 и 12. Капля расплава (PbBi)<sub>эвт</sub>+20,86 ат.% Li, (сплав Pb<sub>35,3</sub>Bi<sub>43,8</sub>Li<sub>20,9</sub>), сформированная при 700 К, смачивает стальную подложку 12X18H10T сразу после контакта с ней, образуя краевой угол, равный около 75° (рис. 10). Этот угол остается постоянным в течение трех часов, хотя температура за это время достигает около 1600 К, и только после этого начинается быстрое уменьшение краевого угла смачивания до  $\theta = 20^{\circ}$  при КТС  $T_{\rm C} = 1650$  К.









Рис. 11. Температурная зависимость смачиваемости реакторной стали 12X18H10T тройным жидким сплавом (PbBi)<sub>эвт</sub> + 35,1 ат.% Li в вакууме

Как видно на этом рисунке, жидкий расплав  $Pb_{29,2}Bi_{35,7}Li_{35,1}$  во всем температурном интервале измерений 775–1000 К смачивает поверхность реакторной стали 12X18H10T. Вначале в температурном интервале до 800 К происходит достаточно быстрое уменьшение угла смачивания от 60° до 40°, но затем по мере увеличения температуры вплоть до 1000 К угол смачивания, уменьшаясь по линейном закону, достигает значения  $\theta = 27^{\circ}$  при 975 К.

Легко заметить, что лучшее смачивание стали 12X18H10T жидким сплавом, содержащим 35,1 ат.% Li, обусловлено увеличением содержания лития на 12 ат.% в исходном эвтектическом сплаве PbBi, чем в сплаве с 20,86 ат.% Li (рис. 10). Из сравнения графиков зависимостей  $\theta$ (T) на рис. 11 и 12 следует, что угол смачивания  $\theta$ (T) стали 12X18H10T жидким сплавом (PbBi)<sub>эвт</sub> + 23,6 ат.% Li в атмосфере аргона систематически превышает на 40°–70° аналогичную зависимость  $\theta$ (T) при смачивании сплавом (PbBi)<sub>эвт</sub> + 35,1 ат.% Li в вакууме в интервале температуры 800–1000 К.



поверхности стали 12Х18Н10Т в атмосфере аргона

Представляет интерес сравнение политерм угла смачивания  $\theta(T)$  стали 12Х18Н10Т жидкими эвтектическими сплавами (PbBi)<sub>эвт</sub> на рис. 11 и 12, отличающимися друг от друга как по содержанию лития, так и условиями опытов в вакууме 10<sup>-4</sup> Па или в атмосфере аргона. Из сравнения двух политерм  $\theta(T)$  видно, что они существенно отличаются друг от друга – жидкий сплав (PbBi)<sub>эвт</sub>+20,86 ат.% Li в условиях вакуума при всех температурах смачивает сталь, тогда как в атмосфере аргона даже расплав (PbBi)<sub>эвт</sub>+23,56 ат.% Li не смачивает поверхность стали 12Х18Н10Т ( $\theta(T)>0$ ). Более того, в условиях вакуума на зависимости  $\theta(T)$  обнаруживается КТС, которая отсутствует в случае измерений в инертной атмосфере. Лучшая смачиваемость сталей жидкой эвтектикой (PbBi)<sub>эвт</sub> с практически равными добавками лития в условиях вакуума, чем в инертной атмосфере аргона, обусловлена тем, что в вакууме поверхность стальной подложки вокруг капли расплава покрывается тонкой пленкой свинца и особенно висмута – легкоиспаряющимися компонентами эвтектического сплава Pb–Bi, тогда как в атмосфере аргона распыление компонентов смачивающей жидкости затруднено.

#### Выводы

1. Экспериментально построены политермы краевых углов смачивания поверхности стали 12Х18Н10Т жидкими сплавами (PbBi)<sub>эвт</sub> + Li с различным содержанием лития в условиях высокого вакуума и в атмосфере аргона. Установлено улучшение смачиваемости поверхности стали по мере увеличения содержания лития в тройных сплавах Pb–Bi–Li.

2. Обнаружены критические температуры смачивания  $T_C$  поверхности реакторных сталей жидкометаллическими каплями: свинцом, висмутом и эвтектическим сплавом (PbBi)<sub>эвт</sub> с указанием значений критических температур смачивания  $T_C$ .

3. Показана, что реакторная сталь ЭК-173 более устойчива при контакте с жидкими висмутом, свинцом и жидкоэвтектическим сплавом PbBi при высоких температурах, чем конструкционная сталь 12Х18Н9Т.

4. Обнаружена тенденция улучшения смачиваемости стали 12Х18Н10Т с повышением концентрации лития в эвтектическом сплаве (Pb<sub>44,5</sub> Bi<sub>55,5</sub>).

5. Установлены существенные различия данных о смачиваемости стали 12Х18Н10Т в условиях вакуума и инертной атмосферы аргона при высоких температурах. В условиях вакуума поверхность конструкционной реакторной стали покрывается тонкими пленками легко испаряющихся компонентов эвтектического сплава свинца и висмута, что способствует смачиванию.

#### Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант 18-02-01042 а).

#### Библиография

1. Субботин В.И., Арнольдов М.Н., Козлов Ф.А., Шимкевич А.Л. Жидкометаллические теплоносители для ядерной энергетики // Атомная энергия. 2002. Т. 92, вып. 1. С. 31–42.

2. Емельяненко А.М., Бойнович Л.Б. Анализ смачивания как эффективный метод изучения характеристик покрытий, поверхностей и происходящих на них процессов (обзор) // Заводская лаборатория. (Диагностика материалов). 2010. Т. 76, № 9. С. 27–36.

3. Сумм Б.Д., Горюнов Ю.В. Физико-химические основы смачивания и растекания. М.: Химия, 1976. 232 с.

4. Алчагиров Б.Б., Хоконов Х.Б. Смачиваемость поверхностей твердых тел расплавами щелочных металлов и сплавами с их участием. Теория и методы исследования // Теплофизика высоких температур. 1994. Т. 34, № 4. С. 590–626.

5. Арнольдов М.Н., Каржовин В.А., Трофимов А.И. Основы метрологического обеспечения температурного контроля реакторных установок: учебное пособие для вузов. М.: МЭИ, 2012. 248 с.

6. Гладких Н.Т., Дукарев С.В., Криштал А.П. и др. Поверхностные явления и фазовые превращения в конденсированных плёнках / под ред. проф. Н.Т. Гладких. Харьков: ХНУ им. В.Н. Каразина, 2004. 276 с.

7. Алчагиров Б.Б., Дышекова Ф.Ф., Коков З.А., Кясова О.Х., Таова Т.М., Бесланеева З.О., Хоконов Х.Б. Экспериментальная установка для изучения смачиваемости жидкометаллическими расплавами поверхностей твердых тел // Известия РАН. Серия физическая. 2017. Т. 81, № 5. С. 703–708.

8. Коков З.А., Дышекова Ф.Ф., Коков А.А., Алчагиров Б.Б., Кегадуева З.А. Программа автоматизации физического эксперимента по измерению поверхностного натяжения жидкостей методом лежащей капли // Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ № 2015614191 от 08.04.2015. 9. Protsenko P., Terlain A., Jeymond M., Eustathopoulos N. Wetting of Fe-7.8 wt.% Cr stainless steel by molten Pb and Pb-17Li // Proceedings of the 10 international conferenction on fusion reactor materials. Baden-Baden, Germany. 2001. P. 177–182.

10. Ивановский М.Н., Сорокин В.П., Субботин В.И. Испарение и конденсация металлов. М.: Атомиздат, 1976. 216 с.

11. Кирилов П.Л., Терентьев М.И., Денискина Н.Б. Теплофизические свойства материалов ядерной техники / под ред. П.Л. Кириллова. 2-е изд. М.: ИздАт, 2007. 200 с.

12. Alchagirov B.B., Dyshekova F.F., Karamurzov B.S., Taova T.M., Khokonov Kh.B. Wettability of 12Cr18Ni10Ti reactor steel by the eutectic alloy of PbBiLi // Nineteenth symposium on thermophysical properties. June 21-26, 2015. University of Colorado at Boulder. Colorado. USA. P. ID 33–34.

13. Кашежев А.З., Мозговой А.Г., Понежев М.Х., Созаев В.А., Хасанов А.И. Смачивание свинцом и висмутом реакторных сталей // Вестник КБГУ. Сер. физические науки. 2008. Вып. 11. С. 7–8.

14. Алчагиров Б.Б., Дышекова Ф.Ф., Афаунова Л.Х., Алчагирова Л.Г., Тебуева А.Р. Изучение смачиваемости реакторной стали ЭК-173 жидкими свинцом, висмутом и эвтектическим расплавом PbBi // Тяжелые жидкометаллические теплоносители в быстрых реакторах (Теплофизика-2010): тезисы докладов межотраслевого семинара. Обнинск, 2010. С. 79–81.

15. Люблинский И.Е., Вертков А.В., Евтихин В.А. Физико-химические основы использования лития в жидкометаллических системах термоядерного реактора // Вопросы атомной науки и техники. Серия термоядерный синтез. 2007. Вып. 4. С.13–44.

16. Терентьев Д.И., Барбин Н.М., Борисенко А.В., Алексеев С.Г., Попель П.С. Моделирование испарения расплавов Pb+Bi при различных давлениях // XIII Российская конференция по теплофизическим свойствам веществ (с международным участием): тезисы докладов. Новосибирск: Институт теплофизики СО РАН, 2011. С. 253–254.

# ОТРАЖЕНИЕ РЕНТГЕНОВСКОЙ ВОЛНЫ ОТ КРИСТАЛЛА В РАМКАХ ДВУХМАСШТАБНОГО ПРЕДСТАВЛЕНИЯ ВОЛНОВОГО ПОЛЯ

#### \*Дышеков А.А., Хапачев Ю.П., Савинцев А.П.

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

# \*dyshekov@yandex.ru

На основе двухмасштабного представления рентгеновского волнового поля в кристалле в условиях динамической дифракции получено общее выражение для амплитудного коэффициента отражения от идеального кристалла в геометрии дифракции по Брэггу.

Показано, что корректное применение граничных условий приводит к выражению для коэффициента отражения, которое существенно отличается от классического в случае предельно асимметричных схем дифракции. Получено общее выражение для амплитуды зеркально отраженной волны в условиях динамической дифракции, которое переходит в известное соотношение для скользящих углов падения.

**Ключевые слова:** граничные условия, амплитудный коэффициент отражения, асимметричная дифракция.

## **REFLECTION OF THE X-RAY WAVE FROM A CRYSTAL WITHIN THE FRAME OF TWO-SCALE REPRESENTATION OF A WAVE FIELD**

#### Dyshekov A.A., Khapachev Yu.P., Savintsev A.P.

#### Kabardino-Balkarian State University

Based on the two-scale representation of the x-ray wave field in a crystal under dynamic diffraction conditions, a general expression for the amplitude reflection coefficient from an ideal crystal in The Bragg diffraction geometry is obtained.

It is shown that the correct application of boundary conditions leads to an expression for the reflection coefficient, which differs significantly from the classical one in the case of extremely asymmetric diffraction schemes. The derived general expression for the amplitude of the specularly reflected wave in the conditions of dynamic diffraction, which passes into the well-known relation for the grazing incidence angles.

Keywords: boundary conditions, amplitude reflection coefficient, asymmetric diffraction.

#### Введение

В [1, 2] представлена динамическая теория рассеяния рентгеновских лучей в идеальном кристалле на основе анализа решений уравнений Максвелла в среде методами теории возмущений. Основная идея развитого в [1, 2] подхода заключается в нахождении приближенных аналитических выражений для решения векторного волнового уравнения в среде с периодической диэлектрической проницаемостью.

В качестве малого параметра выбирается фурье-компонента поляризуемости кристалла. Для описания случая дифракционного отражения использован известный в теории возмущений метод многих масштабов [3]. Полученные в [1, 2] фундаментальные уравнения представляют собой диффе-

ренциальную форму дисперсионных соотношений, связывающих амплитуды проходящей и дифрагированной волн в условиях динамической дифракции. Они описывают дифракционное волновое поле в идеальном кристалле в двухволновом приближении. Из фундаментальных уравнений [1, 2] следуют известные результаты динамической теории Такаги–Топена для отражения рентгеновской волны от полубесконечного кристалла.

Здесь мы применим теорию [1, 2] для расчета явных выражений для амплитудного коэффициента отражения. Такой расчет оказывается вполне строгим, поскольку подход [1, 2] позволяет использовать классические граничные условия электродинамики сплошной среды.

#### Граничные условия и амплитудный коэффициент отражения

Рассмотрим граничные условия и выясним, в чем состоит принципиальное различие подхода [1, 2] и известных вариантов динамической теории дифракции.

В [1, 2] получено следующее выражение для волнового поля в идеальном кристалле:

$$\mathbf{E} = \exp(i\chi_{H}(\mathbf{Pr})) \Big( \exp(i\kappa_{00}\mathbf{r})\mathbf{e}_{1} + \alpha \exp(i\kappa_{h}\mathbf{r})\mathbf{e}_{2} \Big) c.$$
(1)

Здесь введены обозначения работы [1].

Выражение для волнового поля в кристалле (1) зависит от константы *с*, которая должна определяться граничными условиями задачи. Как известно, в теории Такаги–Топена нет возможности использовать классические граничные условия электродинамики, поскольку отбрасывание вторых производных от амплитуд по координатам понижает порядок уравнения. В итоге граничные условия переопределяют задачу; взамен ставятся новые граничные условия, определяющие лишь амплитуды полей на поверхности кристалла. Такая процедура оказывается вполне корректной при обычных геометриях дифракции, когда углы падения и выхода волн существенно превосходят критические значения.

Выясним теперь, к каким отличиям приводит строгий учет граничных условий в нашей теории.

Коэффициент отражения определяется как отношение усредненных значений нормальных компонент вектора Пойнтинга дифрагированной и падающей волн:

$$R = \left| \frac{c_h^0}{c^0} \right|^2 \cdot \frac{(\mathbf{n} \mathbf{\kappa}_h^0)}{(\mathbf{n} \mathbf{\kappa})}.$$
 (2)

Здесь **n** – единичный вектор нормали, направленный в глубь кристалла; **к**,  $c^0$  и **к** $_h^0$ ,  $c_h^0$  – волновые вектора и амплитуды падающей и дифрагированной волн, соответственно. Индекс 0 означает, что значения указанных величин относятся к внешней среде – вакууму. Таким образом, определение коэффициента отражения связано с нахождением амплитуды дифрагированной волны в вакууме. Эта задача решается с помощью граничных условий.

Как известно, граничные условия требуют непрерывности тангенциальных компонент электрического и магнитного полей, которая является следствием однородности задачи вдоль поверхности. Граничная задача распадается на последовательные этапы, связанные с нахождением  $C_h^0$ . При этом на каждом этапе рассматривается элементарная задача установления связи между амплитудами падающей, прошедшей и зеркально отраженной волн. Решение этой задачи приводит к известным формулам Френеля:

$$c = \frac{(\mathbf{n}, \mathbf{\kappa}) - (\mathbf{n}, \mathbf{\kappa}_R)}{(\mathbf{n}, \mathbf{\kappa}_0 + \mathbf{P}) - (\mathbf{n}, \mathbf{\kappa}_R)} c^0 = \frac{2(\mathbf{n}, \mathbf{\kappa})}{(\mathbf{n}, \mathbf{\kappa}_0 + \mathbf{P}) + (\mathbf{n}, \mathbf{\kappa})} c^0;$$
(3)

$$c_{R} = \frac{(\mathbf{n}\boldsymbol{\kappa}) - (\mathbf{n}, \boldsymbol{\kappa}_{0} + \boldsymbol{\chi}_{H} \mathbf{P})}{(\mathbf{n}, \boldsymbol{\kappa}_{0} + \boldsymbol{\chi}_{H} \mathbf{P}) - (\mathbf{n}\boldsymbol{\kappa}_{R})} c^{0} = \frac{(\mathbf{n}\boldsymbol{\kappa}) - (\mathbf{n}, \boldsymbol{\kappa}_{0} + \boldsymbol{\chi}_{H} \mathbf{P})}{(\mathbf{n}, \boldsymbol{\kappa}_{0} + \boldsymbol{\chi}_{H} \mathbf{P}) + (\mathbf{n}\boldsymbol{\kappa})} c^{0};$$
(4)

$$c_{h}^{0} = \frac{(\mathbf{n}, \mathbf{\kappa}_{h} + \chi_{H} \mathbf{P}) - (\mathbf{n}, \mathbf{\kappa}_{hR})}{(\mathbf{n}, \mathbf{\kappa}_{h}^{0}) - (\mathbf{n}, \mathbf{\kappa}_{hR})} \cdot \frac{2(\mathbf{n}, \mathbf{\kappa})}{(\mathbf{n}, \mathbf{\kappa}_{0} + \chi_{H} \mathbf{P}) + (\mathbf{n}, \mathbf{\kappa})} \alpha c^{0}$$
 (5)

Здесь  $c_R$  – амплитуда зеркально отраженной волны; **к**<sub>hR</sub> – волновой вектор дифракционной волны, зеркально отраженной от нижней стороны границы раздела кристалл–вакуум.

Полученные соотношения позволяют найти не только дифрагированную волну, но также и зеркально отраженную волну, что принципиально отличает наш подход от формализма уравнений Такаги.

Формулы (3)–(5) решают задачу определения амплитуд полей в условиях скользящей некомпланарной дифракции, когда падающая и дифракционная волны оказываются вблизи критических углов ПВО. Они аналогичны соотношениям, полученным в [4], где эта задача решалась с привлечением дисперсионного уравнения четвертого порядка.

Разумеется, здесь должно выполняться соответствие с теорией Такаги для случая больших углов падения и выхода дифракционной волны. Действительно, в этом случае амплитуда зеркальной волны, как и должно быть, стремится к нулю, а коэффициент отражения приобретает вид:

$$R = \frac{\gamma_0 (1 + \chi_0) \beta_H - \operatorname{sgn}(\beta_H) \left[ (\gamma_0 (1 + \chi_0) \beta_H)^2 + 4 \gamma_0 \gamma_H \eta^2 \chi_{\overline{H}} \chi_H \right]^{1/2}}{2 \gamma_H \eta \chi_H} \cdot \frac{\gamma_H}{\gamma_0}.$$
 (6)

Это известное выражение для коэффициента отражения от идеального полубесконечного кристалла – брэгговский столик. Вместе с тем в случае предельно асимметричной дифракции, когда выходящая из кристалла дифракционная волна почти параллельна поверхности, амплитуда модулируется факторами, учитывающими преломление проходящей и дифрагированной волн на границе кристалл–вакуум и дифракционное взаимодействие волн, связанное с вектором **Р**.

#### Заключение и выводы

Представленный в [1, 2] и в данной работе вариант теории динамической рентгеновской дифракции опирается на прямой анализ уравнений Максвелла при определенных модельных представлениях взаимодействия поля со средой, учитывающий наличие решетки, которые в целом согласуются с теорией Эвальда–Лауэ. Такой анализ оказывается возможным при использовании метода многих масштабов, адаптированного к векторному характеру задачи. При этом параметром разложения является величина  $\chi_H$ , что в полной мере соответствует физике дифракционного рассеяния. Подобное соответствие отражается в математической структуре анализируемого уравнения поля в кристалле в условиях динамического рассеяния.

Полученные в [1, 2] выражения для основных характеристик поля в области брэгговского максимума, вытекающие из качественных особенностей распространения волн, соответствуют известным результатам динамической теории. Однако корректное применение граничных условий приводит к выражению для коэффициента отражения, которое существенно отличается от классического в случае предельно асимметричных схем дифракции. Кроме того, представленный подход дает амплитуду зеркально отраженной волны в условиях динамической дифракции, которая, очевидно, не может быть получена в рамках традиционных подходов.

В рамках данной работы ставится задача подробного анализа особенностей динамического рассеяния в скользящих геометриях дифракции.

В заключение отметим наиболее важные, на наш взгляд, отличия и преимущества развитого в данной работе подхода.

Анализируемое волновое уравнение второго порядка без каких-либо дополнительных предположений о возможности взаимодействия преломленной и рассеянной волн автоматически приводит к динамическому характеру рассеяния. Кинематическое рассеяние в таком случае можно рассматривать в известном смысле как искусственный прием, имеющий ограниченную применимость. Дифракционные условия Лауэ возникают как следствие естественных ограничений прямого разложения решения в резонансном случае.

В рамках развитой теории оказывается возможным единое рассмотрение различных геометрических схем дифракции, в том числе скользящей геометрии и прочих поверхностных вариантов, причем порядок дисперсионного уравнения при этом не меняется. Такая ситуация связана с эффективным разделением задачи на построение единого волнового поля в кристалле и нахождение амплитуд полей согласно граничным условиям.

Представленная теория допускает обобщение на случай кристалла с нарушениями решетки. Тем самым реализуется единый подход к учету деформаций и других нарушений во всех схемах дифракции, что особенно важно в случае дифракции в условиях полного внешнего отражения.

К числу преимуществ теории можно отнести определение волнового поля в целом без разделения на преломленную и рассеянную волны. Ясно, что эта особенность теории имеет наибольшее значение при анализе вторичных процессов дифракции.

#### Библиография

1. Дышеков А.А. Пространственное масштабирование в теории рассеяния рентгеновских лучей. Нестандартная динамическая теория // Металлофизика и новейшие технологии. 2010. Т. 32, № 1. С. 13–21.

2. Дышеков А.А. Нестандартная динамическая теория рассеяния рентгеновских лучей в кристаллах // Поверхность. Рентген. синхротрон. и нейтрон. исследования. 2010. № 11. С. 1–10.

3. Найфэ А. Введение в методы возмущений. М.: Мир, 1984. 536 с.

4. Бушуев В.А., Орешко А.П. Зеркальное отражение рентгеновских лучей в условиях резко асимметричной некомпланарной дифракции в кристалле с аморфной пленкой // ФТТ. 2001. Т. 43. С. 906–912.

#### ИССЛЕДОВАНИЕ ПАРАМЕТРОВ УДАРНОГО СЖАТИЯ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

<sup>\*</sup>Куготова А.М.<sup>1</sup>, Кунижев Б.И.<sup>1</sup>, Савинцев А.П.<sup>1</sup>, Кяров А.Х.<sup>1</sup>, Дышеков А.А.<sup>1</sup>, Цечоева А.Х.<sup>2</sup>, Таова Э.Ю.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова <sup>2</sup>Ингушский государственный университет

#### \*kam-02@mail.ru

Изучен процесс высокоскоростного воздействия полиэтиленового ударника на композитный материал на основе полиимида и ударного сжатия материалов на основе поливинилхлорида коротким лазерным импульсом. Рассчитана зависимость функции Грюнайзена от степени динамического сжатия.

Ключевые слова: ударное сжатие, полимерные материалы, лазерный импульс.

#### STUDY PARAMETERS OF SHOCK COMPRESSION FOR POLYMERIC MATERIALS

# Kugotova A.M.<sup>1</sup>, Kunizhev B.I.<sup>1</sup>, Savintsev A.P.<sup>1</sup>, Kyrov A.Kh.<sup>1</sup>, Dyshekov A.A.<sup>1</sup>, Tsechoeva A.Kh.<sup>2</sup>, Taova E.Ya.<sup>1</sup>

# <sup>1</sup>Kabardino-Balkarian State University <sup>2</sup>Ingush State University

The process of the high-speed interaction between the polyethylene impactor and the composite on the basis of polyimide and impacting compress materials on the basis of polyvinylchloride by short laser impulse has been studied. The dependence of the Gruneisen function on the degree of the dynamical compression has been calculated on the basis of the obtained data.

Keywords: shock compression, polymeric materials, laser impulse.

Для физики высоких плотностей энергии большой интерес представляют исследования веществ в условиях интенсивного воздействия. Изучение материалов в волнах ударного сжатия позволяет получить важную информацию для проверки теоретических моделей и описания термодинамики экстремальных состояний.

На основе динамических данных в настоящее время построены полуэмпирические уравнения состояния большого количества металлов и ионных кристаллов [1].

В отношении полимерных материалов, которые находят широкое применение в конструкциях, несущих высокие тепловые и силовые нагрузки, наблюдается иная ситуация – отсутствует необходимая информация по уравнениям состояния, ввиду чего исследования высокоскоростного нагружения полимеров и их поведения в экстремальных условиях необходимо расширять и углублять.

Это обусловило проведение работ по изучению параметров высокоскоростного нагружения полиимида и материалов на основе поливинилхлорида (ПВХ).

На основе полученных данных рассчитывались значения функции Грюнайзена полиимида в экстремальном состоянии.

Были изучены композиты на основе полиимида с начальной плотностью  $\rho_0 = 1.41 \cdot 10^3 \text{кг/m}^3$ .

Процесс высокоскоростного взаимодействия полиэтиленового ударника с массивной мишенью из композита на основе полиимида [2] исследовался на магнитоплазменном ускорителе рельсотронного типа.

По высокоскоростной фоторегистрограмме рассчитывалась зависимость давления на фронте ударной волны от степени динамического сжатия *x* согласно формуле:

$$x = D / (D - u), \tag{1}$$

где *D* – скорость ударной волны в мишени; *и* – массовая скорость.

На рис. 1 видно, что при максимальном значении динамического сжатия *x* = 2.28 давление составляет 0.12 ГПа. Это хорошо согласуется с данными [1].



Рис. 1. Зависимость давления от степени динамического сжатия для композита из полиимида: 1 – проведенные расчеты; 2 – экспериментальные данные [1]

Согласно полученным экспериментальным данным и расчетам по уравнению А.М. Молодца (2) была рассчитана зависимость функции Грюнайзена  $\gamma(x)$  от степени динамического сжатия (рис. 2):

$$\gamma(x) = \frac{2x}{\left[1 + \frac{2}{\left(\gamma_{t} - \frac{2}{3}\right)} + 2\beta T_{0}\right] - x} + \frac{2}{3}, \qquad (2)$$

где  $\gamma_t$  – микроскопический параметр Грюнайзена;  $\beta$  – коэффициент объемного расширения;  $T_0 = 290$  К.



Из рисунка видно, что функция Грюнайзена имеет высокие значения при  $x \le 1.2$ , а затем монотонно падает.

Подобная зависимость была найдена и при исследовании ударно-сжатого полиэтилена [2]. Сходство, видимо, связано с тем, что (2) содержит только общие фундаментальные характеристики вещества.

Для оценки температуры мишени в месте ее контакта с ударником использовалось полуэмпирическое уравнение (3):

$$T = T_0 \cdot \left(\frac{D-u}{D}\right)^{\gamma(x)}.$$
(3)

Эта формула дает хорошее согласие с данными авторов [3,4] для расчета изменения *T* в соответствии со стандартной теорией ударных волн.

Расчеты температуры на фронте ударной волны по уравнению (3) на основе данных, показанных на рис. 1 и 2, представлены на рис. 3.



Рис. 3. Зависимость температуры на фронте ударной волны от степени динамического сжатия для композита из полиимида

Сравнение представленных на рис. 3 данных с результатами [5] показывает, что при самых высоких степенях сжатия (x = 2.28) в месте контакта ударника с мишенью максимальная температура не превышает 600 К.

Таким образом, для оценки температуры на фронте ударной волны при давлениях 0.5–3.0 ГПа можно использовать (3), а расчеты зависимости функции Грюнайзена от степени динамического сжатия можно проводить по (2).

Далее было изучено влияние коротких лазерных импульсов на характеристики ПВХ. Рассматривались причины необратимых изменений электрических параметров, наблюдаемых в ПВХ, после лазерного воздействия [6].

Если в результате необратимых изменений возникают разрывы макроцепей, то возможен рост электрических параметров; появление новых сшивок в макроцепях, напротив, снижает величину электрических характеристик [7]. Разрывы могут быть обусловлены термофлуктуационным и фотодиссоционным механизмами, могут иметь деформационное происхождение, связанное с градиентами температуры в зоне действия электромагнитного импульса и возникновением механических напряжений вследствие неравномерности теплового расширения.

Ударные воздействия, создаваемые короткими лазерными импульсами [8], часто служат причиной возникновения в полимерной среде внутренних напряжений [4, 9], упругопластических волн [10] и т.д.

Как показывают измерения и модельные расчеты, при не очень больших интенсивностях лазерного излучения, когда температура поверхности не достигает точки плавления, воздействие на вещество наносекундных лазерных импульсов с крутым передним фронтом приводит к возникновению в

материале импульсов давления. Форма и длительность импульсов давления практически повторяют лазерный импульс, а амплитуда прямо пропорциональна амплитуде лазерного импульса [11].

На рис. 4 показан результат проведенного в работе [4] моделирования ударных воздействий на полимерный материал, создаваемых лазерным импульсом (импульсная плотность мощности излучения на поверхности мишени  $I = 10^{10}$  Вт/см<sup>2</sup>; длительность лазерного импульса – 100 нс). Внутренние напряжения рассчитывались по абляционному давлению.



Рис. 4. Моделирование ударных воздействий на ПММА, создаваемых лазерным импульсом. Зависимость полных осевых напряжений от времени для нескольких точек по глубине мишени, расположенных на оси симметрии

Согласно оценкам [12], пороги возникновения упругопластических волн  $I_{\rm n}$  зависят от длительности лазерного воздействия  $\tau_{\rm s}$ . В случае одноимпульсного облучения пороговый параметр  $I_{\rm n} / E_{\rm so}$  ( $E_{\rm so}$  – модуль Юнга) может достигать у некоторых сред 30–40, если  $\tau_{\rm s}$  будет порядка 30 нс.

Оценим  $I_{\rm n}$  при  $\tau_{\rm s} = 30$  нс для изученных в экспериментах материалов на основе ПВХ (при  $I = 7 \cdot 10^3 \, \text{Br/cm}^2$ ). Для интервала значений прочностных констант, соответствующего справочным таблицам [13, 14], имеем у ПВХ (пластикат изоляционный)  $I_{\rm n} = 10^5 \, \text{Br/cm}^2$ .

Значение  $10^5$  Вт/см<sup>2</sup> отличается от 7·10<sup>3</sup> Вт/см<sup>2</sup> в 14 раз.

Однако отметим, что пластификаторы, используемые в данном полимере, за счет экранирования полярных групп ПВХ облегчают молекулярную подвижность этого жесткоцепного полимера и тем самым уменьшают  $E_{io}$ .

Кроме того, величина  $E_{io}$  для ПВХ в проведенных опытах могла дополнительно снижаться по ряду причин.

Необходимо иметь в виду, что в экспериментах осуществлялось многоимпульсное воздействие на материал и, следовательно, возможно проявление динамической усталости вещества, т.е. снижение прочности материала под действием периодических нагрузок.

Известно, что механически активированные химические процессы деструкции полимерных цепей играют большую роль в ускорении разрушения органических диэлектриков при многократных деформациях [15].

Помимо этого, следует учесть, что величина средней мощности в лазерном пучке достигала 1.1 Вт, а при такой мощности облучения имеет место нагрев оптически непрозрачного полимера с невысокой температурой стеклования и плавления. В случае нагрева прочностные свойства ( $E_{io}$ ) ПВХ заметно снижаются [16]. Конкретные численные оценки такого снижения пока затруднены, поскольку термодинамические характеристики ПВХ пока недостаточно определены [17].

Отсюда видно, что заметное уменьшение  $E_{io}$  позволяет получить значительно более низкие, чем  $10^5$  BT/cm<sup>2</sup>, пороги возникновения упругопластических волн, которые и являются одной из причин необратимых изменений полимерной среды после воздействия коротких лазерных импульсов.

Таким образом, в представленной работе изучен процесс высокоскоростного воздействия полиэтиленового ударника на композитный материал на основе полиимида и рассмотрены причины необратимых изменений материалов на основе поливинилхлорида вследствие ударного сжатия коротким лазерным импульсом.

#### Библиография

1. Хищенко К.В., Ломоносов И.В., Фортов В.Е., Шленский О.В. Термодинамические свойства пластиков в широком диапазоне плотностей и температур // ДАН. 1996. Т. 349, № 3. С. 322–326.

2. Сучков А.С., Кунижев Б.И., Темроков А.И., Камынин Ю.В. Исследование высокоскоростного удара в полиэтилене // Уравнение состояния вещества: тр. XIII Межд. конф. М., 1992. С. 24–26.

3. Кунижев Б.И., Сучков А.С., Темроков А.И. Исследование высокоскоростного взаимодействия некоторых диэлектриках // Экстремальные состояния вещества: сб. статей. М.: ИВТАН, 1991. С. 169–172.

4. Костин В.В., Кунижев Б.И., Савинцев А.П., Темроков А.И., Фортов В.Е. Разрушение твердотельных мишеней лазерным импульсом // Препринт ИВТАН N 5-392. М.: ОИВТ РАН, 1996. 16 с.

5. Виноградов Б.А., Перепелкин К.Е., Мещерякова Г.П. Действие лазерного излучения на полимерные материалы. Кн. 2. СПб.: Наука, 2007. 140 с.

6. Savintsev A.P., Temrokov A.I. The effect of pulse-periodic laser radiation on polyvinylchloride // High Temperature. 2002. V. 40, N 4. P. 514–518.

7. Тагер А.А. Физикохимия полимеров. М.: Химия, 1978. 544 с.

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

9. Костин В.В., Кунижев Б.И., Савинцев А.П. и др. Действие мощных лазерных импульсов на ПММА // Воздействие интенсивных потоков энергии на вещество: тез. докл. 12 Межд. конф. Сергиев Посад, 1997. С. 29–32.

10. Ударные волны и экстремальные состояния вещества / под ред. В.Е. Фортова, Л.В. Альтшулера, Р.Ф. Трунина и др. М.: Наука, 2000. 425 с.

11. Башарин А.Ю., Каптильный А.Г., Карабутов А.А. и др. Лазерный оптико-акустический метод исследования кривых фазового равновесия веществ в широком диапазоне температур и давлений // Уравнения состояния вещества: тез. докл. 13 Межд. конф. Сергиев Посад, 1998. С. 24–25.

12. Ерофеев М.В., Калин А.А., Моисеев В.А. Пороговые явления при лазерном моделировании высокоскоростного соударения // Воздействие мощных потоков энергии на вещество / под ред. В.Е. Фортова и Е.А. Кузменкова. М., 1992. С. 94–103.

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

14. Рабинович А.В., Хавин З.Я. Краткий справочник химика. М.: Химия, 1978. 392 с.

15. Бартенев Г.М., Зеленев Ю.В. Физика и механика полимерных материалов. М.: Высшая школа, 1983. 392 с.

16. Минскер К.С., Федосеева Г.Т. Деструкция и стабилизация поливинилхлорида. М.: Химия, 1972. 424 с.

17. Бушман А.В., Ломоносов И.В., Фортов В.Е. и др. Уравнения состояния полимерных материалов при высоких плотностях энергии // Препринт ИВТАН. М.: ОИВТ РАН, 1993. 40 с.

# ВКЛАД ПОВЕРХНОСТНОЙ ЭНЕРГИИ В ПРОЦЕСС ПЛАВЛЕНИЯ СФЕР СУБМИКРОННОГО РАЗМЕРА

Гуфан А.Ю.<sup>1,2</sup>, Гуфан М.А.<sup>1</sup>, Гуфан К.Ю.<sup>2</sup>

## <sup>1</sup>Отдел теоретической физики НИИ физики Южного федерального университета <sup>2</sup>ФГАНУ НИИ Спецвузавтоматика

Построена статистико-механическая модель влияния поверхности на теплофизические характеристики плавления кристаллической сферы нанометрового (субмикронного) размера.

Ключевые слова: шарообразное тело, микрообъекты, поверхность твердого тела, плавление.

## SURFACE ENERGY CONTRIBUTION TO THE MELTING PROCESS SPHERE OF SUBMICRONIC SIZE

# Gufan A.Yu.<sup>1,2</sup>, Gufan M.A.<sup>1</sup>, Gufan K.Yu.<sup>2</sup>

# <sup>1</sup>Department of Theoretical Physics, Institute of Physics, Southern Federal University <sup>2</sup>Federal autonomous scientific institution «Spetzvuzavtomatic»

The statistical-mechanical model of the influence of the surface on the thermal characteristics of melting crystal sphere nanometer (sub-micron) size was constructed.

Keywords: spherical body, micro-objects, solid surface, melting.

Свойства частиц субмикронного размера (10÷100 nm) представляют большой интерес как для ряда современных технологических процессов, так и для решения принципиальных задач теории измерений физических характеристик вещества [1, 2]. Проблемы теории измерения свойств связаны с тем, что при уменьшении размеров конденсированного тела его равновесное состояние, геометрические характеристики структуры и термодинамические свойства в значительной степени определяются фактом существования поверхности, ограничивающей объем, занятый веществом [3–5]. Несмотря на значительные усилия в создании теории измерений, многие принципиальные вопросы этого важнейшего раздела науки остаются нерешенными или считаются решенными на уровне получения феноменологических закономерностей. Особенно это относится к измерениям свойств при высоких и сверхвысоких температурах ( $\approx$ 0,1еv $\approx$ 10<sup>3</sup>K), при которых свойства самого вещества могут определяться контактом со станками измерительной капсулы и диффузионными характеристиками атомов веществ, находящихся в контакте [6, 7]. Все процессы в микрообъектах подвержены влиянию самой границы и граничных условий, задаваемых термостатом. Задачи теории измерений на микрообъектах оказываются существенно нелинейными. Поэтому последние годы стали появляться работы, строящие теорию измерений конкретных объектов исходя из основ статистической механики [8].

В нашей работе решается задача построения статистической термодинамики простых объектов, свойства которых исследуются по методике проведения высокотемпературных измерений, разрабатываемой в [9–13]. В этой работе мы ограничиваемся расчетом зависимости относительной ошибки в определении удельной теплоты плавления при использовании формул для макрообъектов при интерпретации результатов эксперимента, проведенного на ливитирующей сфере с кристаллической структурой и числом частиц  $N \approx (4\pi/3)R^3$ .

Будем рассматривать шарообразное твердое тело, имеющее кристаллическую структуру с кубической элементарной ячейкой и состоящее из простого вещества. Ниже дается оценка теплоты фазового перехода плавления такого тела и её сравнение с теплотой плавления, вычисленной без учета некоторых поверхностных эффектов.

Будем считать, что теплота, получаемая объектом от внешнего источника, расходуется на изменение энтропии и работу против внешних сил:  $Q = A_{ext} + T\Delta S$ .

Энтропию системы следует вычислять как сумму энтропии, соответствующей геометрическому свободному объему системы, и энтропии, соответствующей доступному системе объему в пространстве импульсов.

При фазовом переходе плавления работа против внешних сил формируется из работы по изменению объема ( $P\Delta V$ ) и работы по изменению поверхностного натяжения. Для шарообразной жидкой капли поверхностное натяжение равно  $F = \sigma_l L$ , где L – площадь поверхности капли, а  $\sigma_l$  – коэффициент поверхностного натяжения вещества в жидкой фазе. Примем длину элементарной трансляции кристаллической решетки объекта в твердом состоянии за единицу и обозначим исходный радиус объекта R, а коэффициент изменения объема при плавлении – v. Тогда

$$P\Delta V = P(v-1)\frac{4}{3}\pi R^3, \ F_l = \sigma_l 4\pi (vR^3)^{2/3}.$$
 (1)

При вычислении фазового объема, доступного частицам внутри капли, используем условие постоянства кинетической энергии:

$$\sum_{i=1}^{N_1} \left( \frac{p_{x,i}^2}{2m_i} + \frac{p_{y,i}^2}{2m_i} + \frac{p_{z,i}^2}{2m_i} \right) = \frac{3kN_1}{2}T.$$
<sup>(2)</sup>

Здесь  $p_{w,i}$  – компоненты импульса і-й частицы;  $N_1$  – количество частиц внутри капли. В уравнении (2) использована теорема о равнораспределенности, согласно которой суммарная кинетическая энергия частиц составляет  $\frac{3kN_1}{2}T$ . Так как в рассматриваемом нами случае  $m_1 = m_2 = ... = m$ , то уравнение (2) является уравнением сферы в  $3N_1$ -мерном пространстве импульсов с радиусом  $\sqrt{2m\frac{3kN_1}{2}T}$ . Таким образом, соответствующий фазовый объем составляет

$$V_{l,1} = \frac{\pi^{3N_1/2}}{(3N_1/2)!} (3mkN_1T)^{3N_1/2} \left(v\frac{4}{3}\pi(R-1)^3\right)^{N_1}.$$
(3)

Для простоты вычислений будем считать, что частицам, находящимся на поверхности капли, доступен фазовый объем, равный половине фазового объема, доступного частицам внутри капли (компонента импульса, перпендикулярная поверхности капли, должна быть направлена внутрь). В действительности этот фазовый объем связан сложным соотношением с коэффициентом поверхностного натяжения, однако для оценочного расчета данное приближение представляется разумным.

$$V_{l,2} = 2^{-N_2} \frac{\pi^{3N_2/2}}{(3N_2/2)!} (3mkN_2T)^{3N_2/2} (v4\pi(R^2 - R + 1/3))^{N_2}.$$
(4)

Подставив в (3) (4), получим выражение для величины фазового объема, доступного системе в жидком состоянии:

$$N_2 \approx 4/3\pi (3R^2 - 3R + 1), N_1 \approx 4/3\pi (R - 1)^3.$$
 (5)

Вычислим теперь объем фазового пространства для твердого шара. В соответствии с теоремой о равнораспределении, для твердого тела выполняется условие:

$$\sum_{i=1}^{N_3} \left( \frac{p_{x,i}^2}{2m_i} + \frac{p_{y,i}^2}{2m_i} + \frac{p_{z,i}^2}{2m_i} \right) = \frac{3kN_3}{2}T, \qquad (6)$$

где N<sub>3</sub> – число частиц внутри шара.

(6) — уравнение сферы в  $3N_3$ -мерном р-пространстве с радиусом  $\sqrt{3mkN_3T}$ . Будем считать равными значения кинетических энергий всех частиц тела (аналогичное предположение делается в модели Эйнштейна). Тогда фазовый объем для внутренней части твердого шара составляет:

$$V_{s,1} = \left(\frac{4\pi}{3}\sqrt{m^3(3kT)^3} \frac{4\pi(R-1)^3}{3}\right)^{\frac{4\pi(R-1)^3}{3}} (7)$$

Фазовый объем для поверхности твердого тела вычисляется несколько сложнее. В силу того, что кристаллическая решетка кубическая, поверхность шарообразного тела на микроуровне формируется системой террас и ступеней. При этом приблизительно  $9.8R^2$  частицам на поверхности доступно 1/2 объема пространства импульсов, доступного частицам внутри твердого тела;  $1.8R^2$  частицам – 1/4 объема;  $1.52R^2 - 1/8$  объема (мы по-прежнему придерживаемся предположения, что частица не может двигаться вне рассматриваемого объекта). В силу этого фазовый объем, приходящийся на поверхностный слой частиц, составляет:

$$V_{s,2} = \left(1/2*9.8*R^2\right)^{9.8R^2} \left(1/4*1.8R^2\right)^{1.8R^2} \left(1/8*1.52R^2\right)^{1.52R^2} \left(\frac{4\pi}{3}\sqrt{m^3(3kT)^3}\right)^{13.2R^2}.$$
(8)

Энергию поверхностного натяжения твердого шарообразного тела также можно вычислить с учетом наличия на его поверхности террас и ступеней. Площадь поверхности шарообразного тела, имеющего кубическую кристаллическую структуру, составляет  $6\pi R^2$ , откуда

$$F_s = \sigma_s 6\pi R^2, \tag{9}$$

где  $\sigma_s$  – коэффициент поверхностного натяжения вещества в твердом состоянии.

Кроме того, следует также учесть изменение энтропии, связанное с изменением геометрического свободного объема, приходящегося на одну частицу:

$$\Delta S_{V} = k \ln \left( \frac{1 - 4/3\pi r^{3}}{v - 4/3\pi r^{3}} \right), \tag{10}$$

где г – эффективный радиус одной частицы.

Из (5), (7), (8), (10) легко получить выражение для полного изменения энтропии при плавлении объекта. Кроме того, не составляет труда вычислить объемы фазового пространства для твердого и жидкого состояния вещества без учета выделенного положения частиц, находящихся на поверхности образца, относительно частиц внутри его объема:

$$V_{l}' = \frac{\pi^{2\pi R^{3}} (4mk\pi R^{3}T)^{2\pi R^{3}} \left(\frac{4\nu\pi R^{3}}{3}\right)^{\left(\frac{4\pi R^{3}}{3}\right)}}{(2\pi R^{3})!};$$
(11)

$$V_{s}' = \left(\frac{16}{3}\pi^{2}\sqrt{3(mkT)^{3}}R^{3}\right)^{\frac{4\pi R^{3}}{3}}.$$
(12)

На рисунке приведены типичные результаты сопоставления значений удельной теплоты плавления (в расчете на одну частицу) шарообразного твердого тела с учетом и без учета выделенного положения частиц, формирующих его поверхность. В зависимости от значений параметров, выражающих свойства исследуемого вещества, рисунок, естественно, изменяется. Однако можно утверждать, что при реалистичных значениях параметров при радиусе объекта порядка 100–200 межатомных расстояний ошибка в определении теплоты плавления не превышает 1 %.



Рисунок. Относительная ошибка в определении удельной теплоты плавления шарообразного твердого тела при проведении расчетов без учета выделенного положения частиц, находящихся на поверхности тела

Таким образом, измерения, проведенные на сфере радиуса 100 ангстрем и проинтерпретированные на основе соотношений, не учитывающих влияние поверхности сферы, дают относительную ошибку 2 %. Для интересного с точки зрения [9–13] случая  $Ca_2Nb_2O_7$  радиус сферы  $R \sim 100nm - 0.1mkm$ .

#### Работа выполнена при поддержке РФФИ и ЮФУ.

#### Библиография

1. Сергеев Г.Б. Нанохимия. М.: МГУ, 2003. 320 с.

2. Суздалев И.П., Суздалев П.И. Нанокластеры и нанокластерные системы. Сборка, взаимодействие, свойства // Успехи химии. 2001. Т. 70, № 3. С. 237–240.

3. Коротков П.К., Орквасов Т.А., Созаев В.А. Размерный эффект контактного плавления металлов // Письма в ЖТФ. 2006. Т. 32, вып. 2. С. 28–32.

4. Liang L.H., Shen C.M., Du S.X., Liu W.M., Xie X.C., Gao H.J. Increase in thermal stability induced by organic coatings on nanoparticles // Phys. Rev. B. 2004. V. 70. P. 205419.

5. Рехвиашвили С.Ш., Киштикова Е.В. О температуре плавления наночастиц и наноструктурных веществ // Письма в ЖТФ. 2006. Т. 32, вып. 10. С. 50–55.

6. Гуров К.П., Карташкин Б.А., Участе Ю.Э. Взаимная диффузия в многофазных металлических системах. М.: Наука, 1981. 350 с.

7. Любов Б.Я. Диффузионные процессы в твердых средах. М.: Наука, 1982. 320 с.

8. Собко А.А. Теория измерений на микрообъектах // Химия и компьютерное моделирование. 2002. Вып. 10. С. 123–127.

9. Cristiglio V., Hennet L., Guello G., Pozdnyakova I., Bytchkov A. et. al. Combined x-ray and neutron structural investigations of levitated liquid yttrium oxide // Journal of Non-Crystalline Solids / Neutrons, XRay, High Temperature. 2006. V. 352. P. 915–918.

10. Hennet L., Pozdnyakova I., Greaves G.N., Krishnan S., Wilding M., Fearn S., Majerus O., Martin C., Price D.L. Investigations of high temperature liquid oxides with synchrotron radiation // Proceeding of the SRMS-5 Conferece V. / Neutrons, XRay, High Temperature. 2006. V. 18. P. 026548.

11. Hennet L., Pozdnyakova I., Bytchkov A., Cristiglio V., Palleau P., Fischer H.E., Price D.L., Saboungi M.-L. Levitation apparatus for neutron diffraction investigations on high temperature liquids // Review of Scientific Instruments, 2006. V. 77, N 5. P. 053903.

12. Mathiak G., Brillo J., Egry I., Pozdnyakova I., Hennet L., Zanghi D., Bytchkov A., Price D.L., Thiaudière D. Versatile levitation facility for structural investigations of liquid metals // Microgravity-Science and Technology 2006. V. 18, N 3-4. P. 67–72.

13. Hennet L., Krishnan S., Bytchkov A. et al. X-ray diffraction on high-temperature liquids: Evolution towards time-resolved studies // International Journal of Thermophysics. 2005. V. 26, N 4. P. 1127–1136.

#### СЕПАРАЦИЯ ЖИДКОСТИ В СКРЕЩЕННЫХ ЭЛЕКТРИЧЕСКОМ И МАГНИТНОМ ПОЛЯХ

#### \*Кармокова Р.Ю., Кармоков А.М., Рехвиашвили С.Ш., Молоканов О.А.

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

#### \*karrit@mail.ru

Предложена методика и конструкция экспериментальной установки для сепарации жидкости. Выведены уравнения движения отдельной заряженной частицы в вязкой жидкости под действием взаимно перпендикулярных электрического и магнитного полей. Рассмотрено влияние электромагнитного поля на различные типы жидкостей.

**Ключевые слова:** электрическое поле, магнитное поле, сепарация жидкости, конструкция установки, скорость движения, угловая скорость.

#### SEPARATION OF LIQUID IN THE CROSSED ELECTRIC AND MAGNETIC FIELDS

#### Karmokova R.Yu., Karmokov A.M., Rehviashvili S.Sh., Molokanov O.A.

#### Kabardino-Balkarian State University

The technique and design of experimental installation for liquid separation is offered. The was derived an equation of separate charged particle in viscous liquid under the influence of mutually perpendicular electric and magnetic water. Influence of the electromagnetic field on various types of liquids is considered.

**Keywords:** electric field, magnetic field, liquid separation, installation design, speed of the movement, angular speed.

Очистка жидкости от примесей в настоящее время проводится методами дистилляции, обратного осмоса, электролиза, вымораживания и ионного обмена и др. Однако каждый из этих методов обладает недостатками, связанными с образованием накипи, заменой мембран и др. [1, 2]. Для разделения жидких гетерогенных систем используется, например, способ, заключающийся в пропускании жидкости через фильтрующий материал, помещенный в электрическое поле с постоянным знаком и напряженностью не менее 1 В/см [3]. Этот способ не обеспечивает эффективную очистку жидкости от растворенных примесей.

В настоящей работе предлагается новая методика очистки жидкости, обладающей собственной либо привнесенной электропроводностью, и экспериментальная установка, позволяющая более эффективно очищать жидкости с использованием скрещенных электрического и магнитного полей [4, 5].

Конструкция устройства (рис. 1) представляет собой два цилиндрических резервуара *1* и 2. Под первым резервуаром располагается электро- либо постоянный магнит 3. Внутри резервуара *1* помещаются два электрода. Первый кольцевой электрод 4 располагается вблизи дна резервуара по его периметру. Второй электрод 5 размещен по оси резервуара. Подвод очищаемой жидкости обеспечивается через патрубок 6. Для очистки жидкость, находящаяся в резервуаре *1*, подвергается воздействию взаимно перпендикулярных электрического и магнитного полей.

При этом на частицу примеси действуют несколько сил: сила тяжести, сила Архимеда и центростремительная сила, а если частица имеет заряд, то и сила Лоренца. При этом концентрация примеси в жидкости вблизи дна резервуара увеличивается, а в верхней части уменьшается. После завершения процесса очистки (электромагнитного разделения) чистая жидкость и жидкость, обогащенная примесями, выводятся из системы через патрубки 7 и 8 в соответствующие резервуары 9 и 2. Благодаря конструкции установки процесс можно проводить непрерывно либо циклически.



Рис. 1. Схема установки для электромагнитной очистки жидкости: *1* – основной резервуар, в котором производится очистка; *2* – резервуар для сбора загрязненной жидкости;
 *3* – постоянный магнит (электромагнит); *4* – периферийный электрод; *5* – центральный электрод;
 *6* – патрубок подвода очищаемой жидкости; *7* – патрубок отвода очищенной жидкости;
 *8* – патрубок отвода загрязненной жидкости; *9* – резервуар сбора очищенной жидкости

Электрическое поле приводит в направленное движение носители заряда в жидкости. На пришедшую в движение таким образом частицу с зарядом *q* в магнитном поле с индукцией *B* действует сила Лоренца *F*<sub>л</sub>, направленная перпендикулярно движению заряженной частицы по закону:

#### $F_{\Pi}=qvB\sin\alpha$ ,

где α – угол между направлением вектора магнитной индукции и вектора скорости движения заряженной частицы *v*. Под действием этой силы проводящая жидкость приводится во вращательное движение. При постоянной величине пропускаемого тока через жидкость линейная скорость *v* движения жидкости постоянна:

$$v = \frac{F_{\pi}}{qB\sin\alpha}$$

а угловая скорость вращения  $\omega = v/r$  уменьшается от центра к периферии сосуда, то есть появляется градиент скорости в радиальном направлении. Так как угловая скорость обратно пропорциональна радиусу вращения, ее можно записать в виде:

$$\omega = \frac{F_{\pi}}{rqB \sin\alpha}.$$

Также возникает градиент скорости и в вертикальном направлении, так как ток через жидкость пропускают в нижней части сосуда. Эти явления создают перепад давления в жидкости от периферии к центру сосуда сверху вниз. В результате растворенные, как нейтральные, так и ионизованные примеси, содержащиеся в жидкости, собираются в нижней части в центре сосуда.

Итак, в результате указанных действий на дисперсные частицы, имеющие плотности, отличные от очищаемой жидкости, или на растворенные в жидкости примеси действует несколько сил: сила тяжести, сила Архимеда и центростремительная, а также для заряженных частиц – сила Лоренца. Результирующая всех этих сил направлена в нижнюю часть центра сосуда, так как кольцевой электрод расположен в нижней части сосуда, и жидкость имеет наибольшую скорость раскручивания именно в этой части. Поэтому примеси и растворенные примеси, содержащиеся в жидкости, собираются в этой части сосуда. Оттесненную таким образом жидкость с примесями выпускают по нижнему патрубку в сосуд для отвода примесей. Очищенную жидкость выпускают по верхнему патрубку. Весь процесс можно проводить непрерывно при одновременном поступлении очищаемой жидкости и выведении очищенной жидкости и сконцентрированных примесей либо циклически.

Для описания процесса очистки нами была построена математическая модель [4] и выведены следующие уравнения движения от времени *t* отдельной заряженной частицы в вязкой жидкости под действием электромагнитного поля:

$$u(\mathfrak{g}) = -\frac{i\nu_0}{\gamma + i\omega} \left( e^{-(\gamma + i\omega t)} - \right); \tag{1}$$

$$z(\mathfrak{z}) = \frac{\alpha}{\gamma} \left( \gamma t + e^{-\gamma t} - \right), \qquad (2)$$

где *z* – координата, направленная по оси вверх; *u* – тангенциальная координата;  $\alpha = (qE_z + 4\pi a^3 g \Delta \rho/3)/m$ ;  $\gamma = 6\pi\eta a/m$ ;  $\omega = qB/m$ ; *m* – масса частицы;  $E_z$  – нормальная компонента электрического поля; *g* – ускорение свободного падения; *a* – радиус частицы примеси;  $\eta$  – коэффициент вязкости;  $\Delta \rho$  – разность плотностей вещества примеси и очищаемой жидкости;  $v_0$  – некоторая начальная скорость движения примеси в направлении, перпендикулярном магнитному полю.

При малой вязкости и  $t \to \infty$  выражения (1) и (2) перепишутся в виде:

$$u(\mathfrak{g}) = -\frac{v_0}{\omega} \left( e^{-i\omega t} - \right); \tag{3}$$

$$z(\mathbf{i}) = \alpha t \,. \tag{4}$$

Таким образом определяем, что заряженная примесь в плоскости, перпендикулярной магнитному полю, будет вращаться по окружности с частотой  $\omega = qB/m$  и, кроме того, смещаться вниз к электродам по линейному закону (4), т.е. пропорциональна магнитной индукции и заряду.

В общем случае рассмотренная задача является нелинейной, так как смещение примеси к электродам при неизменном напряжении приводит к увеличению потребляемого тока. Но это увеличение будет происходить до тех пор, пока вся имеющаяся примесь не сконцентрируется вблизи электродов при максимальном токе. При этом можно считать, что очистка жидкости в верхней части резервуара уже завершена. Экспериментальным путем установлено, что оптимальное отношение объема очищаемой жидкости к напряженности магнитного поля находится в пределах от 0,002 до 0,1 л/(кА/м).

Для отработки методики были проведены эксперименты по очистке с несколькими различными типами жидкостей: вода с взвешенными частицами; водопроводная и грунтовая вода; растворы морской соли; раствор медного купороса в воде; моторное топливо (дизельное и бензина марки А-76). Напряженность магнитного поля в этих экспериментах составляла 50 кА/м, а напряженность электрического поля – от 800 до 2000 В/м. Объем обрабатываемой жидкости составлял от 1 до 3 л, а время воздействия – до 20 минут.

Для оценки степени очистки обрабатываемой жидкости определялся элементный состав, измерялись оптические коэффициенты пропускания и измерялось удельное электрическое сопротивление до и после воздействия. Состав определялся на волновом рентгенофлуоресцентном спектрометре ARL ADVANT'X, а оптические коэффициенты пропускания измерялись на спектрофотометре СФ-26. Для воды с взвешенными частицами наблюдалось уменьшение содержания этих частиц, что подтверждается значительным увеличением коэффициентов оптического пропускания, которые измерялись на длинах волн 300, 500 и 700 нм. При этом удельное электрическое сопротивление жидкости увеличилось от 0,6 до 2,8 кОм м, что свидетельствует о выведении из жидкости ионов.

В экспериментах с водопроводной и грунтовой водой измерялось содержание таких примесей, как Th, Nb, Ca, Sn, Si, Al, Fe, Mg до и после воздействия в течение 15 минут. В результате воздействия для всех указанных примесей установлено понижение их содержания до 70 %.

Для растворов морской соли с концентрациями 2,5; 3,5 и 5 масс. % определялось содержание Cl, Ca, Al и Si (основной компонент морской соли – NaCl). После 15-минутного воздействия содержание хлора уменьшалось почти вдвое. При этом содержание примесей Ca, Al и Si также уменьшилось, причем для кальция – более чем в 3 раза, а для алюминия и кремния – незначительно.

На рис. 2. показаны результаты экспериментов с 10 % водным раствором медного купороса. В процессе воздействия в течение 15 минут зафиксировано удаление из раствора некоторых примесных веществ. Кроме этого, уменьшилось содержание основного вещества  $Cu_2SO_4$  в растворе, что отражено на графике как относительное изменение концентрации меди и серы ( $-\Delta C/C_0$ , сплошные линии). При этом раствор стал светлее, что свидетельствует о увеличении оптического коэффициента пропускания на длинах волн 300, 500 и 700 нм ( $\tau$ , пунктирные линии).



Рис. 2. Изменения состава (–ΔС/С<sub>0</sub>, сплошные линии) и оптического коэффициента пропускания на длинах волн 300, 500 и 700 нм (τ, пунктирные линии) для 10 % водного раствора Cu<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> в зависимости от времени воздействия *t* 

Эксперименты с широко применяемыми моторными видами топлива проводили при меньшем напряжении на электродах, то есть при напряженности поля 800 В/м. Напряженность магнитного поля составляла 50 А/м, время воздействия – 20 мин. Эффект воздействия оценивали по содержанию хлора, серы и кремния (табл. 1), а также по изменению оптического коэффициента пропускания (табл. 2).

Таблица 1

	Дизельное топливо			Бензин А-76		
Элементы относ		став, имп./с	ИЗМ.,	изм., относ. состав, имп./		ИЗМ.,
	до очистки	после очистки	%	до очистки	после очистки	%
CI	593	234	60,5	294	206	30
S	4552	4305	5,4	346	328	5,2
Si	72	68	5,3	80	62	22,6

# Элементный состав образцов дизельного топлива и бензина А-76 до и после воздействия в течение 20 минут

Таблица 2

# Оптические коэффициенты пропускания т, дизельного топлива и бензина А-76 до и после воздействия в течение 20 минут

Длина волны.	Дизельное топливо			Бензин А-76		
	τ, %		ИЗМ	τ, %		изм
HM	до	после	%	до	после	%
	очистки	очистки		очистки	очистки	
300	58	63	8,6	80	83	3,7
500	80	84	5	82	86	4,9
700	82	87	6,09	82	85	3,7

Как видно из табл. 1, в моторных топливах содержание всех анализируемых элементов уменьшается, и наибольшее изменение испытывает хлор. Данные по коэффициентам пропускания показывают улучшение прозрачности, что также свидетельствует об очистительном эффекте воздействия.

Таким образом, эксперименты со всеми типами исследованных жидкостей показывают, что предложенная методика очистки в скрещенных электрическом и магнитном полях позволяет эффективно очищать как от дисперсных частиц, так и от растворенных компонентов при малых энергозатратах. Во всех исследованных жидкостях наибольший эффект сепарации обнаруживается для хлора.

Авторы выражают благодарность ЦКП КБГУ «Рентгеновская диагностика материалов» за оказанную помощь в экспериментах по определению элементного состава образцов.

#### Библиография

1. Привалова Н.М., Двадненко М. В., Некрасова А.А. Привалов Д.М. Исследование сорбционных свойств фильтрующих материалов // Научный журнал КубГАУ. 2017. № 126 (02). С. 1–10.

2. Двадненко М.В., Привалова Н.М., Лявина Е.Б., Процай А.А., Динченко Ю.В. Использование сорбционной технологии для очистки нефтесодержащих сточных вод // Фундаментальные исследования. 2009. № S5. C. 45–46.

3. Андреев В.С. Выделение дисперсных частиц из жидкостей с использованием электростатического эффекта // Патент РФ 2077955. 30.09. 1994

4. Кармокова Р.Ю., Рехвиашвили С.Ш., Кармоков А.М. Теоретическая модель и экспериментальная установка для очистки жидкости // Материалы республиканской конференции студентов, аспирантов и молодых ученых. Перспективные инновационные проекты молодых ученых КБР. 2011. С. 208–212.

5. Кармоков А.М., Кармокова Р.Ю., Гидов Х.Ш., Рехвиашвили С.Ш. Способ очистки жидкости и устройство для его осуществления // Патент РФ № 2540609. 22.12.2014.

# ПЕРЕРАСПРЕДЕЛЕНИЕ ПРИМЕСЕЙ В ЖИДКИХ МЕТАЛЛАХ ПОД ДЕЙСТВИЕМ СКРЕЩЕННЫХ МАГНИТНОГО И ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ПОЛЕЙ

#### Дышекова А.Х., Кармоков А.М.

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

#### aminatdh@mail.ru

В работе представлена упрощенная математическая модель движения жидкого металла в цилиндрическом сосуде при воздействии скрещенных магнитного поля и электрического тока. Получено распределение по сечению проводящего канала примесей в жидком свинце в зависимости от их плотности.

Ключевые слова: магнитное поле, электрический ток; очистка, жидкий металл, примеси.

# **REDISTRIBUTION OF IMPURITIES IN LIQUID METALS UNDER THE ACTION OF CROSSED MAGNETIC AND ELECTRIC FIELDS**

#### Dyshekova A.H., Karmokov A.M.

#### Kabardino-Balkarian State University

In work the simplified mathematical model of the movement of liquid metal in a cylindrical vessel at influence of the crossed magnetic field and electric current is presented. Distribution on the section of the carrying-out channel of impurity in liquid lead depending on their density is received.

Keywords: magnetic field, electric current; cleaning, liquid metal, impurity.

Получение особо чистых материалов с контролируемым содержанием примесей является важной задачей в современных технологических процессах создания приборов и устройств нового поколения в различных отраслях промышленности, таких как электроника, космическая техника, атомная энергетика и др.

Под действием скрещенных электрического и магнитного полей жидкие проводящие материалы приводятся во вращательное движение. Скорость вращения определяется напряженностью магнитного поля и силой тока, протекающего через жидкость. При этом следует ожидать, что примеси или инородные частицы, содержащиеся в жидкости, будут перераспределяться по объему под действием различных сил – силы тяжести, выталкивающей силы, силы внутреннего трения и др.

В настоящей работе сделана попытка оценить распределение скорости движения жидкости с учетом краевых эффектов, связанных со стенкой сосуда, в которой находится жидкость, и (в зависимости от этого) перераспределение взвешенных частиц, отличающихся от матрицы по плотности.

Рассматривается задача об отыскании стационарных течений жидкости в кольцевом канале прямоугольного сечения (рис. 1).



Рис. 1. Геометрия канала

Для задачи предполагается: 1) жидкость практически однородна, обладает постоянными во всем объеме плотностью  $\rho$ , кинематической вязкостью  $\nu$  и проводимостью  $\sigma$ ;

2) для упрощения расчета считаем, что жидкость полностью заполняет канал;

3) боковые стенки канала (R=R<sub>±</sub>) идеально проводящие, дно и крышка (Z=±a) – изоляторы;

4) канал помещен во внешнее однородное магнитное поле, которое направлено вдоль оси Z;

5) электрический ток подводится к жидкости через боковые стенки [1, 2].

Стационарное течение проводящей жидкости в магнитном поле описывается уравнениями МГД [3]:

$$(\mathbf{V}\nabla)\mathbf{V} = -\nabla \frac{P}{\rho} + \nu\Delta \mathbf{V} + \frac{1}{c\rho}\mathbf{J} \times \mathbf{B}; \qquad (1)$$

$$div\mathbf{V} = 0 ; \tag{2}$$

$$rot \mathbf{B} = \frac{4\pi}{c} \mathbf{J}; \tag{3}$$

$$div\mathbf{B} = 0,; \tag{4}$$

$$\mathbf{J} = \sigma \left( -\nabla \Phi + \frac{1}{c} \mathbf{V} \times \mathbf{B} \right).$$
 (5)

Здесь приняты обозначения: V – поле скоростей жидкости; B – полное магнитное поле; Ф – электрический потенциал; J – плотность электрического тока; P – давление; с – скорость света. Уравнение (1) является уравнением Навье – Стокса с учетом силы Лоренца. Уравнение (2) – условие несжимаемости жидкости. Уравнения (3), (4) – уравнения Максвелла для магнитного поля, а (5) представляет собой закон Ома в движущейся среде.

В работе [2] для упрощения анализа этих уравнений предлагается перейти к таким безразмерным величинам, как

$$\mathbf{V} = \mathbf{V}_0 \mathbf{v}; \quad \mathbf{B} = \mathbf{B}_0 \mathbf{b}; \quad \mathbf{R} = \mathbf{ar}; \quad \mathbf{P} = \rho \mathbf{V}_0 \mathbf{p}; \quad \Phi = \frac{\mathbf{V}_0}{c} a \mathbf{B}_0 \varphi,$$

где  $V_0$  – какая-то характерная скорость жидкости;  $B_0$  – внешнее магнитное поле.

Тогда система (1)-(5) переписывается в виде:

$$(\mathbf{v}\nabla)\mathbf{v} = -\nabla p + \operatorname{Re}^{-1}\Delta\mathbf{v} + Al\,rot\mathbf{b}\times\mathbf{b};\tag{6}$$

$$div\mathbf{v} = \mathbf{0}; \tag{7}$$

$$\nabla \varphi = \mathbf{v} \times \mathbf{b} - \operatorname{Re}_{m}^{-1} rot \mathbf{b} ; \qquad (8)$$

$$div\mathbf{b} = 0,\tag{9}$$

где введены традиционные безразмерные параметры:
Re = 
$$\frac{aV_0}{v}$$
; Re<sub>m</sub> =  $\frac{4\pi\sigma aV_0}{c^2}$ ;  $Al = \frac{B_0^2}{4\pi\rho V_0^2}$ 

- число Рейнольдса, магнитное число Рейнольдса и число Альфена соответственно.

Тогда границами области будут стенки  $\Gamma_1$ : r = r<sub>±</sub> = R<sub>±</sub>/a, крышка и дно  $\Gamma_2$ ; z=±1.

Для решения системы (6)–(9) необходимо задать граничные условия. Стандартное гидродинамическое условие – обращение в нуль скорости вязкой жидкости на неподвижных стенках [4]:

$$\mathbf{V}|r_1, r_2 = 0. (10)$$

На непроводящих стенках при  $Z = \pm$  а имеем:

$$J_Z|_{Z=\pm a}=0,$$

что означает отсутствие нормального тока на поверхности изолятора.

На идеально проводящих стенках должно выполняться условие эквипотенциальности ( $\Phi$  = const), что означает отсутствие тангенциальной составляющей электрического поля. Тогда из закона Ома и условия (10) получается:

$$J_{r}|_{R=R_{+}}=0$$

Переписывая два последних условия в безразмерном виде с учетом (3), получаем:

$$(rot\mathbf{b})_{z}\big|_{r_{2}} = 0; \tag{11}$$

$$(rot\mathbf{b})_t\Big|_{t_t} = 0. \tag{12}$$

Отсутствие тангенциального тока на боковых поверхностях приводит к непрерывности тангенциального магнитного поля на этих поверхностях. С учетом еще и условия непрерывности нормальной компоненты магнитного поля на нижней и верхней поверхности жидкости имеем:

$$b_z|_{r_1,r_2} = 1.$$
 (13)

Система уравнений (6)–(9) с граничными условиями (10)–(13) в работе [1] решена в линейном приближении, а в работе [2] разработан численный метод, являющийся обобщением итерационного алгоритма Гаусса – Зейделя. Полученные тем и другим методом результаты качественно совпадают.

Основной характеристикой движения металлической жидкости в скрещенных магнитном и электрическом полях в геометрии рис. 1 является радиальная зависимость тороидальной скорости от г. Практически во всем объеме канала зависимость этой скорости имеет вид ~1/г в сечении Z=0 (рис. 2).



Рис. 2. Тороидальная скорость в сечении Z=0 (в единицах V<sub>0</sub>)

Как отмечено в [2], имеется существенная особенность течения в кольцевом канале, которая состоит в том, что оно обладает поперечными (полоидальными) компонентами скорости и индуцированного магнитного поля. Полоидальная скорость образует четыре ячейки, причем в нижней половине канала вращение жидкости происходит в одном направлении, а в верхней половине – в противоположном.

Таким образом, в проводящей жидкости, помещенной в скрещенных электрическом и магнитном полях возникают градиент давления и зависимость скорости движения жидкости от радиуса. Если имеется двухкомпонентная жидкость (матрица плюс примесь), то примесь должна перераспределяться по объему. Предполагая, что локальная функция распределения примеси мало отличается от максвелловской, можно оценить ее концентрацию в разных областях пространства. В самом деле, концентрация n ~ exp(-E/kT), где E – полная энергия частицы.

Но тороидальная скорость обратно пропорциональна радиусу, следовательно, кинетическая энергия, связанная с ней, обратно пропорциональна квадрату радиуса. Это приводит к перераспределению примеси в пространстве. Аналогичная ситуация и с потенциальной энергией частицы. Давление в жидкости есть функция протекающего тока и величины магнитного поля, что также приводит к перераспределению примеси. В данном случае можно пренебречь влиянием гравитационного поля в силу ее малости по сравнению с вкладами от других факторов.

Полоидальные течения жидкости наиболее интенсивны вблизи электродов, особенно вблизи центрального. В этих областях происходит интенсивное перемешивание жидкости, что можно использовать для эффективной экстракции примеси из жидкости.

Выбор режима очистки материала зависит от характерных величин тороидальной скорости и углового момента:

$$M_{0} \equiv aV_{0} = \frac{I_{0}}{4\pi\sqrt{\sigma\rho\nu}}, \quad V_{0} = \frac{M_{0}}{a}.$$

Из изложенного можно оценить перераспределение примеси в жидком свинце в зависимости от значения тороидальной скорости. Если считать, что распределение примеси подчиняется максвелловскому закону, то для двух разнесенных в пространстве точек с координатами  $r_1$  и  $r_2$  отношение концентрации примеси в этих точках пропорциональны:

$$\frac{n_1}{n_2} = e^{\frac{-(E_2 - E_1)}{kT}}$$

где Е<sub>1</sub>, Е<sub>2</sub> – кинетические энергии, связанные с тороидальным движением.

Для оценки возможности разделения примеси висмута в свинце используются следующие данные: ток  $I_0=10^4$  А; плотность свинца  $\rho=10880$  г/м<sup>3</sup>; кинематическая вязкость  $\nu=2.43\cdot10^{-5}$  м<sup>2</sup>/с. Тогда значение тороидальной скорости равно  $V_0=15$  м/с. При этом кинетическая энергия получается равной  $4.5\cdot10^{-3}$  Дж при температуре T=600 K, а отношение концентрации  $n_1/n_2=1.0045$ . Изменение концентрации в разных точках пространства  $r_1$  и  $r_2$  позволяет предположить возможность очистки свинца от примеси висмута при N-ном числе вращений. В зависимости от плотности примеси она будет оттесняться либо к центральному электроду, либо к периферийному.

Следует указать еще на существование такого эффекта – движение жидкости в магнитном поле должно сопровождаться температурным эффектом – возникновением градиента температуры между электродами.

Таким образом, оценка движения проводящей жидкости в скрещенных магнитном и электрическом полях показывает, что по сечению вращающейся жидкости может происходить перераспределение примесей. В зависимости от соотношения плотностей основного вещества и примеси, последнее может оттесняться к центру вращения или на периферию. Тогда в средней части образца возможно получение материалов особой чистоты.

# Библиография

1. Алхасов Р.М., Дышекова А.Х., Кармоков А.М. Движение проводящей жидкости под влиянием магнитного поля и электрического тока // Теплофизические свойства веществ: труды II междун. семинара. Нальчик. 2006. С. 173–176.

2. Хальзов И.В., Смоляков А.И. Журнал технической физики. 2006. Т. 76. С. 28-35.

3. Shercliff J.A. A textbook on magnetohydrodynamics. London, 1965. 265 p.

4. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Теоретическая физика: учебное пособие // Гидродинамика. Т. VI. М., 1986. 736 с.

# КОМПЬЮТЕРНОЕ ИЗМЕРЕНИЕ ВОЛЬТАМПЕРНОЙ ХАРАКТЕРИСТИКИ Элементов электронных схем

#### \*Калмыков Ш.А., Каров Б.Г., Лосанов Х.Х.

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

#### \*kshagir@mail.ru

Разработана и создана установка для компьютерного измерения вольтамперных характеристик элементов электронной техники на базе аналого-цифрового преобразователя ZET-210 и персонального компьютера. Проведенная апробация показала возможность измерения вольтамперных характеристик со средней погрешностью, не превышающей 1 %.

**Ключевые слова:** персональный компьютер, компьютерное измерение, вольтамперная характеристика, аналого-цифровой преобразователь, аппроксимация, программное обеспечение, ZETLab, диод, виртуальные приборы, экспонента, анализ.

## COMPUTER MEASUREMENT OF VOLTAMPER CHARACTERISTICS OF ELEMENTS OF ELECTRONIC CIRCUITS

#### Kalmykov Sh.A., Karov B.G., Losanov Kh.Kh.

#### Kabardino-Balkarian State University

An installation for computer-aided measurement of the current-voltage characteristics of electronic components based on the analog-digital converter ZET-210 and a personal computer has been developed and created. The performed approbation showed the possibility of measuring current-voltage characteristics with an average error not exceeding 1 %.

**Keywords:** personal computer, computer measurement, volt-ampere characteristic, analog-digital converter, approximation, software, ZETLab, diode, virtual devices, exponent, analysis.

#### Введение

Базовыми компонентами современной электроники являются полупроводниковые приборы и создаваемые на их основе полупроводниковые интегральные микросхемы. С повышением сложности технологии их производства возрастают требования к техническим характеристикам и функциональным возможностям электроизмерительных приборов, предназначенных для исследования полупроводниковых структур. Это прежде всего связано с необходимостью измерения параметров полупроводниковых приборов и элементов сформированных интегральных микросхем для оперативного контроля качества технологических процессов и быстрого реагирования для приведения технологического маршрута изготовления микросхем в соответствие с нормативной.

Для этих целей при создании современных полупроводниковых приборов и интегральных микросхем используются анализаторы параметров полупроводниковых структур. Они позволяют выполнять автоматизированные измерения вольтамперных характеристик (BAX), набирать статистические данные, обрабатывать их по различным встроенным алгоритмам и на основе результатов обработки осуществлять идентификацию параметров «Spice-моделей», конструктивно-технологических и электрофизических параметров [1].

ВАХ полупроводниковых приборов и материалов снимают также для научных целей. Снятие вольтамперной характеристики имеет решающее значение для анализа характеристик электронных приборов и материалов. Из ВАХ можно найти статические и динамические параметры дискретных полупроводниковых приборов и элементов интегральных микросхем.

В последнее время большое внимание уделяется вопросам получения наносруктурированных покрытий для целей микро- и наноэлектроники, медицины и т.д. На основании анализа ВАХ возможна косвенная оценка степени наноструктурированности сверхтонких пленок металлов на Si-подложке [2].

Для исследования солнечных элементов наиболее важным с практической точки зрения является измерение вольтамперной характеристики, т.к. на её основе может быть определена эффективность преобразования энергии солнечным элементом, степень влияния паразитных сопротивлений и т.д. [3].

ВАХ также позволяет установить параметры, определяющие основные свойства материалов.

Также необходимо внедрение новых информационных технологий в учебный процесс для подготовки квалифицированных исследователей и инженеров в области естественных наук. Для этого на физическом практикуме целесообразно использовать современное оборудование, сопрягаемое с ЭВМ.

Компьютерные измерения отличаются от традиционных тем, что персональный компьютер (ПК) служит элементом измерительной цепи на всех этапах сбора, обработки, отображения и сохранения измеренной информации. Преимущества компьютерных измерений заключаются в многофункциональности и минимально необходимом количестве приборов. С помощью преобразователей аналоговых и цифровых сигналов осуществляется сбор данных с исследуемого объекта и ввод-вывод данных в ПК. ПК с помощью измерительного программного обеспечения (ПО) осуществляет обработку и отображение измерительной информации. Таким образом, использование компьютерных технологий измерения в физическом практикуме существенно сокращает требуемый объем оборудования, расширяет измерительные и исследовательские возможности практикума, повышает его производительность. Компьютерные измерения и моделирование позволяют практически освоить современные теоретические и экспериментальные методы исследования полупроводниковых приборов и интегральных схем.

В настоящее время разработан целый ряд устройств для исследования свойств полупроводниковых структур, в том числе и структур металл–диэлектрик–полупроводник (МДП) [1,2]. Некоторые из них не позволяют автоматизировать процесс измерения, что приводит к большим временным затратам и трудоемкости. Другие, которые позволяют это сделать, отличаются крайне высокой стоимостью и значительной сложностью, что исключает их использование отечественными разработчиками [4].

Например, стоимость установок для измерения параметров полупроводниковых приборов типа ИППП-1 [5], сопрягаемых с компьютером, составляет около 600–700 тыс. руб., а зарубежные – в 3–4 раза дороже [6].

В качестве многофункциональной платы сбора данных в компьютерной системе, работающей по интернет-технологии, применен модуль типа NI PCI-6221M [7], стоимость которого превышает \$1000 [8].

Современные успехи в развитии микроэлектроники позволяют создавать измерительные автоматизированные комплексы с достаточно широкими возможностями для экспрессной аттестации элементов по их ВАХ при сохранении низкой стоимости комплекса.

Наиболее доступными в связи с относительной дешевизной средствами для создания автоматизированных систем измерения, оперативной обработки результатов измерений и их наглядной интерпретации являются виртуальные приборы (ВП). Одним из основных разработчиков по созданию виртуальных измерительных приборов и систем является программный пакет LabVIEW фирмы National Instruments, используемый в системах сбора и обработки данных, а также для управления техническими объектами и технологическими процессами [9]. На российском рынке представлен ряд фирм (ZetLab, L-Card), мало уступающих National Instruments по техническим возможностям в создании средств автоматизации измерений электрических величин [10, 11].

В работе [12] описывается измерительная система на базе модуля ZET-210 и программного обеспечения ZETLab для измерения параметров пассивных элементов электрической схемы, а в [13] – измерительная система, созданная одним из авторов данной статьи для компьютерного измерения критической температуры сверхпроводников.

#### Экспериментальные результаты

В данной работе приводится описание разработанной и созданной авторами статьи автоматизированной установки для компьютерного измерения параметров полупроводниковых приборов и элементов интегральных микросхем на базе модуля АЦП/ЦАП ZET-210 и программного обеспечения ZETLab 2012 г. выпуска. Наиболее важным с практической точки зрения является исследование вольт-амперной характеристики полупроводниковых приборов и элементов интегральных микросхем.

На рис. 1 представлена принципиальная схема измерительной системы для снятия ВАХ элементов электрических схем.



Рис. 1

В данном модуле отсутствует управляемый источник напряжения. В связи с этим смещение в цепь, состоящую из последовательно соединённого объекта исследования Rx и эталонного резистора Rн, подается от непрерывно регулируемого низкоомного источника напряжения постоянного тока типа Statron 3221.

Эталонный резистор Rн служит одновременно датчиком тока (токоизмерителем) и токоограничителем. Выходы стабилизатора Statron 3221 снабжены 10-оборотными винтовыми резисторами, что обеспечивает плавную регулировку выходного напряжения и тока. Вращение ручки регулятора осуществляется микродвигателем постоянного тока. Скорость изменения напряжения смещения на объекте исследования достигается изменением напряжения питания микродвигателя.

Следует отметить, что в связи с низким входным сопротивлением модуля ZET-210 (2 кОм) непосредственное измерение падения напряжения на диоде ведет к искажению ВАХ. Поэтому измеряется ЭДС источника, равная суммарному падению напряжения ( $U_n$ ) на  $R_x+R_\mu$  и падению напряжения ( $U_\mu$ ) на низкоомном токоизмерительном сопротивлении  $R_\mu = 10$  Ом, которые подаются на дифференциальные входы 1–2 и 3–4 модуля ZET-210 соответственно. После запуска программы ZETLab и источника смещения АЦП переводит аналоговые сигналы с  $R_x+R_\mu$  и  $R_\mu$  в цифровые и передает по USB-кабелю ПК. ПК, находящийся в режиме двухкоординатного самописца, автоматически чертит зависимость падения напряжения на нагрузке  $U_{\rm H}$  от суммы падений напряжения на объекте исследования и на нагрузке  $(U_{\rm n}=U_{\rm x}+U_{\rm H})$ . Одновременно он создает файл (таблицу зависимости  $U_{\rm H}=F(U_{\rm n})$ ) численных значений измеряемых величин.

ВАХ диодов измерялась также в ручном режиме. При этом падения напряжений измерялись непосредственно на диоде и токоизмерительном сопротивлении поочередно мультиметром МУ-68, входное сопротивление которого составляет более 100 МОм для диапазона напряжения, в котором проводились измерения ВАХ.

В дальнейшем обработку результатов измерений проводили в пакете программ Origin.

В таблице результатов падение напряжения  $U_{\rm H}$  на нагрузке  $R_{\rm H}$  по закону Ома переводили в ток I, а падение напряжения на диоде  $U_{\rm x}$  находили как  $U_{\rm n}-U_{\rm H}$  и строили график ВАХ, т.е. зависимости  $I(U_{\rm x})$  исследуемого объекта.

На рис. 2 представлены ВАХ диода Д226Б, полученные в ручном (а) и автоматическом (б) режимах. Анализ полученных результатов в этих режимах приводит к одним и тем же выводам.

ВАХ, полученные в ручном и автоматическом режимах, дают одинаковое значение порогового напряжения, равное ~0,6 В и совпадающее со значением, характерным для Д226Б и измеряемым мультиметром МУ-68.





ВАХ, измеренные в обоих режимах, аппроксимируются экспоненциальными функциями вида y = a·exp(b·x). В таблице представлены параметры этой экспоненты.

Таблица

Параметры аппроксимации результатов измерений ВАХ диода Д226Б

В ручном режиме	В автоматическом режиме
a 2,75121E-4 ± 6,06484E-5	a 3,84392E-4 ± 4,71645E-5
b 0,01394 ± 2,73851E-4	b 0,01446 ± 1,67643E-4
Adj. R-Square 0,99908	Adj. R-Square 0,99863

Как видно из таблицы, степень корреляции экспериментальных ВАХ с указанной экспонентой составляет более 99,8 % в заданных на графиках диапазонах тока и напряжения. ВАХ диода Д226Б, измеренные до своих предельных значений тока и напряжения, т.е. до 300 мА и 1000 мВ соответственно, аппроксимируются экспонентой несколько хуже, но не меньше 99 %. Это, очевидно, вызвано неизбежным нагревом кристалла диода, ощутимым при значительных прямых токах.

Исследования диода Шоттки типа 1N5818 дали такие же результаты.

В заключение отметим, что описанная здесь компьютерная система в сопряжении с прецизионным позиционером (зондовой установкой) типа ЭМ-6040 [14] позволит также проводить измерения для аналитического и межоперационного контроля микро- и наносистем на пластине перед монтажом их в корпус.

Система может быть также применена в учебном процессе для проведения практикума по электронике.

#### Библиография

1. Абрамов И.И., Дворников О.В. Тенденции и проблемы проектирования прецизионных аналоговых интерфейсов // Нано- и микросистемная техника. 2005. № 10. С. 23–29.

2. Томилин С.В., Яновский А.С., Томилина О.А., Микаелян Г.Р. Исследование вольтамперных характеристик наноструктурированных пленок Pd на Si-подложке после вакуумного отжига // Физика и техника полупроводников. 2013. Т. 47, вып. 6. С. 250–263.

3. Ляпунов Д.В. Наногетероструктуры кремния с квантовыми точками германия // Научное сообщество студентов XXI столетия. Естественные науки: сб. ст. № 1. С. 151–158.

4. Давыдов В.Н., Троян П.Е., Зайцев Н.Г., Беляев С.В. Автоматизированный комплекс для исследования полупроводниковых структур // Известия Томского политехнического университета. 2006. Т. 309, № 8. С. 42–53.

5. Лисенков Б.Н. Измеритель параметров полупроводниковых приборов ИППП-1. Минск: ОАО «МНИПИ», 2006. 113 с.

6. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: https://www.priborelektro.ru/product/price/izmeriteliparametrov-poluprovodnikovykh-priborov-tranzistorov-22/1108.html.

7. Глинченко А.С., Егоров Н.М., Комаров В.А., Сарафанов А.В. Исследование параметров и характеристик полупроводниковых приборов с применением интернет-технологий. М.: ДМК Пресс, 2008. 352 с.

8. [Электронный pecypc]. – Режим доступа:http://www.ni.com/ru-ru/support/model.pci-6221.html.

9. Тревис Дж. LabVIEW для всех. М.: ДМКПресс; ПриборКомплект, 2005. 544 с.

10. Электронное оборудование для промышленной автоматизации L-CARD [Электронный ресурс]. – Режим доступа: http://www.lcard.ru.

11. Измерительные средства ZETLAВ [Электронный ресурс]. – Режим доступа: http://www.zetlab.ru.

12. Костин И.В., Нилова Л.И., Шевченко С.С. Физический практикум на базе модуля ЦАП-АЦП ZET 210 // Естественные и математические науки в современном мире. Новосибирск: СибАК, 2013. № 12. С. 83–87.

13. Калмыков Ш.А. Компьютерное измерение критической температуры сверхпроводников // Изв. КБНЦ РАН. 2015. Т. 1, № 6. С. 16–23.

14. Дворников О., Лисенков Б., Шульгевич Ю., Толкун А. Новые возможности анализа вольтамперных характеристик полупроводниковых приборов // Компоненты и технологии. 2007. № 9. С. 211–214.

# ХИМИЯ

УДК 678

# ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТНЫЕ КОМПОЗИТЫ С УЛУЧШЕННЫМИ ГАЗОБАРЬЕРНЫМИ СВОЙСТВАМИ

# Мамхегов Р.М., Слонов А.Л., Мамхегова М.Р., Хаширова С.Ю.

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

#### mamheg@bk.ru

Получены композиты ПЭТ/ПБТ с содержанием последнего от 5 % до 90 %. Изучены структурные изменения в композитах и их влияние на барьерные свойства конечного продукта.

**Ключевые слова:** кристаллизация, температура стеклования, совместимость полимеров, степень кристалличности, барьерные свойства.

# POLYETHYLENE TEREPHTHALATE COMPOSITES WITH IMPROVED GAS BARRIER PROPERTIES

### Mamkhegov R.M., Slonov A.L., Mamkhegova M.R., Khashirova S.Yu.

### Kabardino-Balkarian State University

*PET / PBT composites with the content of the latter from 5 % to 90 % were obtained, structural changes in the composites and their influence on the barrier properties of the final product were studied.* 

**Keywords:** crystallization, glass transition temperature, polymer compatibility, degree of crystalline, barrier properties.

На сегодняшний день полиэтилентерефталат (ПЭТ) является самым распространенным материалом для создания упаковочной тары и бутылок для розлива различной продукции [1]. Привлекательность этой упаковки, легкая переработка вторичного материала делают ПЭТ уникальным материалом, но степень сохранности естественных свойств различных продуктов, защита их от таких внешних факторов, как свет, газ, влага, тепло оставляют желать лучшего из-за низких барьерных свойств ПЭТ [2]. В связи с этим весьма актуальными считаются работы, направленные на разработку полиэтилентерефталатной тары с улучшенными барьерными свойствами и низкими значениями газопроницаемости. Все ведущиеся исследования в этой области можно разделить на три основных направления:

1) создание многослойной тары, один из слоев которого обладает барьерными свойствами;

2) создание барьерного поверхностного покрытия на однослойную тару;

3) создание однослойной тары из композитного материала на основе ПЭТ с повышенными барьерными свойствами.

Последнее направление считается наиболее экономически выгодным с точки зрения технологии получения высокобарьерного материала. Исходя из этого были выполнены исследования, направленные на разработку полимерных композитов на основе полиэтилентерефталата (ПЭТ) и полибутилентерефталата (ПБТ) путем введения небольших количеств ПБТ в полимерную матрицу ПЭТ.

Экспериментальная часть

В качестве объектов исследования были использованы сополимер полиэтилентерефталата с изофталевой кислотой марки SPET 8200 Л (ПЭТ) производства OAO «Могилевхимволокно» и полибутилентерефталат (ПБТ) марки D 201 производства Shinity (Китай). Композиты были получены методом экструзионного смешения в расплаве на двухшнековом экструдере с шестью зонами нагрева (L/D = 36). Температура переработки по зонам составляла 230–265 °C, скорость вращения шнеков 190–210 мин<sup>-1</sup>. Полученные таким образом композитные материалы гранулировались, затем вторично экструдировались при максимальной температуре 265 °C на одношнековом экструдере с плоско-щелевой головкой, где получали пленки толщиной 150–200 мкм, которые сразу же охлаждались в воде.

Перед изучением термических свойств образцы пленок выдерживались 15 минут в сушильном шкафу при температуре 90 °C (чтобы снять внутренние напряжение), а затем сушились при 60 °C в течение 1 часа под вакуумом. Теплофизические параметры композитов определяли методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) с использованием прибора DSC 4000 фирмы Perkin Elmer (США). Скорость нагрева образцов в среде воздуха составляла 10 °C/мин.

Полученные композиты ПЭТ/ПБТ были исследованы методом ДСК при следующих условиях:

1) выдержка при 30 °С в течение 1 мин;

2) нагрев с 30 °С до 280 °С со скоростью 10 °С/мин;

3) выдержка при 280 °С в течение 1 мин.

Основные теплофизические параметры, полученные в ходе вышеуказанных этапов, представлены в таблице.

Таблица

Состав	T <sub>c</sub> , °C	Τ <sub>κ</sub> , °C	Т <sub>п</sub> , °С	ΔН <sub>к</sub> , Дж/г	ΔН <sub>п</sub> , Дж/г	Хк, %
ПЭТ <sub>экс</sub>	78	134	248	25	37	9
5 %	77	124	248	26	44	13
10 %	77	113,5	248,5	20	43	16
20 %	71	109 (122)	249	23	46	16,5
30 %	70	101	248 (217)	19	46	20
50 %	65	100	248 (217)	5	45	29
60 %	70/79	91	248,5/218,5	8	54	33
80 %	70/80	90	245/220	0,5	59	42
ПБТ <sub>экс</sub>	_	_	223	_	49	35

Результаты ДСК-анализа композитов ПЭТ/ПБТ

Из таблицы видно, что температуры стеклования ( $T_c$ ) и кристаллизации ( $T_\kappa$ ) ПЭТ равномерно снижаются с увеличением содержания ПБТ, однако температура плавления остается постоянной, что указывает на неизменность структуры образующихся кристаллитов.

При содержании до 10 % ПБТ (рис. 1) проявляется одиночный тепловой эффект, соответствующий плавлению кристаллитов ПЭТ. Повышение содержания ПБТ до 20 % и выше приводит к появлению второго эндотермического пика в области плавления ПБТ. Это говорит о том, что при данных соотношениях полимеры образуют самостоятельные кристаллические структуры. Кристаллографические параметры соответствующих элементарных ячеек, по-видимому, не позволяют им сокристаллизоваться (кривые 5, 6).



Рис. 1. Термограммы ДСК композитов ПЭТ/ПБТ: 1 – 100/0; 2 – 95/5; 3 – 90/10; 4 – 80/20; 5 – 70/30; 6 – 50/50

В связи с проявлением общего пика плавления при малых концентрациях ПБТ и с тем, что при повышенных концентрациях ПБТ окончание второго пика (ПБТ) не достигает базовой линии, было принято решение рассчитывать общую энтальпию для всего эндотермического пика, как это показано на рис. 1. Исходя из этого для определения степени кристалличности использовалась формула:

$$X_{\kappa} = (\Delta H_{\pi} - \Delta H_{\kappa}) (1 + R) / (\Delta H_{1}^{0} + R \Delta H_{2}^{0}),$$

где  $\Delta H_n$  и  $\Delta H_k$  – общие значения энтальпии плавления и кристаллизации смеси из стеклообразного состояния; *R* – соотношение компонентов (масс. %);  $\Delta H_1^0$  – энтальпия 100 % кристаллического ПЭТ (135 Дж/г);  $\Delta H_2^0$  – энтальпия 100 % кристаллического ПБТ (141 Дж/г) [3].

Из таблицы видно, что степень кристалличности композитов ПЭТ/ПБТ последовательно повышается с увеличением содержания последнего. Так как скорость кристаллизации ПБТ существенно выше, при малых концентрациях (до 10 %) он может выступать в качестве зародышеобразователя кристаллизации, на что указывает повышение энтальпии плавления ПЭТ в смесях ПЭТ/ПБТ. Однако начиная с содержания ПБТ в 20 % наблюдается снижение энтальпии ПЭТ за счет увеличения площади под кривой плавления ПБТ (рис. 1). Значения теплоты плавления для ПЭТ в композитах с уже отдельно кристаллизующимися фазами равны 39, 33, 14 Дж/г для 20-, 30- и 50-%-го содержания ПБТ соответственно. Видимо, при более высоких концентрациях ПБТ нарушает регулярность структуры ПЭТ и затрудняет его способность к кристаллизации.

Вызывает затруднение определение температуры стеклования чистого ПБТ на термограмме ДСК (рис. 1). Несмотря на это, можно утверждать, что композиты ПЭТ/ПБТ имеют общий одиночный пик стеклования, что говорит о совместимости данных полимеров в аморфной области, о чем сообщается в ряде работ [4]. Равномерное снижение температур стеклования и кристаллизации, по-видимому, связано с повышением сегментальной подвижности макромолекул ПЭТ. Температура стеклования ПБТ, согласно литературным данным, существенно ниже, чем у ПЭТ (от 35 до 60 °C), поэтому полибутилентерефталат может спровоцировать преждевременный выход из стеклообразного состояния [5]. А кристаллическая часть ПБТ может содержать, как говорилось ранее, центры кристаллизации ПЭТ, что приводит к снижению температуры холодной кристаллизации. Однако при повышенных концентрациях ПБТ энтальпия кристаллизации снижается в связи с затруднениями цепей ПЭТ к переориентации.

Дальнейшее исследование композитов ПЭТ/ПБТ методами ДСК и газовой хроматографии было направлено на изучение зависимости степени кристалличности и газопроницаемости по  $CO_2$  и  $O_2$  от процентного соотношения ПЭТ с ПБТ.



Рис 2. Зависимость степени кристалличности X<sub>к</sub> и газопроницаемости по O<sub>2</sub> и CO<sub>2</sub> композитов ПЭТ/ПБТ от содержания ПБТ

Известно, что степень кристалличности полимера имеет прямое отношение к его проницаемости, так как кристаллиты в основном не проницаемы для газов. Однако, несмотря на закономерное повышение степени кристалличности композитов с увеличением содержания ПБТ вплоть до 80 % (рис. 2), аналогичного повышения барьерных свойств не происходит. Из рисунка следует, что наиболее высокими барьерными свойствами по отношению к обоим газам обладает композит ПЭТ + 5 % ПБТ. Составы с содержанием до 30 % ПБТ имеют более низкие значения газопроницаемости по  $CO_2$ относительно исходного ПЭТ. Повышение концентрации ПБТ до 20 % не ухудшает барьерных свойств по  $O_2$ , вместе с тем при повышении концентрации ПБТ от 30 до 70 % газопроницаемость по  $O_2$  заметно увеличивается. У композиций с содержанием ПБТ свыше 70 % происходит улучшение барьерных свойств как по кислороду, так и по углекислому газу. По-видимому, имеющаяся между этими свойствами зависимость не является однозначной. Очевидно, что барьерные свойства материала зависят от различных факторов. Несмотря на образование большого числа кристаллитов, вероятно, имеет место тот факт, что данные полимеры не сокристаллизуются, в результате чего формируется более дефектная структура, чем при возможной идеальной сокристаллизации. Однако небольшие концентрации ПБТ благоприятно влияют на барьерные свойства ПЭТ.

Таким образом, результаты выполненных исследований показывают, что модификация промышленного ПЭТ небольшим количеством ПБТ (5 %) является достаточно перспективным направлением для создания полиэтилентерефталатных композитов с улучшенными барьерными свойствами.

#### Библиография

1. Зелке С., Кутлер Д., Хернандес Р. Пластиковая упаковка. СПб.: Профессия, 2011. 560 с.

2. Брукс Д., Джайлз Д. Производство упаковки из ПЭТ / под ред. О.Ю. Сабсая. М.: Профессия, 2010. С. 122–156.

3. Sole K. Polymer compatibility and incompatibility principles and practices, mmi press symposium series. New York: Harwood Academic Publishers, 1982. V. 2. P. 383–411.

4. Avramova N. Amorphous poly(ethyleneterephthalate)/poly(butyleneterephthalate) blends: miscibility and properties // Polymer. 1995. V. 36, № 4. P. 801–808.

5. Stocco A., La Carrubba V., Piccarolo S., Brucato V. The solidification behavior of a PBT/PET blend over a wide range of cooling rate // Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics. 2009. V. 47. P. 799–810.

УДК 678.6/.8

# ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ВОЛОКНОНАПОЛНЕННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИФЕНИЛЕНСУЛЬФОНА

#### \*Ржевская Е.В., Слонов А.Л., Мусов Х.В., Тлупов А.Ф., Афаунов Ш.А., Хаширова С.Ю.

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

# <sup>\*</sup>elena.r-1382@mail.ru

В работе представлены результаты исследования механических свойств волокнонаполненных композитов на основе полифениленсульфона.

**Ключевые слова:** полифениленсульфон, углеродные волокна, стеклянные волокна, механические свойства, твердость.

# INVESTIGATION OF MECHANICAL PROPERTIES OF FIBER-FILLED MATERIALS BASED ON POLYPHENYLENE SULFONE

#### Rzhevskaya E.V., Slonov A.L., Musov Kh.V., Tlupov A.F., Afaunov Sh.A., Khashirova S.Yu.

#### Kabardino-Balkarian State University

The paper presents the results of a study of the mechanical properties of fiber-filled composites based on polyphenylene sulfone.

Keywords: polyphenylene sulfone, carbon fibers, glass fibers, mechanical properties, hardness.

#### Введение

Полифениленсульфон (ПФСн) – аморфный, гетероцепной полимер, содержащий в основной цепи повторяющиеся группы SO<sub>2</sub> (схема 1) [1].



Схема 1

Углеродные (УВ) и стеклянные волокна (СВ) являются перспективным армирующим наполнителем для суперконструкционного высокотемпературного ПФСн [2, 3]. ПФСн используется в основном как конструкционный материал для изготовления изделий, работающих длительное время в экстремальных условиях без ухудшения физико-механических и электрических характеристик. Ранее [4] нами была изучена теплостойкость волокнонаполненных композитов на основе ПФСн.

Целью данной работы являлось исследование механических свойств композитных материалов на основе полифениленсульфона и влияние длины волокна и концентрации волокнистых наполнителей (УВ и СВ).

#### Экспериментальная часть

В работе использовались молотые УВ и СВ со средней длиной волокна 0,2 мм и рубленые УВ и СВ со средней длиной волокна 3 мм производства фирмы R&G, Германия.

Углеродные и стеклянные волокна были предварительно подвержены термической обработке при 420 °С в течение 5 часов для удаления низкотемпературных аппретов.

В качестве полимерной матрицы для композиционных материалов использовался синтезированный в Лаборатории прогрессивных полимеров КБГУ им. Х.М. Бербекова ПФСн на основе 4,4'-дигидроксидифенила и 4,4'-дихлордифенилсульфона [5, 6] с характеристической вязкостью около 0,4 дл/г.

Композиты получали смешиванием на высокоскоростном смесителе, а затем в расплаве на двухшнековом экструдере марки Twin Tech Screw 10 mm фирмы Twin Tech (Великобритания) с пятью зонами нагрева при максимальной температуре 355 °C и скорости вращения шнеков 60 об./мин.

Композиционные материалы после экструдирования отливались на литьевой машине марки SZS-20 Haitai Machinery (Китай) при температуре расплава 390–400 °C и температуре формы 180 °C.

Для проведения механических испытаний применяли универсальную испытательную машину с бивинтовым подъемом траверсы, усилием 20 кН (фирма GOTECH, модель TCS-2000 Тайвань). Испытания на статический изгиб проводили по ГОСТу 4648-2014, на определение модуля упругости при растяжении – по ГОСТу 9550-81, на разрыв – по ГОСТу 11262-80. Измерение твердости по Шору (шкала D) проводилось согласно ГОСТ 24621-91 на твердомере Hildebrand (Германия).

#### Результаты и обсуждения

Композиты на основе ПФСн были получены с содержанием 10, 20, 30 и 40 % молотых и рубленых УВ и СВ. Полученные образцы кондиционировались согласно ГОСТу 12423.

Было проведено исследование основных механических свойств композиционных материалов с УВ и CB различной длины и концентрации.

Волокнистые наполнители благодаря высокому отношению продольных размеров к поперечным оказывают армирующее воздействие, повышая прочность и модуль упругости материала. Как видно из рис. 1, модуль упругости как при изгибе, так и при растяжении монотонно растет с повышением концентрации УВ. Композиты с содержанием длинных волокон (3 мм) имеют более высокие значения механических свойств, что, по-видимому, обусловлено более эффективной передачей напряжения и сопротивлением нагрузкам [7–10]. Жесткость при изгибе при введении 40 % УВ повышается в 6,4 (0,2 мм) и 6,9 раза (3 мм), а при растяжении в 4 (0,2 мм) и 4,6 раза (3 мм).



Рис. 1. Зависимость модуля упругости при изгибе (а) и растяжении (б) композитов на основе ПФСн от концентрации УВ с<sub>ув</sub> с длиной наполнителя 0,2 мм (1) и 3 мм (2). Горизонтальная штриховая линия показывает значение Е<sub>изг</sub> и Е<sub>р</sub> ПФСн без наполнителя

Проведено аналогичное исследование влияния стеклянных волокон (CB) различной длины и концентрации на свойства ПФСн. Испытание полученных композитов на основе ПФСн и CB показало, что, как и в случае с УВ, модуль упругости при изгибе и растяжении растет пропорционально содержанию наполнителя (рис. 2). Более наглядно разница свойств в зависимости от длины волокон наблюдается при испытаниях на изгиб: введение CB с длиной 3 мм более существенно повышает модуль упругости. При испытаниях на растяжение разница также имеется, но менее значительная. Однако в сравнении с УВ прирост модуля упругости при введении CB гораздо ниже: при 40 %-м содержании модуль изгиба выше соответствующего значения исходного ПФСн в 2,7 (0,2 мм) и 3 раза (3 мм), а при растяжении – в 2,4 раза в обоих случаях (0,2 и 3 мм).



Рис. 2. Зависимость модуля упругости при изгибе (а) и растяжении (б) композитов на основе ПФСн от концентрации СВ с<sub>СВ</sub> с длиной наполнителя 0,2 мм (1) и 3 мм (2). Горизонтальная штриховая линия показывает значение Е<sub>изг</sub> и Е<sub>р</sub> ПФСн без наполнителя

Также волокнистые наполнители повышают предел прочности при изгибе и растяжении (рис. 3). Из графиков видно, что рост прочности как при изгибе, так и при разрыве достаточно велик и в первую очередь зависит от концентрации наполнителя. При этом не замечено существенной разницы между значениями предела прочности при разрыве композитов с УВ 0,2 и 3 мм. Разница более очевидна при испытаниях на изгиб: УВ с длиной 3 мм обеспечивают более высокие значения прочности. Показатель прочности при изгибе при 40 %-м содержании УВ повышается в 2,9 раза в обоих случаях (0,2 и 3 мм), а при разрыве в 1,8 (0,2 мм) и 2 раза (3 мм).



Рис. 3. Зависимость прочности при изгибе (а) и разрыве (б) композитов на основе ПФСн от концентрации УВ с<sub>ув</sub> с длиной наполнителя 0,2 мм (1) и 3 мм (2). Горизонтальная штриховая линия показывает значение  $\sigma_{\mu_3\Gamma}$  и  $\sigma_{pp}$  ПФСн без наполнителя

Введение СВ приводит к повышению предела прочности при изгибе и растяжении, как и в случае с УВ, но не так значительно (рис. 4). При содержании 10 % СВ значения прочности практически не зависят от длины волокон, однако дальнейшее повышении концентрации показывает более существенное армирующее действие длинных волокон, и чем выше концентрация, тем разница более очевидна.



Рис. 4. Зависимость прочности при изгибе (а) и разрыве (б) композитов на основе ПФСн от концентрации УВ с<sub>ув</sub> с длиной наполнителя 0,2 мм (1) и 3 мм (2). Горизонтальная штриховая линия показывает значение  $\sigma_{\mu_{3r}}$  и  $\sigma_{pp}$  ПФСн без наполнителя

Прочность при изгибе повысилась в 1,5 (0,2 мм) и 1,8 раза (3 мм) при введении 40 % CB, а прочность при растяжении – в 1,2 (0,2 мм) и в 1,3 раза (3 мм).

Была исследована твердость по Шору (по шкале D) образцов композитов с содержанием до 40 масс. % УВ различной длины (0,2 мм и 3 мм) (табл. 1).

Таблица 1

Состав	Твердость по Шору (шкала D)							
COCTAB	макс. (1 с)	релакс. (15 с)						
ПФСн	76,4	74,8						
	УВ 0	,2 мм						
ПФСн + 10 %	79,0	77,6						
ПФСн + 20 %	80,9	80,6						
ПФСн + 30 %	81,9	79,4						
ПФСн + 40 %	83,3	81,9						
	УВ 3	3 мм						
ПФСн + 10 %	80,1	78,7						
ПФСн + 20 %	81,8	80,2						
ПФСн + 30 %	82,7	81,2						
ПФСн + 40 %	83,6	82,1						

Дюрометрия композитов на основе ПФСн и УВ

Из табл. 1 видно, что с увеличением содержания УВ возрастает твердость – она повышается на 9 %, причём с УВ длиной 3 мм при содержании 40 масс. % больше, чем с длиной 0,2 мм при таком же содержании. Это связано с тем, что композиты с более длинными УВ препятствуют сильней прохождению индентора в образец, причем максимальная и релаксационная твердость расходится на 2 %.

Также была исследована твердость по Шору композитов с содержанием до 40 масс. % CB различной длины (0,2 мм и 3 мм) (табл. 2).

Таблица 2

Состав	Твердость по Шору (шкала D)							
Состав	макс. (1 с)	релакс. (15 с)						
ПФСн	76,4	74,8						
	СВ 0,2 мм							
ПФСн + 10 %	79,4	77,8						
ПФСн + 20 %	79,0	77,5						
ПФСн + 30 %	79,1	77,7						
ПФСн + 40 %	79,8	78,3						
	CB 3	MM						
ПФСн + 10 %	77,9	75,7						
ПФСн + 20 %	80,0	78,4						
ПФСн + 30 %	80,5	79,0						
ПФСн + 40 %	80,7	79,5						

Дюрометрия композитов на основе ПФСн и СВ

Из табл. 2 видно, что с увеличением содержания СВ возрастает твердость – она повышается в среднем на 6 % при содержании 40 масс. % (0,2 мм и 3 мм), причём с СВ длиной 3 мм больше, чем с длиной 0,2 мм. Это так же, как и в случае с УВ, связано с тем, что композиты с более длинными СВ препятствуют сильней прохождению индентора в образец.

#### Выводы

Выявлено, что твердость, модуль упругости, а также прочность как при разрыве, так и при изгибе повышаются пропорционально содержанию наполнителя. При этом оба вида волокон (0,2 и 3 мм) обеспечивают близкие значения физико-механических свойств композитов с небольшим преимуществом (УВ 3 мм).

Введение СВ также приводит к повышению твердости и упруго-прочностных свойств в гораздо меньшей степени, чем при использовании УВ. При этом разница свойств при использовании СВ различной длины более значительна. Более высокими свойствами обладают композиты с длинными волокнами (СВ 3 мм).

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации в рамках соглашения № 14.577.21.0278 от 26 сентября 2017 года. Идентификатор проекта: RFMEFI57717X0278.

Выражаем благодарность сотрудникам лаборатории ЦПМ и АТ (Центр прогрессивных материалов и аддитивных технологий).

#### Библиография

1. Бюллер К.-У. Тепло- и термостойкие полимеры. М., 1984. 245 с.

2. Фитцер Э. Углеродные волокна и углекомпозиты. М.: Мир, 1998. 336 с.

3. Кац Г. С., Милевски Д. В. Наполнители для полимерных композиционных материалов. М.: Химия, 1981. 736 с.

4. Ржевская Е. В., Мусов И.В, Слонов А.Л. Исследование теплостойкости волокнонаполненных материалов на основе полифениленсульфона // Перспертива–2018: материалы Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых. Нальчик, 2018. Т. 1. С. 170–174.

5. Шахмурзова К.Т., Жанситов А.А., Курданова Ж.И., Байказиев А.Э., Гучинов В.А., Хаширова С.Ю. Исследование влияния молекулярной массы на физико-химические свойства полифениленсульфонов // Известия Кабардино-Балкарского государственного университета. 2016. Т. 6, № 3. С. 64–69.

6. Zhansitov A.A., Khashirova S.Yu., Slonov A.L., Kurdanova Zh.I., Shabaev A.S., Khashirov A.A., Mikitaev A.K. Development of technology of polysulfone production for 3D printing // High Performance Polymers. 2017. V. 29, N 6. P. 724–729.

7. Слонов А.Л., Жанситов А.А., Ржевская Е.В., Хакулова Д.М., Хакяшева Э.В., Хаширова С.Ю. Исследование влияния геометрических характеристик углеродных волокон на свойства полифениленсульфона // Новые полимерные композиционные материалы. Микитаевские чтения: материалы XIV Международной научно-практической конференции. Нальчик, 2018. С. 187–192.

8. Slonov A.L., Zansitov A.A., Rzhevskaya E.V., Khakulova D.M., Khakyasheva E.V., Khashirova S.Yu. Study of the geometric characteristics of carbon fiber fillers on the properties of polyphenylene sulfone // Material Science Forum. 2018. V. 935. P. 5–10.

9. Чеченов И.З., Слонов А.Л., Теунова К.Х., Ржевская Е.В., Мусов Х.В., Афаунов Ш.А., Локъяева З.А., Хаширова С.Ю. Исследование пористости волокнонаполненных композитов на основе полифениленсульфона // Фундаментальные исследования. 2018. № 6. С. 30–34.

10. Слонов А.Л., Жанситов А.А., Ржевская Е.В., Хакулова Д.М., Сапаев Х.Х., Шетов Р.А., Хаширова С.Ю. Влияние длины и концентрации углеродных и стеклянных волокон на свойства полифениленсульфона // Химические волокна. 2018. № 4. С. 98–102.

# ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ РАЗНЫХ МАРОК АКРИЛОНИТРИЛБУТАДИЕНСТИРОЛА

#### "Ржевская Е.В., Балахов Э.С., Мирзоев Р.С., Барокова Е.Б., Молоканов Г.О.

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

# <sup>\*</sup>elena.r-1382@mail.ru

В работе представлены результаты исследования физико-механических свойств различных марок акрилонитрилбутадиенстирола (АБС-пластика). Выявлена наиболее подходящая марка для литья под давлением с сохранением ударопрочности АБС-пластика.

**Ключевые слова:** акрилонитрилбутадиенстирол, механические свойства, ударная вязкость, твердость.

# STUDY OF MECHANICAL PROPERTIES OF DIFFERENT ACRYLONITRILBUTIEDYNSTYROL BRANCHES

#### Rzhevskaya E.V., Balakhov E.S., Mirzoev R.S., Barokova E.B., Molokanov G.O.

#### Kabardino-Balkarian State University

The paper presents the results of a study of the physicomechanical properties of various grades of acrylonitrile butadiene styrene polymer (ABS). Samples were obtained by injection molding. Revealed the most suitable brand for injection molding with preservation of impact resistance of ABS.

Keywords: acrylonitrile butadiene styrene, mechanical properties, impact strength, hardness.

#### Введение

Акрилонитрилбутадиенстирол (ABS, АБС-пластик) – тройной сополимер, который получают полимеризацией стирола и акрилонитрила в присутствии полибутадиена. Пропорции могут варьироваться от 15 до 35 % акрилонитрила, от 5 до 30 % бутадиена и от 40 до 60 % стирола. Результатом является длинная цепь полибутадиена крест-накрест с более короткими цепями поли (стирол-соакрилонитрила). Полярные нитриловые группы из соседних цепей притягиваются друг к другу и связывают цепи вместе, делая АБС-пластик ударопрочнее чистого полистирола [1–3].

АБС-пластик сочетает в себе прочность и жесткость полимеров акрилонитрила и стирола с ударной вязкостью полибутадиенового каучука. Производство АБС-пластика примерно в два раза дороже производства полистирола. При этом следует отметить, что АБС-пластик обладает лучшими свойствами и высокой ударопрочностью [4].

Целью данной работы являлось исследование механических свойств литьевых образцов различных марок АБС-пластика.

#### Экспериментальная часть

Акрилонитрилбутадиенстирол разных марок отливался на плунжерно-поршневой литьевой машине марки RR/TSMP/105 (Китай) при температуре расплава 230–280 °C, температуре формы 40-60 °C и давлении 8 атм. Полученные образцы кондиционировались согласно ГОСТу 12423.

Для проведения части механических испытаний применяли универсальную испытательную машину GT-TCS-2000. Испытания на статический изгиб проводили по ГОСТу 4648-2014, на определение модуля упругости при растяжении – по ГОСТу 9550-81, на разрыв – по ГОСТу 11262-80.

Ударные испытания проводились по Изоду на приборе GT-7045-MD по ГОСТу 19109-84. Для испытаний применяли образцы двух типов – без надреза и с надрезом.

Измерение твердости по Шору (шкала D) проводилось согласно ГОСТу 24621-91 на твердомере Hildebrand.

# Результаты и обсуждения

Было проведено исследование основных механических характеристик АБС-пластика различных марок. В табл. 1 представлены механические свойства литьевых марок АБС-пластика.

Таблица 1

Параметр	ABS 1035	ABS 2332	ABS m.B732/E	ABS m.B532/E
Е <sub>изг</sub> , МПа	2203	2195	2114	2214
Терм. усадка, %	0,9	0,9	1,1	0,6
σ <sub>изг</sub> , МПа	61,3	59,2	60,7	58,1
ε <sub>изг</sub> (при 1,5h), %	3,5	3,5	3,5	3,5
Е <sub>упр</sub> (1 мм/мин), МПа	1652	1688	1634	1684
Е <sub>упр</sub> (10 мм/мин), МПа	1660	1695	1620	1731
σ <sub>рм</sub> , МПа	38,4	37,4	37,8	39,2
σ <sub>рр</sub> , МПа	34	33	34	34
σ <sub>рт</sub> , МПа	38,4	37,4	37,8	39,2
ε <sub>pp</sub> , %	10,4	15,8	10,2	7,9

Механические характеристики литьевых марок АБС-пластика

Из таблицы видно, что наибольшими значениями модуля упругости при изгибе и растяжении, прочности при разрыве и пределе текучести обладает марка ABS m.B532/E. Данный факт характеризует данную марку как более жесткую, за счет чего она имеет низкое относительное удлинение при разрыве и меньшую термическую усадку. Стоит также отметить, что марка ABS 2332 имеет наибольшее значение относительного удлинения при разрыве и хорошо отливалась на литьевой машине, чего не скажешь о марке ABS m.B732/E.

В табл. 2 приведены данные ударной вязкости по Изоду четырех марок ABS. Из таблицы видно, что наибольшее значение ударной вязкости имеет марка ABS m.B532/E, как и в случае измерения модуля упругости и прочности. Низкое значение ударной вязкости показала марка ABS 1035, что примерно в 2 раза ниже марки ABS m.B532/E. Это связано с разным соотношением стирола и акрилонитрила в ABC-пластике.

Таблица 2

/дарные испытания	і литьевых	марок	АБС-пластика
-------------------	------------	-------	--------------

Состав	А <sub>р</sub> , Дж/м² (5,5 Дж)						
COCTAB	б/н	с/н					
ABS 1035	38096,3	13157,7					
ABS 2332	58380,9	12011,4					
ABS m.B732/E	52168,5	22640,8					
ABS m.B532/E	65642,5	20244,2					

В табл. 3 представлены данные дюрометрии марок АБС-пластика. Наибольшим сопротивлением прохождению иглы в образец обладает марка ABS 1035. Остальные марки имеют приблизительно одинаковую твердость по Шору.

Таблица 3

Состав	Твердость по Шору (шкала D)						
COCTAB	макс.(1 с.)	релакс. (15 с.)					
ABS 1035	74,5	70,3					
ABS 2332	71,5	68,0					
ABS m.B732/E	72,3	69,2					
ABS m.B532/E	72,1	68,7					

Дюрометрия литьевых марок АБС-пластика

#### Выводы

Выявлено, что марка ABS m.B532/Е имеет наибольшие значения ударной вязкости, модуля упругости при изгибе и растяжении, прочности при разрыве и предела текучести. Однако для литья под давлением наиболее подходит марка ABS 2332, которая обладает наибольшим значением относительного удлинения при разрыве.

#### Библиография

1. Малкин А.Я., Вольфсон С.А., Кулезнев В.П., Файдель Г.Н. Полистирол. Физико-химические основы получения и переработки. М.: Химия, 1975. 288 с.

2. Энциклопедия полимеров / под ред. В.А. Каргина. М., 1977. Т. 3. С. 533-547.

3. Бакнелл К. Ударопрочные пластики / под ред. И.С. Лишанского. Ленинград: Химия, 1981. 328 с.

4. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: https://polymerprofile.ru/wiki/8-abs-plastik-abs-akrilonitrilbutadienstirol.

УДК 541

# ВЛИЯНИЕ ДОЛИ ПОВЕРХНОСТЕЙ РАЗДЕЛА НА СТРУКТУРУ НАНОНАПОЛНИТЕЛЯ И СВОЙСТВА НАНОКОМПОЗИТОВ ПОЛИМЕР/УГЛЕРОДНЫЕ НАНОТРУБКИ

# <sup>1</sup>Атлуханова Л.Б., <sup>2</sup>Козлов Г.В.<sup>\*</sup>, <sup>2</sup>Малкандуев Ю.А.

# <sup>1</sup>Дагестанский государственный медицинский университет <sup>2</sup>Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова

# <sup>\*</sup>i\_dolbin@mail.ru

Для описания степени усиления нанокомпозитов полиуретан/углеродные нанотрубки использована перколяционная модель. В рамках этой модели показано, что величина модуля упругости нанонаполнителя не влияет на степень усиления нанокомпозита.

**Ключевые слова:** нанокомпозит, углеродные нанотрубки, степень усиления, теория перколяции, агрегация.

# AN INFLUENCE OF THE FRACTION OF DIVISION SURFACES ON NANOFILLER STRUCTURE AND PROPERTIES OF NANOCOMPOSITES POLYMER/CARBON NANOTUBES

# <sup>1</sup>Atlukhanova L.B., <sup>2</sup>Kozlov G.V., <sup>2</sup>Malkanduev Yu.A.

# <sup>1</sup>Dagestan State Medical University <sup>2</sup> Kabardino-Balkarian State University

The percolation model was used for description of reinforcement degree of nanocomposites polyurethane/carbon nanotubes. It was shown within the framework of this model that the value of nanofiller elastic modulus does not influence on reinforcement degree of nanocomposite.

Keywords: nanocomposite, carbon nanotubes, reinforcement degree, percolation theory, aggregation.

#### Введение

В настоящее время для теоретического описания степени усиления (повышения модуля упругости) нанокомпозитов полимер/углеродные нанотрубки в основном применяются микромеханические модели (правило смесей, модель Хальпина – Цая и др.), которые были разработаны для случая микрокомпозитов и используют такие характеристики, как номинальные модули упругости матричного полимера и нанонаполнителя, степень анизотропии последнего и т.п. Однако в настоящее время известно [1], что указанные параметры для полимерной матрицы и нанонаполнителя в нанокомпозите существенно отличаются от номинальных.

Основной причиной этого эффекта является формирование межфазных областей в граничных с нанонаполнителем слоях полимерной матрицы и агрегация исходных частиц нанонаполнителя. Так, для нанокомпозитов поливиниловый спирт/углеродные нанотрубки модули упругости нанонаполнителя и межфазных областей оказались равны 71±5,5 и 46±5,5 ГПа при их номинальных значениях ~ 1000 и 2 ГПа соответственно.

Кроме того, микромеханические модели не учитывают специфику наноматериалов вообще и полимерных нанокомпозитов в частности. Как известно [2], основной акцент при разработке нанома-

териалов первоначально был сделан на решающей роли многочисленных поверхностей раздела фаз в существенном изменении свойств и структуры нанотрубок. В соответствии с этим принципом наноматериалом считается такой материал, в котором доля поверхностей раздела в общем объеме материала составляет 50 % и более. Эта доля  $\varphi_{np}$  оценивается следующим образом [2]:

$$\varphi_{np} = \frac{3s}{L},\tag{1}$$

где *s* – толщина приграничной области; *L* – размер зерна наноматериала.

Несмотря на фундаментальное значение этого вопроса для наноматериалов [2], в научной литературе отсутствуют попытки его анализа. Очевидно, что такой подход является универсальным при наличии метода оценки доли поверхностей раздела для нанокомпозитов разных классов.

Авторы [3] предположили, что свойства полимерных нанокомпозитов определяются структурой нанонаполнителя в полимерной матрице, но не предложили какого-либо подтверждения этого постулата.

Для углеродных нанотрубок типичным эффектом является их кривизна в матрице нанокомпозита. В [4–8] были предприняты попытки учесть этот эффект включением в классические микромеханические модели разного рода эмпирических поправочных коэффициентов. Однако указанные коэффициенты не в состоянии дать строгое количественное описание структуры углеродных нанотрубок в полимерной матрице.

Для описания степени усиления нанокомпозитов полимер/углеродные нанотрубки также применяется перколяционная модель, основное соотношение которой имеет вид [3]:

$$\frac{E_n}{E_m} = 1 + 11(\varphi_n)^a, \qquad (2)$$

где  $E_n$  и  $E_m$  – модули упругости нанокомпозита и матричного полимера соответственно (отношение  $E_n/E_m$  принято называть степенью усиления нанокомпозита);  $\varphi_n$  – объемное содержание нанонаполнителя; *a* – перколяционный индекс.

Величина индекса *а* связана как с общей характеристикой структуры нанокомпозита (ее фрактальной размерностью  $d_f$ ), так и с видом армирующей (усиливающей) компоненты этой структуры. Последний фактор определяет тип нанокомпозита [9]. Так, истинные нанокомпозиты усиливаются в основном межфазными областями, и в этом случае  $a=\beta\approx0,40$ . Промежуточные нанокомпозиты усиливаются совокупно нанонаполнителем и межфазными областями, и тогда  $a=v\approx0,80$ , а микрокомпозиты – только нанонаполнителем (наполнителем) при  $a=t\approx1,60$ , где  $\beta$ , v и t – стандартные критические индексы перколяционной системы [9, 10].

Основной целью настоящей работы является определение влияния фундаментального для наноматериалов фактора, а именно доли поверхностей раздела, на структуру углеродных нанотрубок в полимерной матрице и, в конечном итоге, на свойства конечного нанокомпозита.

#### Эксперимент

В качестве матричного полимера использован полиуретан-мочевинный эластомер (ПУ). Форполимер получен взаимодействием макродиизоцианата Адипрен L-100 на основе олиготетраметиленоксида с молекулярной массой блока  $M_n$ =1400 г/моль и 2,4-толуилендиизоцианата с эквимольным по отношению к группам NCO количеством є-капролактама. После охлаждения к олигомеру добавляли отвердитель 1-этил-2,6-диаминобензол в соотношении NH<sub>2</sub>:NCO=0,95:1 [11]. В качестве нанонаполнителя использованы углеродные нанотрубки (УНТ), полученные дуговым методом на катализаторе Ni/Y. После очистки нанотрубки находятся в сильно агломерированном состоянии в виде жгутов диаметром ~ 50 нм и длиной ~ 1 мкм [11].

Для получения нанокомпозитов ПУ/УНТ углеродные нанотрубки диспергировали в дихлорэтане под действием ультразвука. Полученную суспензию добавляли при перемешивании к форполимеру, и смесь вакуумировали для удаления растворителя. Отверждение ПУ проводили при температуре 413 К в течение 6 час [11].

Механические испытания образцов в форме «гантелей» выполнены на приборе Zwick TC-FR010TH Material Testing Machine при температуре 293 К и скорости деформации ~  $10^{-2}$  c<sup>-1</sup> [11].

#### Результаты и их обсуждение

Применительно к рассматриваемым нанокомпозитам уравнение (1) следует модифицировать следующим образом. В качестве параметра *s* принимается толщина межфазного слоя  $l_{if}$ , а в качестве L – радиус углеродной нанотрубки  $r_{CNT}$ :  $\varphi_{ds}=3l_{if}/r_{CNT}$ . Как указано выше,  $r_{CNT}=25$  нм, а величина  $l_{if}$  определена следующим образом. Сначала рассчитывалась относительная доля межфазных областей  $\varphi_{if}$  в нанокомпозите с помощью следующего соотношения [9]:

$$\frac{E_n}{E_m} = 1 + 11 (\phi_n + \phi_{if})^{1,7},$$
(3)

в котором величина  $\phi_n$  оценивалась согласно хорошо известной формуле [9]:

$$\varphi_n = \frac{W_n}{\rho_n},\tag{4}$$

где  $W_n$  – массовое содержание нанонаполнителя;  $\rho_n$  – его плотность, определяемая следующим образом [9]:

$$ρn = 188(DCNT)1/3, κг/м3,$$
(5)

где *D*<sub>СNT</sub> – диаметр углеродной нанотрубки.

Далее величина *l<sub>if</sub>* рассчитана с помощью уравнения [12]:

$$\varphi_{if} = \varphi_n \left[ \left( \frac{r_{\text{CNT}} + l_{if}}{r_{\text{CNT}}} \right)^3 - 1 \right].$$
(6)

На рис. 1 приведена зависимость перколяционного индекса *a*, определенного согласно уравнению (2), от доли поверхностей раздела  $\varphi_{ds}=3l_{ij}/r_{CNT}$  для нанокомпозитов ПУ/УНТ. Как и следовало ожидать, увеличение  $\varphi_{ds}$  приводит к снижению индекса *a* в интервале 0,48–0,22. Как отмечалось выше, это означает изменение вида армирующей компоненты и типа нанокомпозита. При  $\varphi_n < 10^{-4}$  рассматриваемые наноструктурированные композиты являются истинными нанокомпозитами, а при  $\varphi_n > 10^{-4}$  – промежуточными. Приведенную на рис. 1 корреляцию аналитически можно описать следующим эмпирическим уравнением:

$$a = 0,667 - 8,4 \times 10^{-3} (3l_{if} / r_{\rm CNT}).$$
<sup>(7)</sup>



Рис. 1. Зависимость перколяционного индекса *a* от доли поверхностей раздела  $\varphi_{ds}$ =( $3l_{if}/r_{CNT}$ ) для нанокомпозитов ПУ/УНТ

Согласно уравнению [9], максимальная величина a, равная 0,667, достигается при  $\phi_{ds}=0$  и соответствует максимальной фрактальной размерности  $d_f$  структуры нанокомпозита, равной 3:

$$a = \frac{2}{d_f},\tag{8}$$

где величина 2 в числителе правой части уравнения означает, что усиление нанокомпозитов ПУ/УНТ реализуется в этом случае совокупностью нанонаполнителя и межфазных областей.

Как известно [13], углеродные нанотрубки, обладая высокой степенью анизотропии и низкой поперечной жесткостью, формируют кольцеобразные структуры радиуса  $R_{CNT}$  в полимерной матрице, что является специфическим для них видом агрегации [14] (см. рис. 2). Величину  $R_{CNT}$  можно определить согласно уравнению [9]:

$$\left(2R_{\rm CNT}\right)^3 = \frac{\pi L_{\rm CNT} r_{\rm CNT}^2}{\varphi_n},\tag{9}$$

где *L*<sub>CNT</sub> – длина углеродной нанотрубки.



Рис. 2. Схематическое изображение структуры кольцеобразных формирований углеродных нанотрубок: а – разупорядоченный каркас в двух масштабах длины; б – разветвленный кластер

С технологической точки зрения, гораздо удобнее пользоваться корреляцией  $a(R_{CNT})$ , т.е. использовать зависимость *a* от степени агрегации УНТ – чем меньше  $R_{CNT}$ , тем выше степень агрегации. На рис. 3 приведена зависимость  $a(R_{CNT})$  для нанокомпозитов ПУ/УНТ, которая показывает линейный спад индекса *a* по мере роста  $R_{CNT}$ , т.е. снижение степени агрегации, что аналитически можно выразить следующим уравнением:

$$a = 0,667 - 0,174R_{\rm CNT},\tag{10}$$

где  $R_{\rm CNT}$  дается в мкм.

Данные рис. 3 и уравнений (2) и (10) демонстрируют, что при  $\phi_n$ =const степень усиления нанокомпозитов полимер/углеродные нанотрубки определяется только степенью агрегации нанонаполнителя. Кроме того, из сочетания уравнений (7) и (10) можно получить следующее соотношение:

$$\varphi_{ds} = (3l_{if} / r_{\rm CNT}) = 20,7R_{\rm CNT}, \qquad (11)$$

где *R*<sub>CNT</sub> также дается в мкм.

Уравнение (11) показывает, что основная характеристика любого наноматериала  $\varphi_{ds}$  в случае нанокомпозитов полимер/углеродные нанотрубки определяется только степенью агрегации нанонаполнителя, т.е. величиной  $R_{\text{CNT}}$ . Формула (9), в свою очередь, позволяет установить влияние геометрии УНТ, т.е.  $L_{\text{CNT}}$  и  $r_{\text{CNT}}$  (или  $D_{\text{CNT}}$ ), на величину  $\varphi_{ds}$ .



Рис. 3. Зависимость перколяционного индекса *а* от радиуса кольцеобразных формирований углеродных нанотрубок *R*<sub>CNT</sub> для нанокомпозитов ПУ/УНТ

Для проверки предложенной модели на рис. 4 приведено сравнение рассчитанных согласно уравнениям (2) и (7) и полученных экспериментально величин степени усиления  $E_n/E_m$  как функции  $\varphi_n$  для рассматриваемых нанокомпозитов. Можно видеть, что получено хорошее соответствие теории и эксперимента (их среднее расхождение составляет ~ 7 %, что сравнимо с экспериментальной по-грешностью определения этого параметра).



Рис. 4. Сравнение рассчитанных согласно уравнениям (2) и (7) (1) и полученных экспериментально зависимостей степени усиления  $E_n/E_m$  от объемного содержания нанонаполнителя  $\varphi_n$  для нанокомпозитов ПУ/УНТ

И в заключение отметим, что величину  $R_{CNT}$  можно увеличить применением разных видов обработки (например, обработки ультразвуком [15], функционализации УНТ [16] и т.п.), что заметно повышает  $R_{CNT}$  и улучшает механические свойства нанокомпозитов. Также важно, что спад степени усиления  $E_n/E_m$  по мере роста содержания УНТ  $\varphi_n$  (рис. 4) реализуется при достижении порога перколяции  $\varphi_c$ углеродных нанотрубок, и при  $\varphi_n > \varphi_c$  указанные методы обработки УНТ уже не работают [9, 15, 16].

#### Выводы

Полученные результаты позволяют сделать ряд нетривиальных выводов. Впервые показано определяющее влияние такого фундаментального для наноматериалов фактора, как доля поверхностей раздела, на структуру углеродных нанотрубок в полимерной матрице вообще и на свойства полимерного нанокомпозита в частности. Модуль упругости углеродных нанотрубок не оказывает влияния на степень усиления наполненных ими полимерных нанокомпозитов. Основным фактором в этом случае является структура кольцеобразных формирований углеродных нанотрубок, отражающая специфику их агрегации, а основным показателем эффективности нанонаполнителя в усилении полимерных нанокомпозитов является не модуль упругости, а способность формировать межфазные области.

#### Библиография

1. Coleman J.N., Cadek M., Ryan K.P., Fonseca A., Nady J.B., Blau W.J., Ferreira M.S. Reinforcement of polymers with carbon nanotubes. The role of an ordered polymer interfacial region. Experiment and modeling // Polymer. 2006. V. 47, N 23. P. 8556–8561.

2. Андриевский Р.А. Наноматериалы: концепция и современные проблемы // Российский химический журнал. 2002. Т. 46, № 5. С. 50–56.

3. Schaefer D.W., Zhao J., Dowty H., Alexander M., Orler E.B. Carbon nanofibre reinforcement of soft materials // Soft Materials. 2008. V. 4, N 10. P. 2071–2079.

4. Shao L.H., Luo R.Y., Bai S.L., Wang J. Prediction of effective moduli of carbon nanotube-reinforced composites with waviness and debonding // Composite Structures. 2009. V. 87, N 3. P. 274–281.

5. Shady E., Gowayed Y. Effect of nanotube geometry on the elastic properties of nanocomposites // Composites Science and Technology. 2010. V. 70, N 10. P. 1476–1481.

6. Omidi M., Hossein Rokni D.T., Milani A.S., Seethaler R.J., Arasteh R. Prediction of the mechanical characteristics of multi-walled carbon nanotube/epoxy composites using a new form of the rule of mixtures // Carbon. 2010. V. 48, N 11. P. 3218–3228.

7. Martone A., Faiella G., Antonucci V., Giordano M., Zarrelli M. The effect of the aspect ratio of carbon nanotubes on their effective reinforcement modulus in an epoxy matrix // Composites Science and Technology. 2011. V. 71, N 8. P. 1117–1123.

8. Hsieh T.H., Kinloch A.J., Taylor A.C., Kinloch I.A. The effect of carbon nanotubes on the fracture toughness and fatigue performance of a thermosetting epoxy polymer // Journal of Materials Science. 2011. V. 46, N 23. P. 7525–7535.

9. Микитаев А.К., Козлов Г.В. Описание степени усиления нанокомпозитов полимер/углеродные нанотрубки в рамках перколяционных моделей // Физика твердого тела. 2015. Т. 57, № 5. С. 961–964.

10. Sheng N., Boyce M.C., Parks D.M., Rutledge G.C., Abes J.T., Cohen R.E. Multiscale micromechanical modeling of polymer/clay nanocomposites and the effective clay particle // Polymer. 2004. V. 45, N 2. P. 487–506. 11. Эстрин Я.И., Бадамшина Э.Р., Грищук А.А., Кулагина Г.С., Лесничая В.А., Ольхов Ю.А., Рябенко А.Г., Сульянов С.Н. Свойства нанокомпозитов на основе сшитого эластомерного полиуретана и ультрамалых добавок однослойных углеродных нанотрубок // Высокомолекулярные соединения А. 2012. Т. 54, № 4. С. 568–577.

12. Микитаев А.К., Козлов Г.В., Заиков Г.Е. Полимерные нанокомпозиты: многообразие структурных форм и приложений. М.: Наука, 2009. 278 с.

13. Schaefer D.W., Justice R.S. How nano are nanocomposites? // Macromolecules. 2007. V. 40, N 24. P. 8501–8517.

14. Yanovsky Yu.G., Kozlov G.V., Zhirikova Z.M., Aloev V.Z., Karnet Yu.N. Special features of the structure of carbon nanotubes in polymer composite media // International Journal of Nanomechanics Science and Technology. 2012. V. 3, N 2. P. 99–124.

15. Moniruzzaman M., Winey K.I. Polymer nanocomposites containing carbon nanotubes // Macro-molecules. 2006. V. 36, N 16. P. 5194–5205.

16. Blond D., Barron V., Ruether M., Ryan K.P., Nicolosi V., Blau W.J., Coleman J.N. Enhancement of modulus, strength, and toughness of poly(methyl methacrylate)-based composites by the incorporation of poly(methyl methacrylate)-functionalized nanotubes // Advanced Functional Materials. 2006. V. 16, № 7. P. 1608–1614.

# ЭКОЛОГИЧЕСКИЕ ПРОБЛЕМЫ ПРИМЕНЕНИЯ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

# <sup>\*</sup>Жирикова З.М.<sup>1</sup>, Алоев В.З.<sup>1</sup>, Гавашели Г.Ш.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Кабардино-Балкарский государственный аграрный университет им. В.М. Кокова <sup>2</sup>Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова

# <sup>\*</sup>zaira.dumaeva@mail.ru

Показано, что тепловое старение полимерных материалов связано с протеканием в них физических и химических процессов. На начальных стадиях теплового старения преобладают физические процессы, а на последующих – химические. В полимерных материалах разных классов указанные процессы протекают по разному.

**Ключевые слова:** экологическая безопасность, пластмассы, компаунды, термодеструкция, старение, продукты деструкции.

#### ECOLOGICAL PROBLEMS OF POLYMER MATERIAL APPLICATIONS

# <sup>1</sup>Zhirikova Z.M., <sup>1</sup>Aloev V.Z., <sup>2</sup>Gavasheli G.Sh.

# <sup>1</sup>Kabardino-Balkariam state agrarian University <sup>2</sup>Kabardino-Balkariam State University

It is shown that thermal aging of polymeric materials is associated with the flow of physical and chemical processes in them. At the initial stages of thermal aging, physical processes predominate, and at subsequent stages, they are chemical. In polymeric materials of different classes, these processes proceed in different ways.

**Keywords:** environmental safety, plastics, compounds, thermal decomposition, aging, degradation products.

Благодаря уникальным физико-химическим, конструкционным и технологическим свойствам полимерные материалы находят широкое применение в различных областях народного хозяйства. В связи с постоянно растущим ассортиментом изделий из полимерных материалов вопросу экологической безопасности уделяется большое внимание [1]. Многокомпонентность полимеров часто приводит к тому, что их практическое использование осложняется нежелательным процессом выделения вредных низкомолекулярных веществ. В зависимости от условий эксплуатации полимерных материалов при высоких температурах, количество вредных и токсичных соединений может составлять до нескольких массовых процентов. В контактирующих с полимерными материалами средах можно обнаружить десятки соединений различной химической природы [2, 3], которые могут быть небезопасными для здоровья человека.

Полимерные материалы в процессе теплового старения претерпевают термодеструкцию, что приводит к необратимым физико-химическим изменениям состава, структуры и свойств [1, 2]. Это вызывает ухудшение эксплуатационных характеристик полимерных материалов. Термоокислительная деструкция сопровождается выделением различных газообразных продуктов. По составу продуктов деструкции можно судить о характере и глубине протекания теплового старения. В связи с этим в данной работе проведено исследование продуктов деструкции полимерных материалов в процессе теплового старения. Для этого в работе использованы методы газовой хроматографии, инфракрасной спектроскопии и термогравиметрического анализа. ИК-спектроскопические исследования проводили на спектрофотометре фирмы «Perkin-Elmer» с помощью специальной газовой кюветы, которая предварительно вакуумировалась до степени разрежения 10<sup>-3</sup> мм рт.ст. Термогравиметрический анализ (ТГА) проводили на дериватографе фирмы «МОМ» в вакуумной среде при скорости повышения температуры 10 °С/мин. Хроматографический анализ проводили с помощью газового хроматографа марки ЛХМ-8 на колонках, заполненных активированным углем марки АГ-3 (длина колонки 1,5 м; коэффициент разделения 1; температура колонки 100 °С).

В качестве объектов исследовании использованы полимеры разных классов: пластмассы (ПАИС-ЭК, ПСФ-КМ, ПСН, ПА-66КС, Арилокс-2102, ПКС, ПИЛ-Н, АИ-1Г); компаунды (КЭР-3, КЛТФ, КЛВАЕ-105, УП-5, Эластосил 11-01); клеи (КТ-2, ВК-9, ВТ-25, ИТ); эмали (КО-89, ЭП-274).

Испытания на тепловое старение проводили в термошкафах при различных температурах. Максимальная температура испытаний была меньше на 30–50 К температуры начала разложения, определяемого по результатам дифференциально-термического (ДТА) и термогравиметрического (ТГА) анализа исходного полимера. Минимальная температура испытаний определялась по формуле [3]:

$$T_{min} = T_{max} - k_i \alpha,$$

где *Т<sub>тах</sub>* – максимальная температура испытаний;

 $k_i$  – число дискретных температур;

*α* – температурный интервал (20–30 К).

Образцы в количестве, необходимом для каждого съема, помещали в герметические ампулы (контейнеры). Отношение объема образцов к свободному объему ампулы после заполнения его образцами соответствовало значению не менее 2,0.

Исследование газообразных продуктов старения показало, что в ИК-спектрах исследованных полимеров наблюдаются максимумы поглощения в интервалах 3200–2960, 1370–1240 см<sup>-1</sup>, характерные для метана CH<sub>4</sub>, а также в области 1100–1000 см<sup>-1</sup>, приписываемые SiH<sub>4</sub>. При температурах старения 200 °C и выше в ИК- спектрах компаундов появляются полосы поглощения, соответствующие CO (2240–2050 см<sup>-1</sup>) и CO<sub>2</sub> (3600–2300 см<sup>-1</sup>). С повышением температуры старения для всех полимерных компаундов наблюдается значительное увеличение количеств выделившихся веществ CH<sub>4</sub> и SiH<sub>4</sub>. В то же время содержание в них веществ CO и CO<sub>2</sub> с повышением температуры практически не меняется.

При исследовании газообразных продуктов старения некоторых пластмасс (полиамида ПА66-КС, полисульфона и др.) было установлено, что при температурах ниже 175 °C газообразных продуктов практически не образуется. Выше 175 °C в газообразных продуктах появляются незначительные количества CO<sub>2</sub> и CH<sub>4</sub>. Для пластмасс марок Арилокс-2102 и поликарбоната ПКС при температуре 150 °C появляются следы веществ CO<sub>2</sub> и CH<sub>4</sub>. Для образца пластмассы полиалканимида АИ-1Г были сняты ИК-спектры при температурах 125 и 150 °C и времени старения 1000 ч. Установлено, что в них имеется полоса поглощения при 1000–900 см<sup>-1</sup>, связанная с колебаниями NH<sub>3</sub>-группы. Другие газообразные продукты в спектрах полиалканимида АИ-1Г отсутствуют.

Для полимерного клея марки BT-25 основными продуктами старения являются вещества CO и CO<sub>2</sub>. Следы углекислого газа появляются при температуре 150 °C и времени старения 500 ч. С увеличением времени старения, до 5000 ч количество этого газа увеличивается и, кроме этого, появляются следы CO. При 200 °C и времени старения 5000 ч газообразные продукты старения состоят в основном из CO<sub>2</sub> и незначительных количеств CO и NH<sub>3</sub>. Аналогичная картина наблюдается и для полимерного клея марки BK-9.

В состав газообразных продуктов старения компаунда марки УП-5, кроме веществ CO и CO<sub>2</sub>, входят пары CH<sub>3</sub>OH (полоса 2580–2750 см<sup>-1</sup>), NH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> (полоса 1300–1250 см<sup>-1</sup>), а также появляются следы H<sub>2</sub>O (полосы 1650–1600 и 620–580 см<sup>-1</sup>). При температуре 200 °C и времени старения 5000 ч на ИК-спектрах обнаруживаются следы метана (полосы 3200–2960 и 1370–1240 см<sup>-1</sup>).

У Эласила марки 11–01 в состав газообразных продуктов старения входят CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> и незначительное количество CO. При температуре 200 °C и времени старения 5000 ч появляется заметное количество веществ CO и CO<sub>2</sub>.

Для определения качественного и количественного состава продуктов термической деструкции использован хроматографический анализ.

В табл. 1–3 приведены результаты исследований состава газообразных продуктов, объемы газов, выделившихся с 1 мг образца (V/M) и значения парциальных давлений (P). Как видно из таблиц, результаты хроматографических исследований находятся в хорошем соответствии с результатами ИКспектроскопий.

Таблица 1

			-			- P	P = 7		· ···P	,	P					
Газ	Т, К	t, ч	V/M, мкг/мл	Р, Па	Т, К	t, ч	V/M, мкг/мл	Р, Па	Т, К	t, ч	V/M, мкг/мл	Р, Па	Т, К	t, ч	V/M, мкг/мл	Р, Па
H <sub>2</sub>	398	3000	0,015	7,4	398	5000	0,024	11,8	423	2000	0,013	6,8	423	4000	0,025	13,1
CH <sub>4</sub>			следы	-			0,03	14,8			следы	-			0,03	15,7
CO <sub>2</sub>			0,23	113,2			0,33	162,4			0,22	115,1			0,33	172,6
H <sub>2</sub>	423	5000	0,021	11	448	1000	0,011	6,1	448	2000	0,015	8,48	448	3000	0,016	8,9
CH <sub>4</sub>			0,045	23,5											0,013	7,2
CO <sub>2</sub>			0,44	230,1			0,33	184,1			0,38	213,3			0,59	326,9
H <sub>2</sub>	483	4000	0,021	11,7	448	5000	0,026	14,4								
$CH_4$			0,03	16,6			0,052	29,1								
0.0			0.55	304.7												

Состав газообразных продуктов старения для Арилокса-2102

Таблица 2

Состав газообразных продуктов старения для полисульфона ПСН

Газ	Τ,	t, ч	V/M,	Р, Па	Т, К	t, ч	V/M,	Р, Па	Т, К	t, ч	V/M,	Р, Па	Т, К	t, ч	V/M,	Р, Па
	К		мкг/мл				мкг/мл				мкг/мл				мкг/мл	
H <sub>2</sub>	398	2000	0,00	3,94	398	4000	0,011	5,4	398	5000	0,012	5,9	423	2000	0,077	3,7
$CH_4$			0,0045	2,2	0,0075	3,7	0,0075	3,7			0,027	13,3			0,0045	2,3
CO <sub>2</sub>			0,22	108,2			0,33	162,4			0,297	146,1			0,33	172,6
H <sub>2</sub>	423	4000	0,017	8,9	448	5000	0,015	7,8	448	1000	0,0056	3,1	448	2000	0,006	3,32
CH₄			0,032	16,7			0,045	23,5			Следы				0,0075	4,2
CO <sub>2</sub>			0,56	292,9			0,56	292,9			0,26	144			0,33	182,8
H <sub>2</sub>	483	3000	0,0076	4,2	448	4000	0,011	6,09	448	5000	0,011	6,09				
$CH_4$			0,013	7,2			0,026	14,4			0,09	49,9				
CO <sub>2</sub>			0,36	199,4			0,4	221,1			0,86	474,4				

Таблица 3

Состав газообразных продуктов старения для композита марки ПА-66КС

Газ	T, K	t, ч	V/M, мкг/мл	Р, Па	Т, К	t, ч	V/M, мкг/мл	Р, Па	Т, К	t, ч	V/M, мкг/мл	Р, Па	Т, К	t, ч	V/M, мкг/мл	Р, Па
H <sub>2</sub>	398	2000	0,012	5,9	398	4000	0,017	8,36	398	5000	0,022	10,8	423	2000	0,012	6,3
CH <sub>4</sub>			0,013	6,4			0,015	7,4			0,03	14,8			0,013	6,8
CO <sub>2</sub>			0,33	162,2			0,44	216,5			0,66	324,7			0,55	216,5
H <sub>2</sub>	423	4000	0,026	14,4	423	5000	0,033	18,3	448	1000	0,011	6,1	448	2000	0,013	7,2
CH <sub>4</sub>			0,03	15,7			0,03	15,7							0,013	7,2
CO <sub>2</sub>			0,55	304,7			0,99	548,5			0,46	254,8			0,73	404,4
H <sub>2</sub>	483	3000	0,15	8,3	483	4000	0,07	36,6	448	5000	0,12	62,2				
CH <sub>4</sub>			0,013	7,2			0,03	16,6			0,06	33,2				
CO <sub>2</sub>			063	349			0,66	345,2			1,21	632,8				

Процессы деструкции полимеров можно оценивать также по изменению массы образцов при нагревании, т.е. методом термогравиметрического анализа. В работе проведен термогравиметрический анализ исходных и подвергнутых тепловому старению при разных температурах полимерных материалов.



Рис. 1. Кривая потери массы полиимидного композита ПИЛ-Н

На рис. 1 приведена кривая потери массы полиимидного композита ПИЛ-Н. Как видно из рисунка, потеря массы исходного композита ПИЛ-Н незначительна до температуры 450 °C. Дальнейшее увеличение температуры приводит к резкому возрастанию скорости потери массы, что связано с началом деструктивных процессов [4].

Протекание процессов деструкции в исследованных полимерных материалах подтверждают также кривые изменения относительной массы в процессе теплового старения при различных температурах. На рис. 2 и 3 приведены зависимости относительной массы компаундов КЭР-3 и КЛВАЕ-105 от продолжительности теплового старения при различных температурах.



Рис. 2. Потеря массы компаунда КЭР-3 в процессе длительного теплостарения при различных температурах, °C: 1 – 175; 2 – 200; 3 – 250



Рис. 3. Потеря массы компаунда КЛВАЕ-105 в процессе длительного термостарения различных температурах, °C: 1 – 100; 2 – 150; 3 – 175

Как видно из рис. 2, относительное изменение массы компаунда КЭР-3 при температуре 175 °C в зависимости от времени старения незначительное. Это связано с тем, что при низкой температуре и продолжительном времени старения компаунда КЭР-3 преобладают физические процессы старения. При температуре 200 °C на начальных стадиях старения потери масс незначительны. Увеличение продолжительности старения приводит к увеличению скорости потери массы, связанному с переходом от физического к химическому процессу старения [5].

При температуре старения 250 °С наблюдается резкое увеличение потери массы, связанное с началом деструктивных процессов.

На рис. 3 приведены кривые потери массы компаунда КЛВАЕ-105 в процессе теплового старения при различных температурах. Можно видеть, что при температуре 100 °С потеря массы в течение 7000 ч. не превышает 0,6 %. Увеличение температуры старения приводит к увеличению скорости потери массы КЛВАЕ-105.

**Выводы**. Анализ полученных результатов позволяет считать, что тепловое старение исследованных полимерных материалов разных классов связано с протеканием в них совокупности физикохимических процессов. На начальных стадиях теплового старения, продолжительность которого тем больше, чем ниже температура старения, преобладают физические процессы (физическое старение), связанные с переносом в них вещества, перестройкой его структуры и изменением состава на локальном уровне. На последующих стадиях теплового старения преобладают химические процессы, связанные с термической и термоокислительной деструкциями, причем в полимерных материалах разных классов указанные процессы протекают по разному.

#### Библиография

1. Лирова Б.И., Суворова А.И. Проблемы экологии производства и применения полимерных материалов. Екатеринбург: Уральский государственный университет, 2007. 24 с.

2. Эмануэль Н.М., Бучаченко А.Л. Химическая физика старения полимеров. М.: Наука, 1984. 342 с.

3. Заиков Г.Е. Старение и стабилизация полимеров // Успехи химии. 1991. Т. 60, № 10. С. 2220–2249.

4. Алоев В.З., Кейдия Г.Ш., Цыганов А.Д., Зеленев Ю.В. Прогнозирование эксплуатационных свойств композиционных полимерных материалов с учетом их теплового старения. Обзорная информация. Серия Противокоррозионная защита. М.: НИИТЭХИМ, 1992. 70 с.

5. Явич Е.Н., Лайус Л.А., Бессонов М.И. Тепловое старение полиимидов // Пластические массы. 1972. № 4. С. 64–65.

6. Алоев В.З., Жирикова З.М. Влияние длительного термостарения на диэлектрические свойства электроизоляционных материалов // Символ науки. 2016. № 3. С. 41–43.

# 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: дисс. ... канд. пед. наук. М., 2006. 184 с.

Вахромов Е.Е. Психологические особенности самоактуализации подростков с отклоняющимся поведением: автореф. дисс. ... 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: <u>rio@kbsu.ru</u>, <u>izvestia\_kbsu@mail.ru</u>. E-mail-адрес защищен от спам-ботов, для его просмотра у вас должен быть включен Javascript.

Ответственный секретарь редакции – Шогенова Марина Чашифовна.

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) письмозаявку с указанием номера и количества экземпляров журнала и перечислить на р. сч. КБГУ плату из расчета 250 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 юрилический 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 22.07.11г. ОКОГУ 13240 OKATO 83401000000 ОКЭВЛ 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.

# ИЗВЕСТИЯ КАБАРДИНО-БАЛКАРСКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО УНИВЕРСИТЕТА

# PROCEEDINGS OF THE KABARDINO-BALKARIAN STATE UNIVERSITY

# TOM VIII, № 2, 2018

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

В печать 14.06.2018. Формат 60х84 <sup>1</sup>/<sub>8</sub>. Печать трафаретная. Бумага офсетная. 9,30 усл.п.л. 9,0 уч.-изд.л. Тираж 1000 экз. Заказ № 8353. Кабардино-Балкарский государственный университет. 360004, г. Нальчик, ул. Чернышевского, 173.

Издательство КБГУ. 360004, г. Нальчик, ул. Чернышевского, 173.