

ISSN 2686-9535

Том 519

Ноябрь–Декабрь 2024



# ДОКЛАДЫ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК. ХИМИЯ, НАУКИ О МАТЕРИАЛАХ



НАУКА

— 1727 —

# СОДЕРЖАНИЕ

---

---

Том 519, 2024

---

---

## ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

Получение компактных заготовок из фидстоков с малыми добавками полимерного связующего методом твердофазной технологии

*А. М. Столин, О. А. Аверичев, П. А. Столин, М. И. Альмов*

3

Нечетко-интервальная модель процессов изменения лесной биомассы под воздействием техногенных химических загрязнений в условиях неопределенности

*В. П. Мешалкин, О. Б. Бутусов, Р. Р. Кантюков, Т. Б. Чистякова*

11

## ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Супергидрофобизация окрашенных поверхностей для повышения их защитных свойств и придания новых функциональных свойств материалам

*Е. А. Кузина, А. М. Емельяненко, Л. Б. Бойнович*

17

Диффузионная модель упругих свойств полимерных композиционных материалов во влажной среде

*М. П. Лебедев, О. В. Старцев, Г. В. Корниенко*

25

Фазовые равновесия в системе Ni–Mn–In–Sb при отсутствии расплава

*М. Н. Смирнова, Г. Д. Нипан, О. Н. Пашкова, Г. Е. Никифорова*

32

---

# CONTENTS

---

---

Volume 519, 2024

---

---

## CHEMICAL TECHNOLOGY

Feedstock Processing with Small Additives of Polymer Binder by Solid-Phase Technology

*A. M. Stolin, O. A. Averichev, P. A. Stolin, M. I. Alymov*

3

Fuzzy-Interval Model of Forest Biomass Changes under the Influence of Technogenic Chemical Pollutants under Conditions of Uncertainty

*V. P. Meshalkin, O. B. Butusov, R. R. Kantyukov, T. B. Chistyakova*

11

---

## PHYSICAL CHEMISTRY

Superhydrophobisation of Painted Surfaces to Improve Their Protective Properties and Impart New Functional Properties to Materials

*E. A. Kuzina, A. M. Emelyanenko, L. B. Boinovich*

17

Diffusion Model of Elastic Properties of Fiber Reinforced Plastic in Humidification Conditions

*V. P. Lebedev, O. V. Startsev, G. V. Kornienko*

25

Phase Equilibriums in the Ni–Mn–In–Sb System in the Absence of Melt

*M. N. Smirnova, G. D. Nipan, O. N. Pashkova, G. E. Nikiforova*

32

---

Статья посвящается юбилею академика РАН Вячеслава Михайловича Бузника

## ПОЛУЧЕНИЕ КОМПАКТНЫХ ЗАГОТОВОК ИЗ ФИДСТОКОВ С МАЛЫМИ ДОБАВКАМИ ПОЛИМЕРНОГО СВЯЗУЮЩЕГО МЕТОДОМ ТВЕРДОФАЗНОЙ ТЕХНОЛОГИИ

© 2024 г. А. М. Столин<sup>1</sup>, О. А. Аверичев<sup>1,\*</sup>, П. А. Столин<sup>1</sup>,  
член-корреспондент РАН М. И. Альмов<sup>1</sup>

Поступило 05.12.2024 г.

После доработки 14.01.2025 г.

Принято к публикации 21.01.2025 г.

В работе впервые получены компактные заготовки из гранулированного металлополимерного композита на основе хромомолибденовой стали с малыми добавками полимерного связующего методом твердофазного прессования. Уплотнение данной смеси и ее прессуемость рассматриваются как нестационарные процессы деформирования, которые зависят от реологического поведения материала, меняющегося во времени. Изучена кинетика процесса прессования гранулированной смеси в компактные заготовки в специальной пресс-форме путем нагружения в режиме постоянной скорости деформации. Получены реологические кривые зависимостей напряжения от деформации, с помощью которых определено время начала прогрессивного нарастания напряжений. Найдены рациональные режимы получения компактных заготовок из исходной смеси, определены плотность, пористость и прочность на сжатие полученных образцов.

**Ключевые слова:** металлополимерный фидсток, хромомолибденовая сталь, твердофазная технология, тиксотропия, реология

**DOI:** 10.31857/S2686953524060019, **EDN:** BOYRHB

### ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время в порошковой металлургии активно развиваются технологии инжекционного формования деталей со сложной геометрической конфигурацией, или МИМ-технология, (*Metal Injection Molding*), а также ее аналог по сути – РИМ-технология (*Powder Injection Molding*), которые позволяют эффективно получать малогабаритные изделия сложного профиля с высокими показателями точности из порошково-полимерных смесей [1–4]. Как правило, такие смеси состоят из металлических гранул заданного состава и полимерного связующего, обеспечивающего пластичность всей композиции при формообразовании, и в мировой литературе их принято называть *фидстоками*. Данная технология объединяет в себе достоинства порошковой металлургии [5] и технологии литья [6]: технология порошковой металлургии позво-

ляет точно соблюдать химический состав материала, а литье под давлением позволяет получать изделия сложной формы и высокой плотности за счет инжекции этой смеси в полость литейной формы с последующим отверждением отливки, благодаря чему усадка материала при остывании может быть минимальной. Применение МИМ-технологии позволяет получать качественные детали сложной формы, не прибегая к дорогостоящим традиционным методам обработки [7–9]. Такой подход может быть экономически выгодным в различных областях машиностроения, в которых требуется выпуск мелкосерийной партии сложнопрофильных компонентов в кратчайшие сроки.

Особенность переработки фидстоков методом инжекционного литья заключается в необходимости обеспечения заданного состава исходной смеси. Как правило, для осуществления формования изделий из фидстоков требуется определенная, строго заданная морфология исходных гранул в узком диапазоне дисперсности. Существующая технология переработки фид-

<sup>1</sup>Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А.Г. Мережанова Российской академии наук, 142432 Черноголовка, Россия

\*E-mail: averichev@ism.ac.ru

стоков включает в себя стадию нагрева, которая необходима для расплавления связующего и перевода фидстока в пластический режим перед процессом инжекции материала в литейную форму. Чем меньше продолжительность этой стадии и ниже температура, тем выше энергоэффективность всего процесса. Другим немаловажным фактором, влияющим на качество получаемых изделий, является процесс последующего охлаждения материала в литейной форме, который происходит неравномерно в силу анизотропии геометрических параметров заготовки, что приводит к неравномерной усадке образца и образованию макропор [10]. Как следствие, снижается механическая прочность заготовки и получаемого из нее изделия. Переход к новым технологическим процессам переработки фидстоков, который бы исключал описанные выше недостатки, заключается в обработке фидстока давлением в твердой фазе. Применение данного метода позволяет использовать свойство некоторых материалов изменять свою объемную вязкость под действием сдвиговых напряжений и температуры, что делает данный метод схожим с тиксоформованием, при котором компактирование изделий происходит при температуре выше ликвидуса основной фазы [11–13].

Выбор технологических режимов формования композиционного материала в высокой степени зависит от соотношения содержащихся в нем твердой и пластичной фаз. При формировании фидстоков режим их компактирования зависит от массовой доли пластического связующего, которое было введено при его приготовлении. Если связующего в фидстоке достаточно, то реализуется режим пластического деформирования материала. Технологические трудности при формировании изделий возникают при приготовлении фидстоков, в которых массовая доля металла значительно превышает массовую долю полимера. При таком соотношении компонентов пластического режима деформирования не реализуется, вместо этого происходит вязкоупругое деформирование исходных гранул, сопровождающееся нелинейным режимом уплотнения.

При реализации твердофазного метода переработки полимеров особое внимание уделяется вопросу реологического поведения фидстоков, их способности к пластическому течению в процессе формования [14]. Важным вопросом является установление зависимости между давлением прессования и плотностью прессовок. На основе этой зависимости проводится оценка уплотненности порошков, что позволяет выбрать необхо-

димые параметры прессования, обеспечивающие заданное значение плотности. На практике с этой целью проводится большое число опытов на гидравлических прессах в специальных пресс-формах в условиях статического нагружения в режиме постоянного давления. При этом возникает неопределенность, связанная с тем, что процесс уплотнения является нестационарным и степень уплотнения непрерывно меняется со временем [15]. Поэтому плотность, соответствующая заданному давлению, зависит от длительности процесса прессования, а ее максимальное значение зависит также от времени выдержки. Применительно к фидстокам реологический подход позволяет установить механизм деформирования композиционного порошкового материала, не прибегая к множеству опытов, определить их реологические свойства и найти требуемые значения давления, обеспечивающие наиболее высокие значения плотности. В рамках этого подхода уплотнение порошков и их прессуемость рассматриваются как нестационарные процессы деформирования, которые зависят от реологических факторов [16]. В зависимости от массового соотношения дисперсного наполнителя и полимерного связующего реологическое поведение фидстоков существенно изменяется, в результате чего меняются технологические режимы их компактирования и переработки.

Таким образом, для оценки применимости твердофазной технологии при переработке фидстоков с малыми добавками полимерного связующего необходимо изучить закономерности их реологического поведения при формировании. Для этого в настоящей работе поставлена задача исследования реодинамики и кинетики процесса уплотнения модельного фидстока при холодном одноосном прессовании в специальной пресс-форме. В качестве модельного материала выбрана полимерно-гранулированная смесь на основе стального порошка, используемая в аддитивных технологиях в промышленных масштабах.

## ЭКСПЕРИМЕНТ

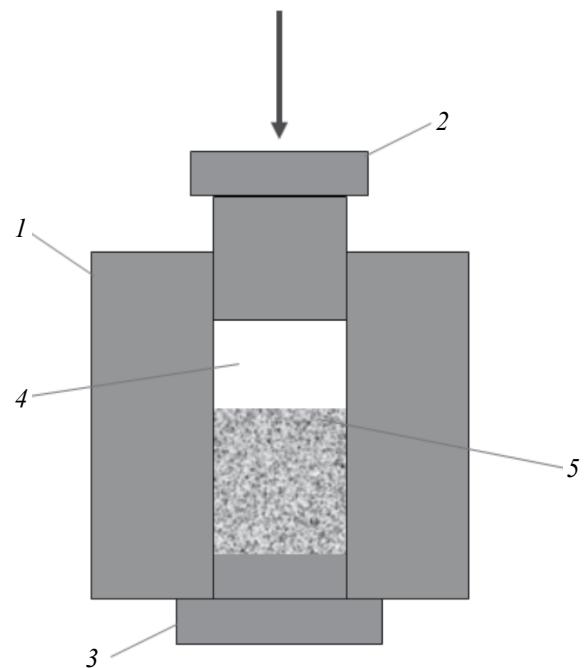
*Характеристика объектов исследования.* Объектом исследования в настоящей работе стал коммерчески доступный гранулированный фидсток на основе сплава 38ХМА (хромомолибденовая сталь) с воск-полипропиленовым полимерным связующим. Данный вид сплава является востребованным порошковым материалом для приготовления фидстоков с целью производства

деталей по MIM-технологии [17]. Расчетная плотность компакта для данного материала составляет  $5.13 \pm 0.1 \text{ г см}^{-3}$ .

**Реология фидстока.** Исследование реологических характеристик проводилось на универсальной испытательной машине РЭМ-20-А-1-4 (ООО “Метротест”, Россия) в режиме одноосного прессования в закрытой пресс-форме. Данная установка позволяет производить нагружение образцов с постоянной заданной скоростью ( $V = \text{const}$ ), в результате чего строится график зависимости нагрузки от времени  $F(t)$ . Схема эксперимента представлена на рис. 1. Как показано в работе [12], ключевым является не только выбор метода подготовки фидстока, но и конструкция, а также материал пресс-формы, от которых зависит выбор режима термической обработки. В цилиндрический стальной стакан 1 установлен верхний подвижный шток 2, который совместно с нижним статичным штоком 3 формирует загрузочную камеру 4 диаметром  $d = 12 \text{ мм}$ , в которую предварительно загружены гранулы фидстока 5. Верхний подвижный шток приводили в движение плунжером пресса при постоянной скорости нагружения  $V_n = 0.1 \text{ мм мин}^{-1}$ , предел максимальной нагрузки установлен на значении  $P_{\max} = 20 \text{ кН}$ . Обеспечиваемая гарантированная точность динамометра составляла 1%. Общая масса навески  $m_n = 20 \text{ г}$ . Эксперимент проводился при температуре  $T = 298 \text{ К}$ . Подготовленную пресс-форму с исследуемой системой устанавливали под плунжер испытательной машины, которая в процессе нагружения отображает изменение давления в образце с течением времени, т.е. формирует график зависимости “давление–время”.

При исследовании прессуемости данного материала важными параметрами являются исходная и текущая высота насыпного слоя  $h$ . По ним отмечается изменение высоты заготовки при нагружении, из которой в свою очередь определяют результирующую деформацию и текущую плотность. Следует отметить, что для рассматриваемого типа исходных гранул насыпная плотность не нормировалась, поскольку варьировалась в широком диапазоне из-за высокого разброса по морфологии и размеру частиц в зависимости от конкретной засыпки. Для навески массой 20 г среднее значение насыпной плотности составляло  $2.1 \pm 0.2 \text{ г см}^{-3}$ .

**Изучение влияния температурного фактора на реологическое поведение фидстока.** Предварительный подогрев фидстока, помещенного в камеру 5 пресс-формы, производился в муфельной



**Рис 1.** Схема формования фидстока по твердофазной технологии: 1 – стакан, 2 – верхний шток, 3 – нижний шток, 4 – загрузочная камера, 5 – фидсток.

печи СНОЛ-2.2.5.1.8/10 (Термикс, Россия) при атмосферном давлении. Температуры подогрева выбирались от комнатной и до предела плавления полимерного связующего – от 25 до 200°C соответственно. При заданной температуре фидсток выдерживали в течение 5 мин, после чего производилось нагружение плунжером пресса. При изучении формируемости материала при повышенных температурах диаметр исходной заготовки увеличивали до  $d = 25 \text{ мм}$  для более явного выявления формируемости, соответственно, масса навески увеличивалась до  $m = 50 \pm 0.1 \text{ г}$ . Время выдержки под нагрузкой  $T_b = 10 \text{ с}$ .

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Результат исследования реологического поведения фидстока на основе хромомолибденовых стальных гранул 38ХМА на испытательной машине сжатия при постоянной скорости нагружения плунжера пресса  $V_n = 0.1 \text{ мм с}^{-1}$  представлен на рис. 2. На данном графике исходные для установки значения нагрузки  $F(t)$  перестроены в более информативные для определения прессуемости значения напряжений  $\sigma(t)$ , которые рассчитывали по формуле:

$$\sigma = P/S_k, \quad (1)$$

где  $\sigma$  – результирующее напряжение на шихтовую заготовку,  $P$  – нагрузка, создаваемая плун-

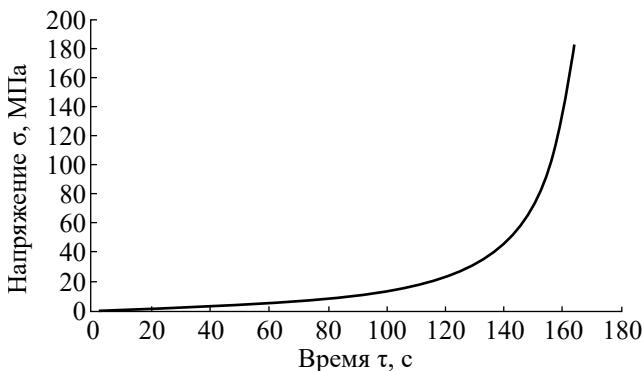


Рис. 2. Диаграмма нагружения фидстока 38ХМА в координатах  $\sigma = f(\tau)$ .

жером испытательной машины,  $S_k$  – площадь поверхности нагружения, задаваемая диаметром рабочей камеры пресс-формы.

Для изучения реологического поведения материала полученная кривая перестраивалась в координатах “давление прессования–изменение высоты заготовки”, т.е.  $P = f(\Delta h)$ . Поскольку скорость движения плунжера пресса постоянна, в каждой точке кривой стало возможным определить изменение высоты насыпного слоя  $\Delta h$  с течением времени как:

$$\Delta h = h_0 - h_t, \quad (2)$$

где  $h_0$  – начальная высота насыпного слоя,  $h_t$  – высота прессовки в заданный момент времени.

Полученную диаграмму перестраивали в реологическую кривую одноосного прессования гранул в координатах “напряжение–деформация”, т.е.  $\sigma = f(\varepsilon)$ . Используя эту кривую, можно определять реологические характеристики материала, например, модуль упругости при сжатии, а также выявлять механизм деформирования и находить оптимальные условия формообразования. Для этого степень деформации  $\varepsilon$  прессуемой заготовки в зависимости от времени определяли по формуле:

$$\varepsilon_t = \frac{h_0 - h_t}{h_0}, \quad (3)$$

где  $\varepsilon_t$  – степень деформации в заданный момент времени. Формула (3) дает представление о степени деформации образца интегрально, т.е. сравниваются только начальные и конечные значения высоты заготовки.

Диаграмма одноосного прессования фидстока на основе 38ХМА в координатах “напряжение–деформация” представлена на рис. 3.

Как видно из диаграммы, в начале процесса нагружения, вплоть до 6 МПа, преобладает об-

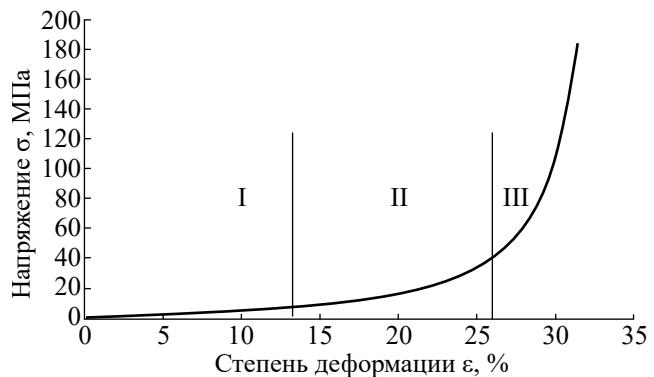


Рис. 3. Реологическая кривая фидстока 38ХМА.

ласть квазиупругого деформирования гранул шихты 38ХМА, при которой наблюдается практически линейная зависимость увеличения напряжения с ростом степени деформирования шихтовой заготовки, степень деформации  $\varepsilon$  в этой области достигает 13% (рис. 3, область I). На этой стадии увеличение деформации происходит за счет свободного перемещения частиц порошка и заполнения пустот между ними, при этом образуется более полный контакт между отдельными частицами. Далее, по мере движения пуансона, происходит нарастание скорости прироста напряжений (область II). Данная стадия соответствует уже нелинейному увеличению напряжения по мере прироста степени деформации. На этой стадии перемещение частиц происходит за счет их аккомодации между собой, и в значительной степени проявляются силы сухого трения между частицами. Эта стадия требует больших усилий для дальнейшего уплотнения материала, и здесь можно наблюдать начало прогрессивного нарастания напряжений внутри образца. Область в интервале 36–43 МПа представляет технологический интерес, так как здесь в материале накапливается значительная доля пластической деформации ( $\Delta\varepsilon > 25\%$ ), что может быть эффективно использовано для дальнейшей переработки заготовок в изделие. Однако материал находится в пластическом состоянии не во всех точках, поэтому возникает некоторая неопределенность с выбором условия пластичности для гранулированных материалов исходя из графика. Для разрешения этой неопределенности повышали усилия прессования, когда с увеличением нагрузки наблюдается стремление кривой к вертикальной асимптоте. Данному процессу явно соответствует область III на диаграмме, где уже в полной мере происходит прогрессивное нарастание напряжений внутри образца, которое характеризуется минимальным приростом

деформации при критическом росте напряжений вплоть до 183 МПа. При этом происходит деформация отдельных гранул либо отдельных зон внутри них, разрушение и дробление выступов на поверхности частиц. В области III малое увеличение степени уплотнения ( $\Delta\epsilon \sim 3\%$ ) требует критических напряжений, которые в отдельных случаях могут приводить к нарушению целостности заготовки. При этом должно происходить уплотнение фидстока до значений плотности, близких к плотности компакта.

Для оценки кинетики уплотнения гранулированного материала была построена диаграмма зависимости давления от плотности (рис. 4). Относительная плотность заготовки в каждый момент времени нагружения рассчитывалась по формуле:

$$\rho_{\text{отн}} = \frac{\rho_t}{\rho_k}, \quad (4)$$

где  $\rho_t$  – текущая плотность заготовки в точке,  $\rho_k$  – расчетная плотность компакта.

Из графика видно, что до нагрузки 20 МПа наблюдается практически линейная зависимость относительной плотности от давления: часть ветви до  $\rho_{\text{отн}} = 0.85$ . При превышении этого значения относительная плотность заготовки увеличивается экспоненциально с ростом давления, вплоть до максимальных значений для установки, т.е. наблюдается прогрессивное нарастание напряжений в образце. Скорость уплотнения гранул при этом увеличивается, что, по-видимому, связано с их растрескиванием и распадом на более мелкие кристаллиты. При достижении давления в образце 183 МПа относительная плотность заготовки  $\rho_{\text{отн}}$  достигает значения 0.97. Можно предположить, что выше значений напряжений, соответствующих этой относительной плотности, будут происходить такие структурные превращения, в результате

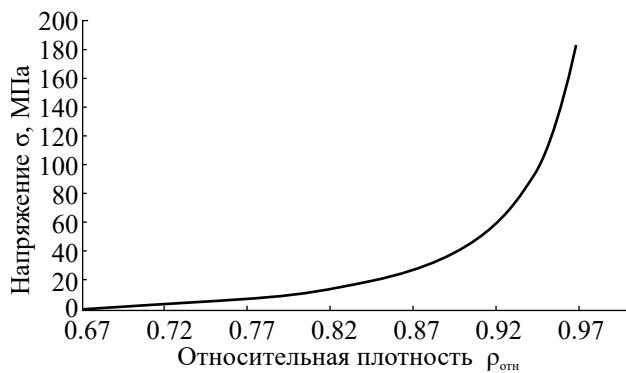


Рис. 4. Кинетика уплотнения фидстока 38ХМА.

которых материал начинает пластически течь. Для пресс-формы с  $d = 12$  мм не удалось увеличить нагрузку из-за опасности поломки штока. Однако в случае пресс-форм с большим диаметром имеет смысл изучить прессуемость данного материала при более высоких напряжениях.

Для всесторонней оценки прессуемости рассматриваемого материала были проведены эксперименты по прессованию исходных гранул при различных начальных температурах подогрева смеси. Такие эксперименты дают представление о влиянии температурного фактора на реологическое поведение материала, позволяют выявить нелинейности процесса, а также определить так называемые технологические окна, необходимые для получения изделий прессованием. На рис. 5 представлены результаты реологического поведения материала после нагрева гранул и последующего нагружения плунжера до нагрузки 60 кН, напряжение при прессовании составляло 132 МПа. Предварительный подогрев исходной шихты осуществлялся непосредственно перед началом прессования так, чтобы температура фидстока изменялась не более, чем на 5% от заданной.

По мере увеличения температуры подогрева степень деформации при одноосном закрытом прессовании увеличивается сперва немонотонно, резко вырастая при повышении температуры до 50°C, при этом  $\epsilon = 0.38$  (рис. 5а). Далее при-

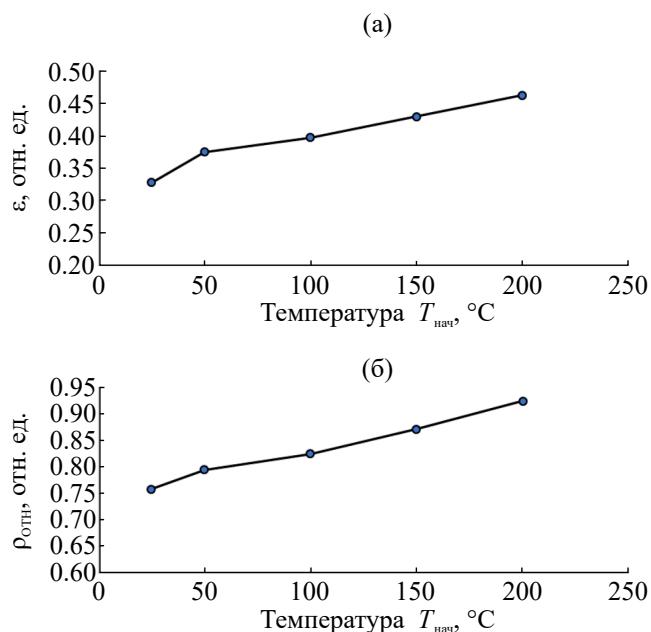


Рис. 5. Зависимость степени деформации (а) и относительной плотности (б) фидстока 38ХМА от температуры нального подогрева.

рост деформации происходит линейно вплоть до 200°C, ее значение при этом увеличивается до 0.46. Относительная плотность  $\rho_{\text{отн}}$  при 50°C равна 0.8 (рис. 5б), что на 23% выше, чем при комнатной температуре, а при 200°C это значение вырастает до 0.92, что почти на 40% выше относительной плотности заготовки, скомпактированной при комнатной температуре. Следует отметить, что воск-полипропиленовое полимерное связующее при температуре выше 185°C начинает плавится (крайняя точка на рис. 5б соответствует 200°C). Этот факт не является однозначным технологическим препятствием для компактирования фидстока при 200°C, однако последующее увеличение температуры подогрева может приводить к затруднениям из-за налипания гранул к стенкам пресс-формы при загрузке. Как будет показано далее, полученное значение плотности заготовки не является пределом и может быть увеличено дополнительно.

Результат исследования формируемости предварительно спрессованных в заготовки фидстоков путем формования в режиме свободного сжатия в зависимости от температуры предварительного подогрева представлен на рис. 6. Максимальное усилие плунжера пресса составляло 15 кН, начальная температура подогрева варьировалась от 50 до 200°C. Формируемость оценивалась по степени деформации заготовки после снятия нагрузки по формуле:

$$\varepsilon = \frac{S_{\text{к}} - S_{\text{н}}}{S_{\text{н}}}, \quad (5)$$

где  $S_{\text{н}}$  – площадь сечения заготовки после однократного закрытого прессования,  $S_{\text{к}}$  – площадь сечения материала после нагружения при свободном сжатии.

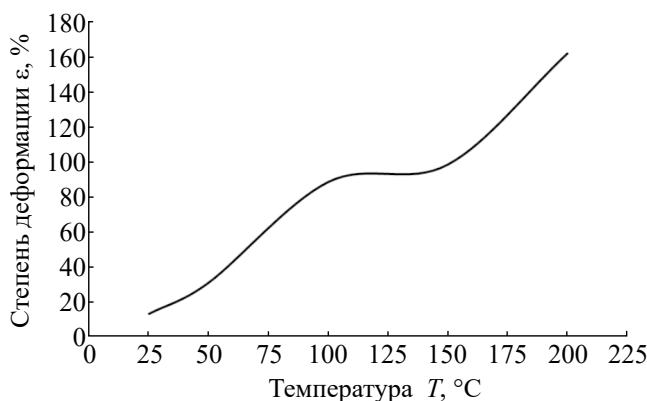


Рис. 6. Зависимость степени формируемости цилиндрических заготовок при свободном сжатии в зависимости от температуры начального подогрева.

При увеличении температуры подогрева с 50 до 100°C происходит монотонное увеличение степени деформации заготовки почти в 6 раз, по сравнению с исходными значениями при комнатной температуре, при этом степень деформации становится равной 88% (рис. 6). При дальнейшем повышении температуры подогрева формуемость материала резко замедляется: в интервале температур 100–150°C прирост формируемости составил 11%. При продолжении нагрева и увеличении температуры подогрева до 200°C формуемость фидстока резко возрастает на 65%. Таким образом, зависимость реологических параметров данного материала от температуры носит немонотонный характер. Полученные результаты говорят о том, что при формировании фидстока проявляются тиксотропные свойства материала, заключающиеся в нелинейной зависимости степени его деформации от параметра процесса прессования – температуры. Это означает, что подобный характер поведения можно ожидать и при изменении давления формования, причем в широком диапазоне, поскольку тиксотропия свойств, как правило, инвариантна к параметрам состояния ( $P, \tau$ ). Более того, такие исследования необходимы в дальнейшем, поскольку позволяют выявить тиксотропию свойств рассматриваемого материала в зависимости от обоих факторов.

Прочность на сжатие образцов, скомпактированных при  $T = 25^{\circ}\text{C}$ , варьируется от 15 до 19 МПа, характер кривых нагружения указывает на хрупкость образцов. В то же время, измерить макротвердость полученных заготовок стандартными методами индентирования не представляется возможным, поскольку при погружении индентора в материал проявляются его вязкоупругие свойства.

Пример полученных по твердофазной технологии заготовок представлен на рис. 7.

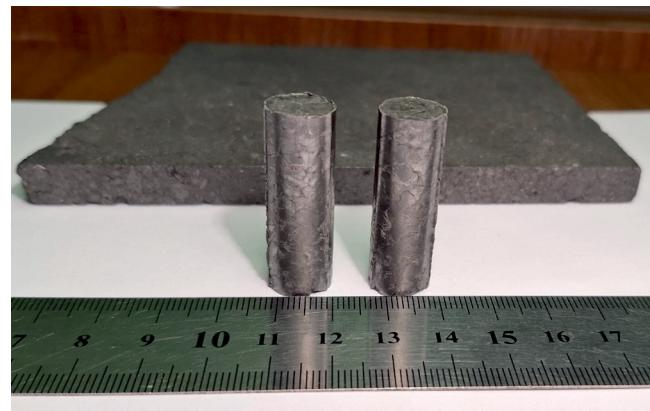


Рис. 7. Примеры заготовок, полученных по твердофазной технологии.

В зависимости от назначения и применения получаемых компактных заготовок возможно последующее удаление полимерной связки термическими или химическими методами. Однако в определенных случаях связка может быть сохранена, если ее малый массовый процент в смеси существенно не влияет на прочностные характеристики изделия, а в некоторых случаях ее наличие может быть даже полезным.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изучены реологические характеристики фидстока на примере гранулированной шихтовой смеси 38ХМА с полимерным воск-полипропиленовым связующим при твердофазном формировании в режиме холодного одноосного прессования. Показана возможность получения цельных компактных заготовок данным методом.

Получены кривые зависимостей напряжения  $\sigma$  в образце от времени компактирования  $t$  и от степени деформации  $\varepsilon$  материала при нагружении в режиме постоянной скорости. Начало прогрессивного нарастания напряжений в образце происходит в области давлений 36–43 МПа, после чего происходит экспоненциальный рост напряжений, а относительная плотность заготовки достигает значений, близких к единице. Найден интервал напряжений в материале, при котором возможно получение заготовки с остаточной пористостью менее 3% и минимальной дефектностью поверхности. Плотность компакта, полученного по твердофазной технологии, составила 4.97 г см<sup>-3</sup>.

Показана нелинейность реологических свойств рассматриваемого фидстока, заключающаяся в немонотонной зависимости сдвиговой вязкости материала от температуры его формования, при этом существует область значений подогрева фидстока, при которых степень деформации достигает 160%.

Полученные данные позволяют сделать вывод о возможности использования процесса твердофазного прессования для получения компактных фидстоков с однородным распределением плотности по объему материала. В результате исключения стадии литья практически не происходит нежелательной усадки материала после его остывания, благодаря чему материал становится более плотным. Учитывая указанные преимущества твердофазной технологии, есть все предпосылки для эффективного использования полученных фидстоков в промышленности. В настоящее время остаются нерешенными ряд задач применительно к твердофазным мето-

дам получения изделий. В частности, требуется определить оптимальные режимы процессов твердофазного прессования и штамповки, разработать методику инженерного расчета рабочих размеров технологической оснастки с учетом закономерностей объемной усадки материала.

## ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Данная работа выполнена за счет средств бюджета института.

## СОБЛЮДЕНИЕ ЭТИЧЕСКИХ СТАНДАРТОВ

В данной работе отсутствуют исследования человека или животных.

## КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы данной работы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Hausnerova B.* Powder injection moulding – an alternative processing method for automotive items. In: New trends and developments in automotive system engineering. Chiaberge M. (Ed.). 2011. P. 129–146. <https://doi.org/10.5772/13358>
2. *Koivuluoto H., Coleman A., Murray K., Kearns M., Vuoristo P.* // J. Therm. Spray Technol. 2012. V. 21. P. 1065–1075. <https://doi.org/10.1007/s11666-012-9790-x>
3. *Мячин Ю.В., Даренская Е.А., Ваулина О.Ю., Буякова С.П., Турунтаев И.В., Кульков С.Н.* // Перспективные материалы. 2016. № 7. С. 73–78.
4. *Васильев А.И., Путырский С.В., Коротченко А.Ю., Анисимова А.Ю.* // Труды ВИАМ. 2021. № 3 (97). С. 16–27. <https://doi.org/10.18577/2307-6046-2021-0-3-16-27>
5. *Ramakrishnan P.* Automotive applications of powder metallurgy. In: Advances in powder metallurgy. Chang I., Zhao Y. (Eds.) Woodhead Publishing Ltd., 2013. P. 493–519. <https://doi.org/10.1533/9780857098900.4.493>
6. *Gu F., Hall P., Miles N.J.* // J. Cleaner Prod. 2016. V. 137. P. 632–643. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2016.07.028>
7. *Погодина Е.* // Пластикс. 2013. № 6. С. 34–36.
8. *Семенов А.Б., Муранов А.Н., Куцбах А.А., Семенов Б.И.* // Вестник РУДН. Сер.: Инженерные исследования. 2017. Т. 18. № 4. С. 407–425. <https://doi.org/10.22363/2312-8143-2017-18-4-407-425>
9. *Пархоменко А.В.* // Вестник СамГТУ. Сер.: Технические науки. 2013. № 2. С. 91–98.
10. *Муранов А.Н., Куцбах А.А., Семенов А.Б., Семенов Б.И.* // Механика композиционных материалов и конструкций. 2019. Т. 25. № 1. С. 76–86.

11. *Gonzalez-Gutierrez J., Stringari G.B., Megen Z.M., Oblak P., von Bernstorff B.S., Emri I.* // *J. Phys.: Conf. Ser.* 2015. V. 602. № 1. P. 012001. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/602/1/012001>
12. *Бинь Н.Т., Джиндо Н.А., Семенов А.Б., Семенов Б.И.* // *Инженерный журнал: наука и инновации.* 2012. № 9 (9). С. 148–165. <https://doi.org/10.18698/2308-6033-2012-9-380>
13. *Семенов А.Б., Муранов А.Н., Семенов Б.И.* // *Грузовик.* 2017. Т. 10. С. 3–6.
14. *Котомин С.В., Шабеко А.А., Френкин Э.И., Кортченко А.Ю., Тверской М.В., Хилков Д.Э.* // *Труды Кольского научного центра РАН.* 2018. Т. 9. № 2–1. С. 305–310. <https://doi.org/10.25702/KSC.2307-5252.2018.9.1.305-310>
15. *Столин А.М., Хохлов А.В.* // *Вест. Моск. ун-та. Сер. 1: Математика. Механика.* 2022. № 5. С. 31–39.
16. *Столин А.М., Стельмах Л.С., Стельмах Э.В.* // *Теор. основы хим. технол.* 2023. Т. 57. № 1. С. 117–124. <https://doi.org/10.31857/S0040357123010141>
17. *Ye H., Liu X.Y., Hong H.* // *J. Mater. Process. Technol.* 2008. V. 200. №. 1–3. P. 12–24. <https://doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2007.10.066>

*Dedicated to the jubilee of Vyacheslav Buznik, Academician of the RAS*

## FEEDSTOCK PROCESSING WITH SMALL ADDITIVES OF POLYMER BINDER BY SOLID-PHASE TECHNOLOGY

**A. M. Stolin<sup>a</sup>, O. A. Averichev<sup>a, #</sup>, P. A. Stolin<sup>a</sup>, Corresponding Member of the RAS M. I. Alymov<sup>a</sup>**

<sup>a</sup>*Merzhanov Institute of Structural MacrokINETICS and Materials Science of Russian Academy of Sciences,  
142432 Chernogolovka, Russian Federation*

<sup>#</sup>*E-mail: averichev@ism.ac.ru*

In this paper we consider the possibility of obtaining compact blanks and products from a granular metal-polymer composite based on chromium-molybdenum steel with small additives of a polymer binder by solid-phase pressing. The mixture compaction and its compressibility are considered as non-stationary deformation processes that depends on the changing over time rheological behavior of the material. The kinetics of pressing a granular mixture into compact blanks in a special mold by loading at a constant deformation rate has been studied. Rheological curves of stress-strain dependences are obtained, the time of the onset of progressive stress increase is determined. Optimal parameters of the blanks compacting from the green mixture have been found. Thus, it makes possible to obtain products with minimal porosity, and the physical and mechanical parameters of compacts, such as porosity, compressive strength and microhardness, have been studied.

*Keywords:* metal polymer feedstock, chromium-molybdenum steel, solid-phase technology, thixotropy, rheology

## НЕЧЕТКО-ИНТЕРВАЛЬНАЯ МОДЕЛЬ ПРОЦЕССОВ ИЗМЕНЕНИЯ ЛЕСНОЙ БИОМАССЫ ПОД ВОЗДЕЙСТВИЕМ ТЕХНОГЕННЫХ ХИМИЧЕСКИХ ЗАГРЯЗНЕНИЙ В УСЛОВИЯХ НЕОПРЕДЕЛЕННОСТИ

© 2024 г. Академик РАН В. П. Мешалкин<sup>1,2</sup>, О. Б. Бутусов<sup>1,2,\*</sup>, Р. Р. Кантуков<sup>3</sup>,

Т. Б. Чистякова<sup>4</sup>

Поступило 16.12.2024 г.

После доработки 20.02.2025 г.

Принято к публикации 24.02.2025 г.

Предложена оригинальная нечетко-интервальная модель процессов изменения лесной биомассы под воздействием техногенных химических загрязнений в условиях неопределенности параметров состояния лесной биомассы, отличающаяся использованием виртуальных положительных и отрицательных потоков лесной биомассы с нечеткими значениями параметров плотности и расходов лесной биомассы под воздействием химических загрязнений, а также операций преобразования исходных дифференциальных уравнений с неопределенными переменными в интервальные уравнения с треугольными нечеткими числами. Данная модель позволяет в условиях нечеткой информации о состоянии биомассы рассчитывать границы импактной и буферной зон экологического районирования территории лесных массивов под воздействием химических загрязнений.

**Ключевые слова:** химические загрязнения, биомасса лесных массивов, положительные и отрицательные виртуальные потоки биомассы, треугольные нечеткие числа, нечеткие обыкновенные дифференциальные уравнения, экологическое районирование лесных массивов

DOI: 10.31857/S2686953524060022, EDN: BOYKJY

### ВВЕДЕНИЕ

Предложено использовать понятие виртуальных потоков биомассы в качестве эффективных инструментов оценки уровня воздействия химических загрязнений промышленных предприятий на окружающие их лесные массивы (ЛМ) [1]. Введение в теорию и практику защиты ЛМ виртуальных потоков биомассы позволит построить нечетко-дифференциальные математические модели, описывающие воздействие выбросов химических загрязнений на ЛМ в условиях не полной или неопределенной информации с использованием различного вида комплексных показателей состояния ЛМ [1–3], которые широко применяют для анализа состояния сложных химических процессов и химико-технологических систем [1–7]. Предложенные нечетко-дифференциальные математические модели исполь-

зуют для описания неопределенных переменных, таких как плотность биомассы и виртуальные потоки биомассы, а также функции принадлежности (**ФП**) этих переменных областям их определения [8–10]. Применение нечетко-дифференциальных математических моделей обусловлено нечетким характером количественных оценок плотности и потоков виртуальной биомассы.

Целью настоящего исследования является разработка нечетко-интервальной математической модели процессов изменения лесной биомассы, которая на основе новых понятий и новых экологических показателей в виде виртуальных условных потоков биомассы, предложенных в данной статье, может быть использована для оценки воздействий в условиях неопределенности техногенных химических загрязнений на ЛМ.

Для построения нечетко-интервальной математической модели процессов изменения лесной биомассы с учетом виртуальных потоков биомассы, как одной из важных задач проведенных исследований, рассмотрены три нечетко-интервальные модели с различными вариантами интервальных вычислений.

### ЭКСПЕРИМЕНТ

В данной статье в качестве нечетких переменных использованы треугольные нечеткие числа

<sup>1</sup>Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева, 125047 Москва, Россия

<sup>2</sup>Институт физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина РАН, 119071 Москва, Россия

<sup>3</sup>ООО “Газпром ВНИИГАЗ”, 142717 Московская обл., Россия

<sup>4</sup>Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), 190013 Санкт-Петербург, Россия

\*E-mail: butusov-1@mail.ru

(ТНЧ), отличающиеся упрощенной арифметикой с операциями: сложение, простое умножение на вещественное число, простое деление ТНЧ на вещественное число,  $\alpha$ -сечение ТНЧ [10], которое заменяет исходное нечеткое число  $[B]_\alpha$  на закрытые четкие интервалы  $[B]_\alpha$ , которые называются  $\alpha$ -сечениями ТНЧ (рис. 1) и которые определяются по следующей формуле:

$$[B]_\alpha = [b_\alpha^-, b_\alpha^+] = \{x \in R, \alpha \in [0, 1] : \mu_B(x) \geq \alpha\}, \quad (1)$$

где  $b_\alpha^-$ ,  $b_\alpha^+$  – нижняя и верхняя границы ТНЧ,  $\mu_B(x)$  – функция принадлежности ТНЧ.

Для математического моделирования процессов изменения биомассы и виртуальных потоков биомассы в условиях неопределенности параметров состояния биомассы ЛМ использовано приближение треугольных нечетких чисел и метод  $\alpha$ -сечений для отображения ТНЧ (рис. 1).

Важную роль в теории интервальных нечетких чисел (ИНЧ) играет операция вычитания [11–13]. Эта операция имеет важное значение, так как используется при составлении конечно-разностных отношений для интервалов и нечетких чисел.

Основы дифференциального исчисления интервалов и арифметики нечетких чисел изложены в работах [11–13]. Ряд алгоритмов численного решения интервальных и нечетких уравнений с использованием разностей интервалов Хукахара и Заде предложены в работе [13].

Обзор математических методов решения нечетких обыкновенных дифференциальных уравнений (ОДУ) с использованием различных приближений вычисления нечетких производных представлен в работах [14, 15].

Вычислительные эксперименты проводились с использованием системы компьютерной математики MatLab.

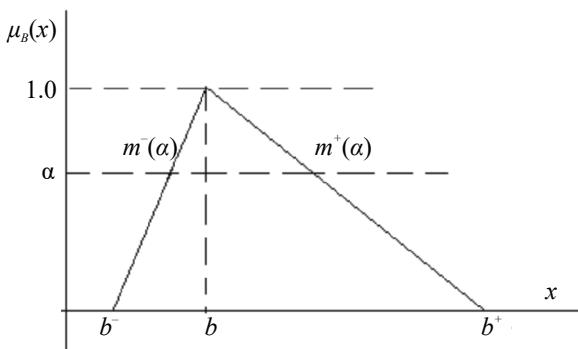


Рис. 1. Графическое представление треугольного нечеткого числа  $[B]_\alpha$  с  $\alpha$ -сечением:  $b^-$ ,  $b^+$  – левая и правая границы ТНЧ,  $b$  – центр ТНЧ,  $\mu_B(x)$  – функция принадлежности ТНЧ,  $[m^-(\alpha), m^+(\alpha)]$  – функции левой и правой границы ТНЧ для  $\alpha$ -сечений.

В работе [16] предложена гибридная нечеткая дифференциально-продукционная модель процесса сушки окатыша в приближении нечеткой оценки параметров и переменных. В статье [17] изложены нечеткие алгоритмы для решения интервальных и нечетких ОДУ, что является важным шагом в развитии методов решения нечетко-интервально-дифференциальных задач.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Исходная математическая модель процессов изменения лесной биомассы в условиях неопределенности. В данной статье в качестве интегрального показателя антропогенного воздействия на лесные массивы используется величина виртуального потока лесной биомассы, уменьшение которой обусловлено увеличением химического загрязнения территории в результате воздействия газовых выбросов промышленных предприятий (ПП). Увеличение биомассы может быть обусловлено уменьшением газовых выбросов ПП вследствие реконструкции и модернизации газоочистных сооружений.

Для математического моделирования процессов изменения биомассы ЛМ под воздействием химических загрязнений ПП использовано нелинейное одномерное ОДУ первого порядка – уравнение Ферхольста [18] – следующего вида:

$$\begin{cases} \frac{db}{d\tau} = b(1 - b), \\ b(0) = b_0 \end{cases} \quad (2)$$

где  $b = \frac{B}{M}$  – безразмерная плотность биомассы ЛМ,  $B$  – реальная плотность биомассы,  $\text{кг м}^{-2}$ ;  $M$  – предельная плотность биомассы при нулевом значении химических загрязнений,  $\text{кг м}^{-2}$ ;  $\tau$  – время, мес.;  $G$  – коэффициент прироста биомассы,  $\text{м}^2 \text{ кг}^{-1} \text{ мес.}^{-1}$ ;  $g = GM$  – удельный коэффициент прироста биомассы, мес. $^{-1}$ ;  $t = gt$  – безразмерное время;  $T$  – время релаксации лесного массива как динамической системы, мес.;  $b_0$  – начальная безразмерная плотность биомассы;  $T_g = gT$  – безразмерное время релаксации;  $\tau_n = \frac{\tau}{T_g} = \frac{t}{T}$  – безразмерное нормализованное время.

Предложенная авторами статьи математическая модель отличается от исходной модели (2), во-первых, учетом неопределенности и, во-вторых, использованием в качестве управляющего параметра (положительных или отрицательных) потоков биомассы. Как отмечено выше, нечеткие переменные и параметры с помощью  $\alpha$ -сече-

ний могут быть преобразованы в четкие интервальные переменные и параметры (см. рис. 1).

Таким образом, результатом преобразования ОДУ с помощью  $\alpha$ -сечений является набор четких интервалов, представляющих нижнюю и верхнюю границы  $\alpha$ -сечений:

$$\begin{cases} \frac{d\tilde{b}}{d\tau} = \tilde{b}(1 - \tilde{b}) - \tilde{q}, \\ \tilde{b}(0) = \tilde{b}_0 \end{cases}, \quad (3)$$

где знак “~” используется для обозначения ТНЧ,  $q = \frac{Q}{Mg}$  — плотность безразмерного нормализованного (положительного или отрицательного) виртуального потока биомассы,  $Q$  — безразмерный нормализованный положительный или отрицательный виртуальный расход биомассы ( $\text{кг м}^{-2} \text{ мес.}^{-1}$ ).

Формула (3), в отличие от классической модели процессов изменения биомассы (2), учитывает в условиях неопределенности воздействие на биосистему виртуальных потоков биомассы. В результате применения  $\alpha$ -сечений к нечеткому ОДУ (3) создается интервальное ОДУ (4), которое распадается на два ОДУ, представляющих нижнюю и верхнюю границы полученных интервалов. Проведенные на компьютере численные эксперименты показали, что начальная величина виртуальных потоков биомассы не должна превышать некоторого определяемого экспериментально отрицательного порога, в результате превышения которого величина биомассы ЛМ становится отрицательной.

Для удобства описания уравнений предложенной в статье нечетко-интервальной модели изменения лесной биомассы под воздействием техногенных химических загрязнений в условиях неопределенности обозначим безразмерное время латинской буквой  $t$ . При этом нечетко-интервальная модель (3) с использованием  $\alpha$ -сечений преобразуется в интервальное уравнение (4) [2, 10], которое принимает следующий вид:

$$\begin{cases} \left[ \frac{db(t)^-}{dt}, \frac{db(t)^+}{dt} \right]_\alpha = \\ = \left[ b^-, b^+ \right]_\alpha \left( [1, 1] - \left[ b^-, b^+ \right]_\alpha \right) - \left[ q^-, q^+ \right]_\alpha, \\ \left[ b(0)^-, b(0)^+ \right]_\alpha = \left[ b_0^-, b_0^+ \right]_\alpha. \end{cases} \quad (4)$$

*Нечетко-интервальная модель процессов изменения лесной биомассы.* В данной статье на основе соотношений, предложенных в работах Минков-

ского, Заде и Хукахары для операции нечеткой разности и вычитания интервалов [9–12], получены дифференциальные и конечно-разностные уравнения, описывающие с использованием виртуальных потоков баланс биомассы ЛМ.

Рассмотрим нечеткую задачу Коши (4), которую с помощью  $\alpha$ -сечений для ТНЧ можно отобразить в виде следующих двух интервальных уравнений:

$$[d'(t), u'(t)] = [f(d, u, qu), f(u, d, qd)], \quad (5)$$

$$[d'(t), u'(t)] = [f(u, d, qd), f(d, u, qu)], \quad (6)$$

где:  $d, (u)$  — нижняя (верхняя) границы биомассы ЛМ;  $q^-, (q^+)$  — нижняя (верхняя) границы виртуального потока биомассы:  $qu = q^+, qd = q^-$ ;  $f(x, y, z) = x - y^2 - z$  — вспомогательная функция, используемая для краткого обозначения правой части нечеткой формы ОДУ (4).

Для представления ИНЧ  $\tilde{b}(t)$  (см. рис. 1) используют набор  $\alpha$ -сечений:  $[b(t)]_\alpha = [b_\alpha^-(t), b_\alpha^+(t)]$ . Введем в соответствии с (5) и (6) следующие обозначения:  $b_\alpha^-(t) \rightarrow d(t)$ ,  $b_\alpha^+(t) \rightarrow u(t)$  ( $d$  — “down” и  $u$  — “up”). В этих обозначениях  $[b(t)]_\alpha = [d(t), u(t)]_\alpha$ , где  $[b(t)]$  — это интервальное число для отображения параметров биомассы.

Рассмотрим операции решения задачи Коши с учетом соотношений (5) и (6). По определению правая производная в точке  $t_0 \in T$ , где  $T$  — область определения  $b(t)$ , равна:

$$\begin{aligned} [b'(t_0)]_+ &= \lim_{dt \rightarrow 0+} \frac{[b(t_0 + dt)] - [b(t_0)]}{dt} = \\ &= [d'(t_0), u'(t_0)]. \end{aligned} \quad (7)$$

При этом левая производная в точке  $t_0 \in T$  равна

$$\begin{aligned} [b'(t_0)]_- &= \lim_{dt \rightarrow 0-} \frac{[b(t_0 + dt)] - [b(t_0)]}{dt} = \\ &= [u'(t_0), d'(t_0)]. \end{aligned} \quad (8)$$

Для численного решения систем интервального отображения ОДУ (7) и (8) с учетом значений  $\alpha$ -сечений ТНЧ используем метод конечных разностей. При этом численные схемы, например схемы Рунге–Кутты второго порядка, принимают для интервального уравнения (7) следующий вид:

$$d_{i+1} = d_i + \frac{dt}{2} (f(d_i, u_i, qu) + f(D_i, U_i, qu)), \quad (9)$$

$$u_{i+1} = u_i + \frac{dt}{2} (f(u_i, d_i, qd) + f(U_i, D_i, qd)), \quad (10)$$

где  $D_i = d_i + dt \cdot f(d_i, u_i, qu)$ ,  $U_i = u_i + dt \cdot f(u_i, d_i, qd)$ .

Аналогично для интервального уравнения (8) численная схема принимает вид:

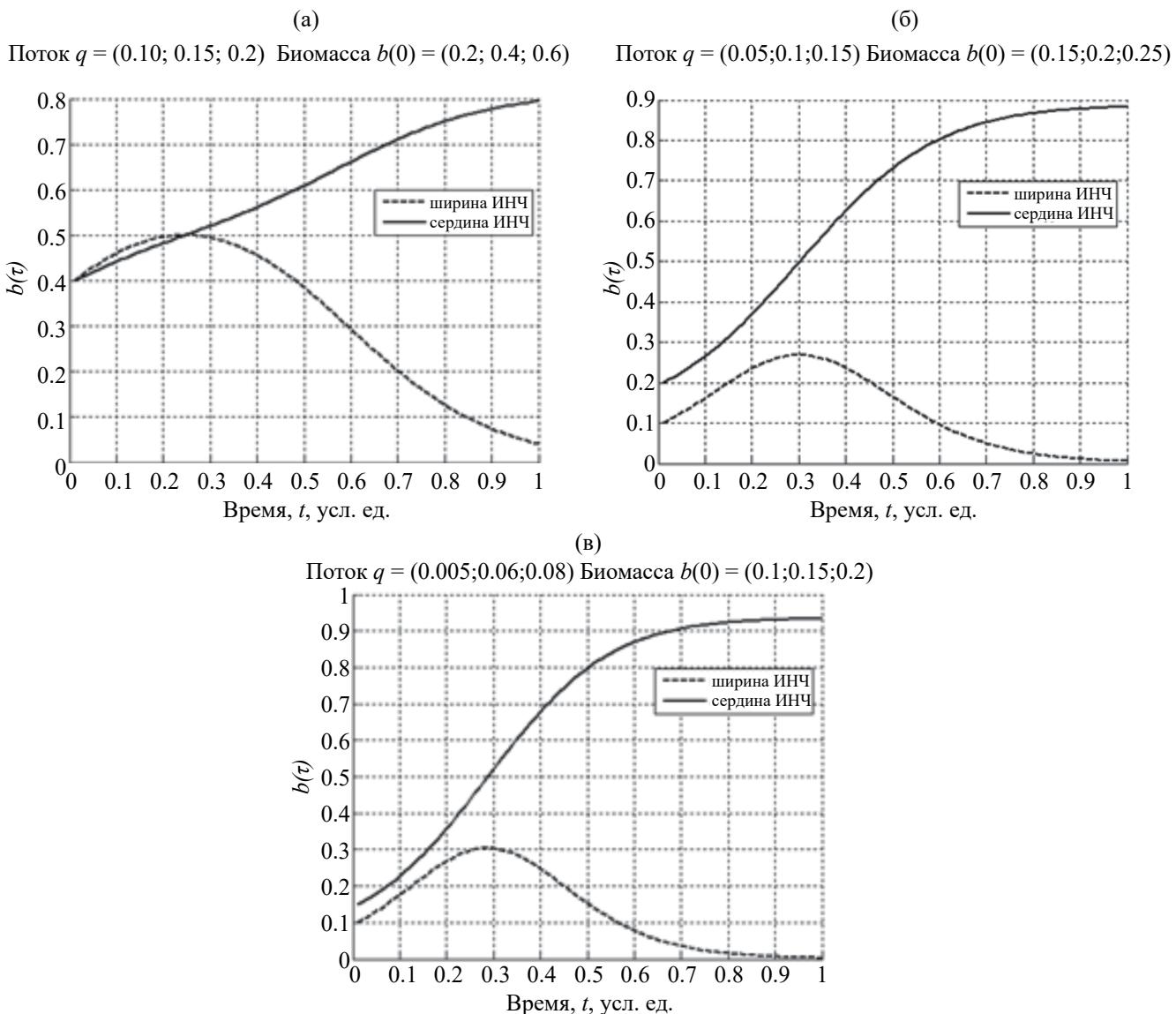
$$d_{i+1} = d_i + \frac{dt}{2} (f(u_i, d_i, qd) + f(U_i, D_i, qd)), \quad (11)$$

$$u_{i+1} = u_i + \frac{dt}{2} (f(d_i, u_i, qu) + f(D_i, U_i, qu)), \quad (12)$$

где  $D_i = d_i + dt \cdot f(u_i, d_i, qd)$ ,  $U_i = u_i + dt \cdot f(d_i, u_i, qu)$ .

Также необходимо отметить, что область допустимых решений конечно-разностных уравнений (9)–(12) с учетом интервального отображения ТНЧ определяется условиями:  $d_i, u_i \geq 0$ ;  $D_i, U_i \geq 0$ .

*Результаты компьютерного моделирования процессов изменения лесной биомассы с использованием нечетко-интервальной модели.* Рассмотрим результаты компьютерного моделирования с учетом нечетких начальных условий или нечетких отрицательных потоков биомассы. Необходимо отметить, что интервальная модель (4) не может быть представлена в виде двух независимых уравнений отдельно для нижней и отдельно для верхней границ интервалов. Уравнения (9)–(12) имеют общие переменные, так что, например, уравнение (9) зависит не только от переменной  $d_i$ , но и от  $u_i$  и аналогично для других переменных модели. Поэтому система численного решения ОДУ (9)–(12) представляет собой сложную



**Рис. 2.** Графики изменения нормированной плотности лесной биомассы, представленной с помощью ширины (пунктирная линия) и центров интервалов нечеткости (сплошная линия) при условии заданных значений начальной нечеткой биомассы и заданных виртуальных потоков биомассы: модель простой арифметики **OA** (а); модель **IA1** (б); модель **IA2** (в).

конечно-разностную систему уравнений с не разделенными переменными.

В данной статье конечно-разностная модель с разделенными переменными обозначена как “Обычная арифметика” (**OA**, *Ordinary Arithmetic*). Модель **OA** описывает динамику биомассы в приближении разделенных независимых переменных отдельно для нижней и отдельно для верхней границ интервалов (см. уравнения (9)–(12)). Результаты компьютерного моделирования представлены на рис. 2. Каждая из конечно-разностных интервальных моделей представлена в виде двух графиков: графиком центров (сплошные линии) и графиком ширины нечетких интервалов (пунктирные линии).

Обозначим конечно-разностную интервальную модель (9), (10) как **IA1** (*Interval Arithmetic-1*) и модель (11), (12) как **IA2** (*Interval Arithmetic-2*). Каждый из графиков отображает процессы изменения биомассы ЛМ с использованием заданных интервальных начальных условий, которые приведены над графиками. Например, для модели простой арифметики в качестве начальных условий использованы следующие нормализованные ТНЧ: для начального потока  $q(0) = (0.05; 0.1; 0.15)$  и для начальной биомассы  $b(0) = (0.15; 0.2; 0.25)$  (рис. 2а).

Результаты моделирования, полученные с помощью нечетких моделей **IA1** (9), (10) и **IA2** (11), (12), представлены на рис. 2б,в. Как следует из рисунков, графики ширины интервалов (пунктирные линии) имеют колоколообразную форму кривой Гаусса, которая для всех рассмотренных моделей вначале возрастает до максимального значения, а затем убывает до нуля. Графики центров ИНЧ (сплошные линии) имеют форму логисты, которая достаточно отчетливо выделяется на всех рисунках (см. рис. 2б,в). Форма кривой логисты является следствием наличия двух аттракторов и хорошо описывает плавный переход от одного аттрактора к другому [18].

## ВЫВОДЫ

1. Для моделирования процессов изменения состояния лесных массивов под воздействием химических загрязнений и в условиях неопределенности предложена оригинальная нечетко-интервальная модель изменения плотности лесной биомассы под воздействием химических загрязнений, позволяющая с использованием виртуальных отрицательных и положительных потоков биомассы выделять в условиях неопределенности экологические зоны на территории смешанных лесных массивов.

2. На основе численных аппроксимаций нечетких исходных дифференциальных уравнений получены нечетко-интервальные конечно-разностные уравнения, описывающие с использованием виртуальных потоков баланс биомассы в лесных массивах, расположенных в районе промышленных предприятий.

3. Компьютерные эксперименты с моделью (4) позволили установить, что наличие двойной разности интервалов в формуле моделирования (4) приводит в результате к различным комбинациям границ интервальных переменных, что приводит в стационарном пределе к различным графическим представлениям для ширины и центров ТНЧ (см. рис. 2). Также в стационарном пределе размер ширины ТНЧ приближается к нулю, что можно рассматривать как возможность постепенного преобразования нечетких чисел в четкие. По своей форме график ширины ТНЧ совпадает с классической Гауссовой кривой, для которой характерны три кардинальные точки: одна точка максимума и две точки перегиба. Кардинальные точки являются важными характеристиками, описывающими поведение плотности лесной биомассы и разделяющей область моделирования на четыре зоны различного экологического поведения.

4. С помощью численных экспериментов установлено, что начальная величина виртуальных потоков биомассы не должна превышать некоторого, определяемого экспериментально, отрицательного порога, в результате превышения которого величина биомассы лесного массива может стать отрицательной.

## ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект №21-79-30029 “Разработка комплекса технологий переработки отходов 3–5 классов опасности с получением полезных продуктов”), Санкт-Петербургский государственный технологический институт (ТУ).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Meshalkin V.P., Dovi V.G., Bobkov V.I. Belyakov A.V., Butusov O.B., Garabadzhiev A.V., Burukhina T.F., Khodchenko S.M. // Mendeleev Commun. 2021. V. 31. № 5. P. 593–604.  
<https://doi.org/10.1016/j.mencom.2021.09.003>
2. Мешалкин В.П. Экспертные системы в химической технологии. Основы теории, опыт разработки и применения. М.: Химия, 1995. 368 с. ISBN 5-7245-0974-1
3. Мешалкин В.П. Основы интенсификации и ресурсоэнергоэффективности химико-технологиче-

- ских систем. Смоленск: ООО “Принт-экспресс”, 2021. 442 с.
4. Бузник В.М. Химия. Устойчивое развитие. Высокотехнологичный бизнес. Владивосток: Дальневосточная наука, 2002. 200 с.
  5. Защиринский С.В., Фураев Д.Н., Чистякова Т.Б. // Автоматизация в промышленности. 2018. № 11. С. 28–32.
  6. Bolshakov A., Sgibnev A., Glazkov V., Lachugin D., Chistyakova T. Volumetric display testing unit for visualization and dispatching applications In: Interactive collaborative robotics. Ronzhin A., Rigoll G., Meshcheryakov R. (eds.). ICR 2016. Lect. Notes Comput. Sci. V. 9812. Springer, Cham, 2016. P. 234–242. [https://doi.org/10.1007/978-3-319-43955-6\\_28](https://doi.org/10.1007/978-3-319-43955-6_28)
  7. Bojadziev G., Bojadziev M. Fuzzy logic for business, finance and management. USA, Danvers: World Scientific Publishing, 2007. 232 p.
  8. Pedro F.S., de Barros L.C., Gomes L.T. A Survey on fuzzy differences. In: Proc. of the 16th World Congress of the International Fuzzy Systems Association (IFSA), 9th Conference of the European Society for Fuzzy Logic and Technology. 2015. EUSFLAT. P. 705–710. <https://doi.org/10.2991/ifsa-eusflat-15.2015.100>
  9. Bede B., Stefanini L. Numerical solution of interval differential equations with generalized Hukuhara differentiability. In: Proc. of the Joint 2009 International Fuzzy Systems Association World Congress and European Society of Fuzzy Logic and Technology Conference (July 20–24, 2009, Lisbon, Portugal). IFSA/EUSFLAT. 2009. P. 730–735.
  10. Ahmad M.Z., Hasan M.K. Numerical methods for fuzzy initial value problems under different types of interpretation: A comparison study. In: Informatics engineering and information science. ICIEIS 2011.
  11. Chakraverty S., Tapasvini S., Diptyranjan B. Fuzzy differential equations and application for engineers and scientists. Boca Raton, London, New York: CRC Press, Taylor and Francis Group, 2017. 216 p. <https://doi.org/10.1201/9781315372853>
  12. Kumaresan N., Kavikumar J., Ratnavelu K. // Int. J. Math. Comput. Sci. 2012. V. 6. P. 453–456.
  13. Gomes L.T., de Barros L.C., Bede B. Fuzzy differential equations in various approaches. Heidelberg, New York, Dordrecht London: Springer International Publishing, 2015. 130 p. <https://doi.org/10.1007/978-3-319-22575-3>
  14. Najafi H.S., Sasemasi F.R., Roudkoli S.S., Nodehi S.F. // J. Math. Comput. Sci. 2011. V. 2. № 2. P. 295–306.
  15. Мешалкин В.П., Бобков В.И., Борисов В.В., Ди М.И. // Доклады Российской академии наук. Химия, науки о материалах. 2020. Т. 494. № 1. С. 50–54. <https://doi.org/10.31857/S2686953520050167>
  16. Dias M.R.B., Barros L.C. Differential equations based on fuzzy rules. In: Proc. of the Joint 2009 International fuzzy systems association world congress and European society of fuzzy logic and technology conference. V. 1. (July 20–24, 2009, Lisbon, Portugal), 2009. pp. 240–246.
  17. Murray J.D. Mathematical biology. Third edition. Berlin: Heidelberg: Springer-Verlag, 2002. 576 p.
  18. Smith W.H. Air Pollution and forests. Interactions between air contaminants and forest ecosystems. New York: Springer-Verlag, 1981. 388 p.

## FUZZY-INTERVAL MODEL OF FOREST BIOMASS CHANGES UNDER THE INFLUENCE OF TECHNOGENIC CHEMICAL POLLUTANTS UNDER CONDITIONS OF UNCERTAINTY

Academician of the RAS V. P. Meshalkin<sup>a,b</sup>, O. B. Butusov<sup>a,b,†</sup>, R. R. Kantukov<sup>c</sup>, T. B. Chistyakova<sup>d</sup>

<sup>a</sup>Dmitry Mendeleyev University of Chemical Technology of Russia, 125047 Moscow, Russian Federation

<sup>†</sup>Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry, Russian Academy of Sciences,  
119071 Moscow, Russian Federation

<sup>c</sup>OOO “Gazprom VNIIGAZ”, 142717 Moscow, Russian Federation

<sup>d</sup>Saint Petersburg State Technological Institute (Technical University),  
190013 Saint Petersburg, Russian Federation

<sup>†</sup>E-mail: butusov-1@mail.ru

An original fuzzy-interval model of forest biomass change processes under the influence of technogenic chemical pollution under conditions of uncertainty of forest biomass state parameters is proposed. It is distinguished by the use of virtual positive and negative forest biomass flows with fuzzy values of forest biomass density and consumption parameters under the influence of chemical pollution, as well as operations of transforming initial differential equations with uncertain variables into interval equations with triangular fuzzy numbers (TFN), which allows, under conditions of fuzzy information about the biomass state, to calculate the boundaries of the impact and buffer zones of ecological zoning of forest areas under the influence of chemical pollution.

**Keywords:** chemical pollution, forest biomass, positive and negative biomass flows, triangular fuzzy numbers, fuzzy ordinary differential equations, ecological zoning of forests

## СУПЕРГИДРОФОБИЗАЦИЯ ОКРАШЕННЫХ ПОВЕРХНОСТЕЙ ДЛЯ ПОВЫШЕНИЯ ИХ ЗАЩИТНЫХ СВОЙСТВ И ПРИДАНИЯ НОВЫХ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ СВОЙСТВ МАТЕРИАЛАМ

© 2024 г. Е. А. Кузина<sup>1</sup>, А. М. Емельяненко<sup>1,\*</sup>, академик РАН Л. Б. Бойнович<sup>1</sup>

Поступила 12.12.2024 г.

После доработки 13.01.2025 г.

Принято к публикации 20.01.2025 г.

Предложен метод супергидрофобизации слоя эпоксидной эмали на основе применения импульсной лазерной обработки и хемосорбции на текстурированную поверхность эмали фторированного силиката. Показано, что гибкое управление параметрами лазерного излучения позволяет текстурировать поверхность эмали без ее перегрева и последующего разрушения. Экспериментальные исследования показали, что в результате супергидрофобизующей обработки улучшаются защитные свойства эмали и появляются новые функциональные свойства, такие как водоотталкивающие свойства с экстремальными углами смачивания и скатывания, повышенная стойкость как к абразивным нагрузкам, так и к поверхностным напряжениям, возникающим в зоне трехфазного контакта при кристаллизации воды и плавлении льда.

**Ключевые слова:** эмаль, супергидрофобность, смачивание, лазерная обработка, стойкость, абразивная нагрузка, защитные свойства, защита от коррозии, противообледенительные свойства

DOI: 10.31857/S2686953524060031, EDN: BOVJLP

### ВВЕДЕНИЕ

Среди многочисленных защитных покрытий красочные покрытия занимают особое место благодаря своей способности придавать цвет и возможности маркировать изделия. Однако пигменты, необходимые для придания требуемого цвета поверхности изделий, одновременно могут в значительной степени ухудшать защитные свойства покрытия. В частности, гидрофильность поверхности пигментов будет приводить к активному взаимодействию окрашенной поверхности с водой, а низкие барьерные свойства к переносу заряда и ионов приведут к ухудшению противокоррозионной защиты таким покрытием. Наконец, физико-химические свойства поверхности красочного слоя, обеспечивающие сильные электростатические и вандерваальсовы взаимодействия между покрытием и водными средами, как жидкими, так и твер-

дыми, будут способствовать накоплению воды, снега и льда на поверхности окрашенных конструкций. Здесь необходимо подчеркнуть, что от слоя краски на конструкции, работающей в определенных климатических условиях (на открытом воздухе), требуется комплексная защита от различных атмосферных воздействий. Как показали последние исследования, придание поверхности супергидрофобных свойств позволяет обеспечить полифункциональную защиту [1–6]. Однако попытки супергидрофобизации поверхности красочных слоев для промышленных технологий пока нельзя рассматривать как вполне успешные. Связано это, в первую очередь, со сложностью нанесения таких слоев и их невысокой стойкостью в условиях эксплуатации на открытом воздухе [2, 7–9].

В данной работе предлагается новый подход к решению проблемы супергидрофобизации красочных слоев различного состава, основанный на применении импульсной лазерной обработки окрашенной поверхности. Далее будет показано, что к основным достоинствам данного подхода относится не только придание водоотталкивающих свойств поверхности исходно

<sup>1</sup>Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук, 119071 Москва, Россия

\*E-mail: ame@phycbe.ac.ru

гидрофильных окрашенных поверхностей, но и значительное усиление других защитных свойств красочного слоя. На примере коммерчески производимой эмали ЭП-140 мы покажем, что это защитное покрытие с иерархической поверхностью шероховатостью характеризуется принципиально новым уровнем функциональной защиты. Полученные потребительские свойства включают высокую стойкость к абразивному износу, поверхностным напряжениям, возникающим при циклической кристаллизации/плавлении воды, и значительное повышение коррозионной стойкости при непосредственном контакте супергидрофобизованного окрашенного слоя с агрессивными хлоридсодержащими растворами.

## МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Супергидрофобные свойства красочному слою придавали импульсной лазерной обработкой эпоксидной двухкомпонентной эмали ЭП-140, очень широко применяемой в промышленности для нанесения на металлические поверхности. В качестве подложки в данной работе использовались пластины алюминиевого сплава Д16 (ООО “Продиэл”, Москва, Россия). Для окрашивания использовали компоненты эмали ЭП-140 – полуфабрикат эмали белого цвета с отвердителем № 2 (ЯЗЛМ, Россия) и грунт ЭП-0215 с аминопропилтриэтиоксисилановым отвердителем АСОТ-2 (ЯЗЛМ, Россия). Грунтовочный слой толщиной ~100 мкм и слой эмали толщиной ~150 мкм наносили пневматическим распылением в соответствии с инструкцией производителя.

Чтобы поверхность эмали, нанесенной на металлическую подложку, приобрела супергидрофобные свойства, после полного высыхания (не менее 24 ч при комнатной температуре) ее обрабатывали наносекундным лазерным излучением для придания иерархической шероховатости. Для этого использовался лазерный комплекс Аргент-М (“Центр лазерных технологий”,

Россия) на основе иттербийового волоконного лазера с длиной волны 1.064 мкм с возможностью выбора длительности импульсов в интервале от 4 до 200 нс, частоты импульсов от 20 до 100 кГц, с пиковой мощностью излучения до 0.95 мДж в моде ТЕМ<sub>00</sub>. Фокальное пятно лазера размером 40 мкм перемещалось по слою краски с помощью двухосевой отклоняющей системы MS10 (Raylase, Германия). Особенностью большинства лакокрасочных покрытий, широко используемых в авиации и в городском хозяйстве, является их низкая стойкость при температурах выше 105–150°C. Для предотвращения разрушения слоя краски при создании супергидрофобного покрытия с применением лазера в данной работе подбирались режимы импульсной лазерной обработки, которые, с одной стороны, создают и упрочняют элементы текстуры красочного слоя, с другой стороны, исключают длительный нагрев поверхности на значительной площади. Удовлетворение таким требованиям становится возможным при использовании узких лазерных пучков с диаметром фокального пятна 30–40 мкм и небольшой длительностью лазерного импульса, не превышающей десятки наносекунд. Предварительно был подобран двухэтапный режим обработки, параметры которого представлены в табл. 1.

Применение указанного режима лазерной обработки не приводит к разрушению эмали и, как будет показано далее, способствует образованию износостойких микро- и наноэлементов текстуры. Полученная текстура имеет супергидрофильные свойства, способствующие быстрому растеканию и впитыванию капли воды при ее помещении на поверхность. Для достижения супергидрофобных свойств на поверхность текстурированного слоя эмали хемосорбировался гидрофобный агент, основным назначением которого является снижение поверхностной энергии краски и формирование двухмерной полимерной пленки. В качестве такого гидрофобного агента использовали триметокси-{3[(пентадекафтороктил)-окси]-пропил}-силан (ИНЭОС

**Таблица 1.** Параметры лазерной обработки красочного слоя для получения иерархической шероховатости поверхности

Этап	Относительная мощность, %	Скорость сканирования, $\text{мм с}^{-1}$	Плотность сканирования, линий/мм	Частота импульсов, кГц	Длительность импульсов, нс
1	55	1500	20	300	20
2	65	7500	20	200	30

РАН, Россия), который в течение 1 ч наносили из паров при  $T = 95^\circ\text{C}$  на поверхность, предварительно обработанную плазмой при помощи плазмотрона Plasma Cleaner PDC-030 (Zhengzhou CY Scientific Instrument, Китай). Термическая обработка при  $T = 105^\circ\text{C}$  полученного текстурированного слоя краски с адсорбированным гидрофобным агентом приводила к поперечной сшивке слоя фторсилана силоксановыми связями [11].

Исследование параметров смачивания и скатывания капли воды объемом 15 мкл выполняли на установках, разработанных и детально описанных нами ранее [10, 11]. Углы смачивания определяли для 5 участков на поверхности, углы скатывания усредняли по 10 измерениям на каждом образце.

Стойкость иерархической текстуры полученного нами супергидрофобного красочного слоя к абразивному износу, сопровождающему эксплуатацию окрашенных деталей на открытом воздухе, испытывали согласно стандарту ASTM F735. Для этого исследуемый образец размером  $20 \times 15$  мм закрепляли на дне емкости, засыпали слоем калиброванного песка (фракция от 500 до 800 мкм) высотой 20 мм. Емкость с песком помещали на платформу вибрационного шейкера Vibramax 100 (Heidolph, Германия), которая совершала возвратно-поступательные движения с частотой  $1050 \text{ мин}^{-1}$  и амплитудой 3 мм. Силы инерции заставляют всю массу песка перемещаться внутри емкости и оказывать значительное абразивное воздействие на поверхность образца, закрепленного на дне емкости. Абразивная нагрузка длилась 120 мин. При этом каждые 5 мин образец доставали из емкости с песком, промывали в дистиллированной воде и сушили на нагретой до  $50^\circ\text{C}$  платформе в течение 10 мин. Затем измеряли углы смачивания и скатывания капель воды: эволюция величины углов позволяла оценить степень разрушения иерархической текстуры.

Поскольку одним из основных факторов, способствующих разрушению окрашенных слоев, контактирующих с атмосферными осадками, являются поверхностные механические напряжения, возникающие в зоне трехфазного контакта (покрытие/водная фаза/пар) во время кристаллизации водной фазы, нами была исследована стойкость покрытий к таким напряжениям. Для этого образец с супергидрофобным красочным слоем опускали в пластиковый контейнер, заполненный водой. Затем контейнер помещался

в климатическую камеру (Binder MK53, Германия), в которой при циклическом изменении температуры покрытие подвергалось воздействию тангенциальных поверхностных напряжений, возникающих при кристаллизации и плавлении воды в контейнере. Каждый цикл включал охлаждение камеры от 30 до  $-40^\circ\text{C}$  в течение 45 мин, выдержку при этой температуре в течение 30 мин, нагрев камеры до  $+30^\circ\text{C}$  в течение 30 мин и выдержку при этой температуре в течение 30 мин. Для отслеживания изменений свойств покрытия после определенного количества (10–30) циклов кристаллизации/плавления льда образец вынимали из контейнера и сушили в течение 10 мин на нагревательной платформе при  $50^\circ\text{C}$ . Далее измеряли углы смачивания и скатывания, значения которых использовались для оценки деградации покрытия под действием возникающих напряжений.

Для исследования противокоррозионных свойств супергидрофобированного слоя эмали на алюминиевом сплаве Д16 исследуемый образец помещали в трехэлектродную ячейку, заполненную 0.5 М водным раствором  $\text{NaCl}$ , в качестве рабочего электрода. Образец контактировал с раствором по круговой зоне площадью 1  $\text{см}^2$ . Электродом сравнения служил хлорсеребряный электрод, заполненный насыщенным раствором  $\text{KCl}$ , а противоэлектродом служила платиновая сетка. Для приготовления электролитов использовали деионизированную воду сопротивлением 18 МОм см и хлориды  $\text{Na}$  и  $\text{K}$  марки “х. ч.”. Потенциодинамические поляризационные кривые и спектры импеданса регистрировали на электрохимической рабочей станции Elins P45X (Элинс, Россия) со встроенным модулем электрохимической импедансной спектроскопии FRA 24M. Измерения проводили при комнатной температуре ( $24 \pm 2^\circ\text{C}$ ). Потенциодинамические поляризационные кривые снимали путем развертки потенциала со скоростью  $1 \text{ мВ с}^{-1}$  в сторону положительных значений. Спектр электрохимического импеданса регистрировали при потенциале разомкнутой цепи в диапазоне частот от 100 000 до 0.05 Гц с логарифмической разверткой 20 точек на декаду. Использовался возмущающий синусоидальный сигнал амплитудой 20 мВ. Электрохимические исследования проводили при непрерывном контакте с двумя типами образцов. Это образец алюминиевого сплава Д 16 с исходным красочным покрытием эмали ЭП-140 и такой же образец, покрытый супергидрофобированной эмалью. Такой выбор объектов исследования позволял оценить за-

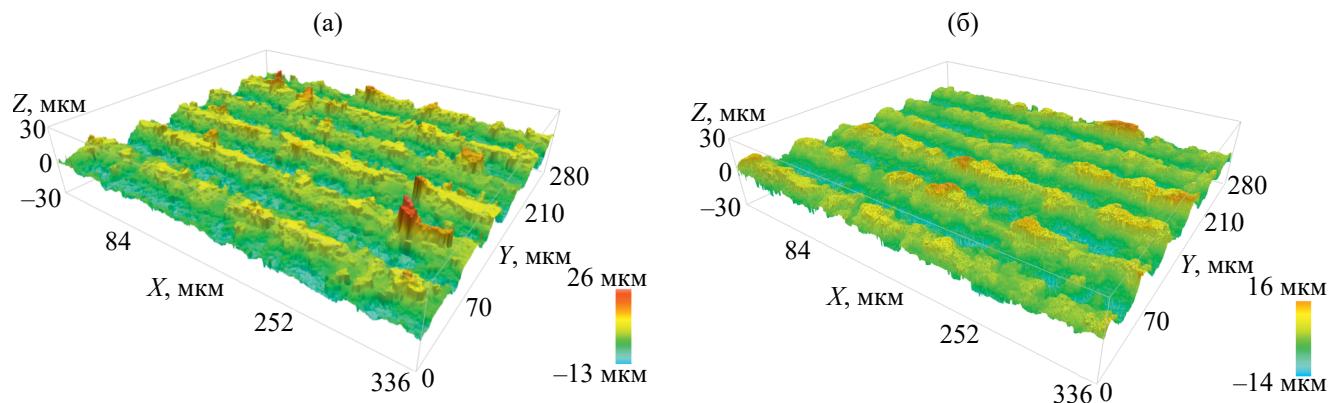


Рис. 1. Полученные методом конфокальной микроскопии трехмерные изображения профиля поверхности супергидрофобизованной краски до (а) и после (б) 120 мин абразивного воздействия под слоем вибрирующего песка.

щитный эффект, возникающий за счет супергидрофобизации эмали, как описано выше.

Наконец, морфологию поверхности краски после ее супергидрофобизации или после экспериментов по абразивному износу исследовали методом конфокальной микроскопии на приборе S neox (Sensofar Metrology, Испания).

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Покрытия, получаемые после нанесения эпоксидной эмали, обладают гидрофильными свойствами, поскольку угол смачивания, образуемый водной каплей на поверхности красочного покрытия, составляет  $74^\circ \pm 2.4^\circ$ . При этом соскальзывания капли с поверхности покрытия не происходит даже при угле наклона  $90^\circ$ , что указывает на большой гистерезис смачивания. Экстремально водоотталкивающие свойства супергидрофобированного покрытия, полученного в результате обработки поверхности эмали лазерным излучением с последующей гидрофобизацией фторсиланом, подтверждаются углами смачивания и скатывания, которые составили  $172.5^\circ \pm 0.4^\circ$  и  $1.5^\circ \pm 0.5^\circ$  соответственно. Такие параметры покрытия однозначно указывают на достижение супергидрофобных свойств поверхности. Исследование морфологии полученных покрытий методом конфокальной микроскопии подтвердило формирование иерархической текстуры на поверхности покрытия (рис. 1а).

Отсутствие значимых изменений величин углов смачивания и скатывания при длительном контакте покрытия с водой или насыщенным водяным паром указывает на химическую стойкость красочного покрытия в водных средах и отсутствие гидратации поверхности при взаимодействии покрытия с водой.

Изменение супергидрофобных свойств окрашенной поверхности при многократных циклах замораживания воды/расплавления льда, описанных выше, оценивали по изменению углов смачивания и скатывания водных капель на двух образцах, приготовленных одинаково. На рис. 2 представлены графики изменения углов смачивания и скатывания на протяжении 100 циклов кристаллизации/плавления. Близкие значения углов, получаемые после одинакового количества циклов на разных супергидрофобных образцах, указывают на хорошую воспроизводимость измерений. Выше было показано, что химиче-

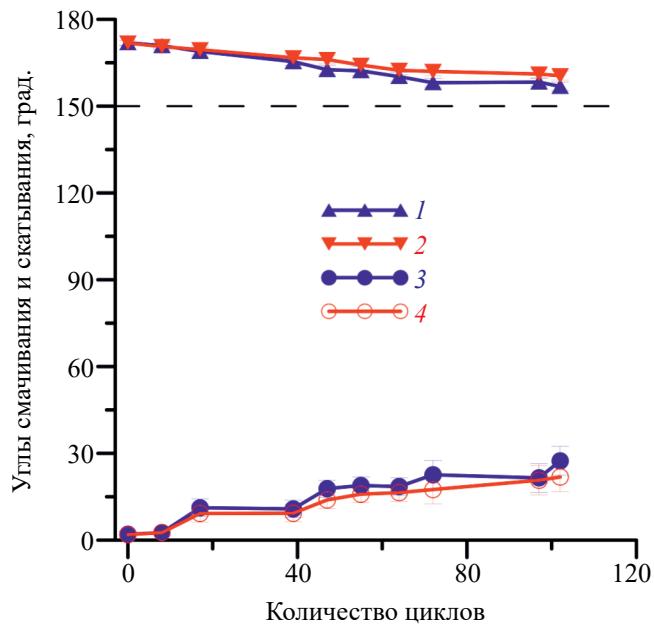


Рис. 2. Изменение углов смачивания (1, 2) и скатывания (3, 4) для поверхности двух супергидрофобных образцов под воздействием циклов кристаллизации воды/расплавления льда.

ская стойкость супергидрофобного покрытия к воздействию воды замедляет деградацию супергидрофобных свойств, поэтому наблюдаемые на рис. 2 изменения углов смачивания и скатывания следует отнести к постепенному незначительному разрушению иерархической текстуры под действием механических напряжений, возникающих при циклической кристаллизации воды/плавлении льда.

Установлено, что величина разрушающего напряжения, возникающего при замерзании в капиллярно-пористой системе, каковой является иерархическая текстура супергидрофобизированной эмали, зависит от соотношения скорости образования льда и релаксации избыточных локальных давлений, возникающих при кристаллизации [12]. Согласно работе [12], эти давления изменяются в диапазоне от  $5 \times 10^4$  до  $2 \times 10^8$  Па. Полученные в нашем исследовании данные позволяют сделать вывод о том, что, несмотря на жесткие условия испытания образца, поверхность эмали после 100 циклов сохраняет супергидрофобные свойства с углами смачивания не менее  $157^\circ$ . Даже после завершения испытаний сохраняется скатывание водных капель с покрытия, что указывает на сохранение гетерогенного режима смачивания.

Рассмотрим теперь поведение созданных нами супергидрофобизированных эмалевых покрытий в условиях абразивных нагрузок. Количественно износ покрытия под действием абразивной нагрузки осциллирующим песком характеризовался изменением углов смачивания и скатывания на покрытии после определенного времени приложения нагрузки. На рис. 3 красными (2, 4) и синими (1, 3) символами показана эволюция параметров смачивания двух образцов супергидрофобизированной эмали при двухчасовом абразивном износе.

Анализ зависимости величин углов смачивания/скатывания от времени абразивного воздействия (рис. 3) показал наличие двух стадий разрушения текстуры. На первой стадии в течение первых 30 мин приложения абразивной нагрузки угол смачивания падает со  $171.2^\circ$  до  $157.7^\circ$ , а угол скатывания возрастает от  $1.5^\circ$  до  $28.2^\circ$ . По-видимому, именно на этом временном интервале с супергидрофобизированной поверхности удаляются единичные, сильно выступающие пики (рис. 1а). На второй стадии абразивная обработка не приводит к значимой дальнейшей деградации слоя супергидрофобной эмали, поскольку с увеличением времени износа по параметрам смачивания наблюдается выход

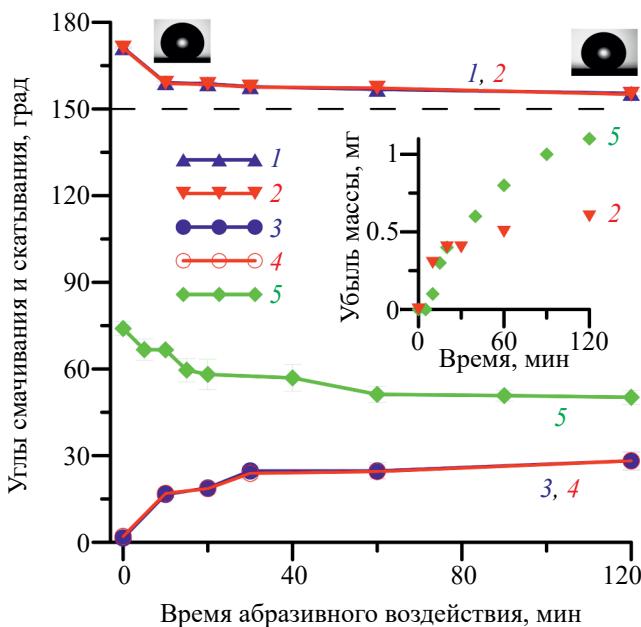


Рис. 3. Изменение углов смачивания (1, 2) и скатывания (3, 4) для поверхности двух супергидрофобных образцов, а также угла смачивания для поверхности окрашенного образца без последующей обработки (5) в зависимости от времени абразивного воздействия на образцы. Изображения капель у кривых (1, 2) соответствуют сидящим каплям до абразивной нагрузки (слева) и после 120 мин абразивного воздействия (справа). На врезке показано изменение массы окрашенных образцов после обработки лазерным излучением (2) и без обработки (5) в результате абразивного воздействия.

на плато. При этом даже после 2 ч эксперимента по абразивному износу сохраняется скатывание водных капель с поверхности, что свидетельствует о сохранении преимущественно гетерогенного режима смачивания окрашенного слоя с супергидрофобной обработкой.

Анализ эволюции угла смачивания для исходной эмали (рис. 3, кривая 5), позволяет выделить временной интервал 0–60 мин, в котором износ исходной эмали идет с большей скоростью. Дальнейшая абразивная обработка сопровождается медленным падением угла смачивания, что, по-видимому, связано с ростом шероховатости, который, согласно закону Венцеля [13], должен для гидрофильных материалов приводить к падению угла смачивания. Сравнение углов смачивания и скатывания для исходной и супергидрофобизированных эмалей позволяет сделать вывод о повышении стойкости к истиранию при супергидрофобизации поверхности. К такому же выводу можно прийти, и анализируя убыль массы эмалевых покрытий при истирании песком. На врезке рис. 3 показана убыль массы образца с необработанной эмалью (кривая 5) и с

супергидрофобизированной эмалью (кривая 2) в зависимости от времени истирания. Эти данные указывают на снижение скорости потери веса через 30 мин после начала абразивного воздействия именно для образца с супергидрофобной эмалью. Здесь следует указать две возможные причины такого явления. Это упрочнение поверхности эмали при ее лазерной обработке и/или снижение коэффициента трения песка по поверхности с адсорбированными фторорганическими соединениями. Второй фактор хорошо известен в литературе [14–16]. Что касается лазерного упрочнения поверхности эмали, то конфокальное изображение супергидрофобизированной эмали после абразивного износа (рис. 1б), на котором видно сохранение значительной доли текстуры, согласуется с этим предположением.

Рассмотрим теперь, как супергидрофобизация поверхности эмали ЭП-140 влияет на противокоррозионные свойства покрытия. Исследования электрохимических свойств проводились при непрерывном контакте образца с покрытием с коррозионно-активной средой в течение длительного времени, составлявшего для исходной эмали 42 дня, а для супергидрофобизированной эмали 62 дня. Прекращение эксперимента на образце с исходной эмалью ЭП-140 было связано с явным проявлением деградации противокоррозионных свойств.

Значения потенциала коррозии  $E_{\text{corr}}$  и тока коррозии  $i_{\text{corr}}$  вычисляли из кривых потенциоди-

намической поляризации с применением процедуры экстраполяции по Тафелю [17].

На рис. 4а представлена эволюция тока коррозии и поляризационного сопротивления покрытия для супергидрофобного красочного слоя ЭП-140 и для исходного красочного слоя. Полученные данные указывают, что для слоя эмали, нанесенного на образец сплава Д16 без применения супергидрофобизации поверхности (красные символы, кривые 1, 1'), в первые дни контакта эмали с электролитом ток коррозии также был экстремально низким, порядка  $10^{-11} \text{ A cm}^{-2}$ , а поляризационное сопротивление высоким, порядка  $10^9 \text{ Ом см}^2$ . Однако уже после 30 дней контакта с раствором NaCl наблюдается вначале постепенное, а затем и резкое возрастание тока коррозии и падение поляризационного сопротивления. Так, на 42 день контакта с раствором величина тока коррозии оказывается на три порядка выше, чем в первые дни контакта, указывая на деградацию защитных свойств эмали. Напротив, данные для супергидрофобизированной краски (синие символы, кривые 2, 2') соответствуют экстремально низкому току коррозии (порядка  $10^{-12}$ – $10^{-13} \text{ A cm}^{-2}$ ) и высокому поляризационному сопротивлению ( $10^{10}$ – $10^{11} \text{ Ом см}^2$ ) в течение всех 60 сут непрерывного контакта покрытия с коррозионно-агрессивным раствором хлорида натрия. Таким образом, для супергидрофобизированной краски можно говорить о длительных и очень высоких противокоррозионных свойствах покрытия.

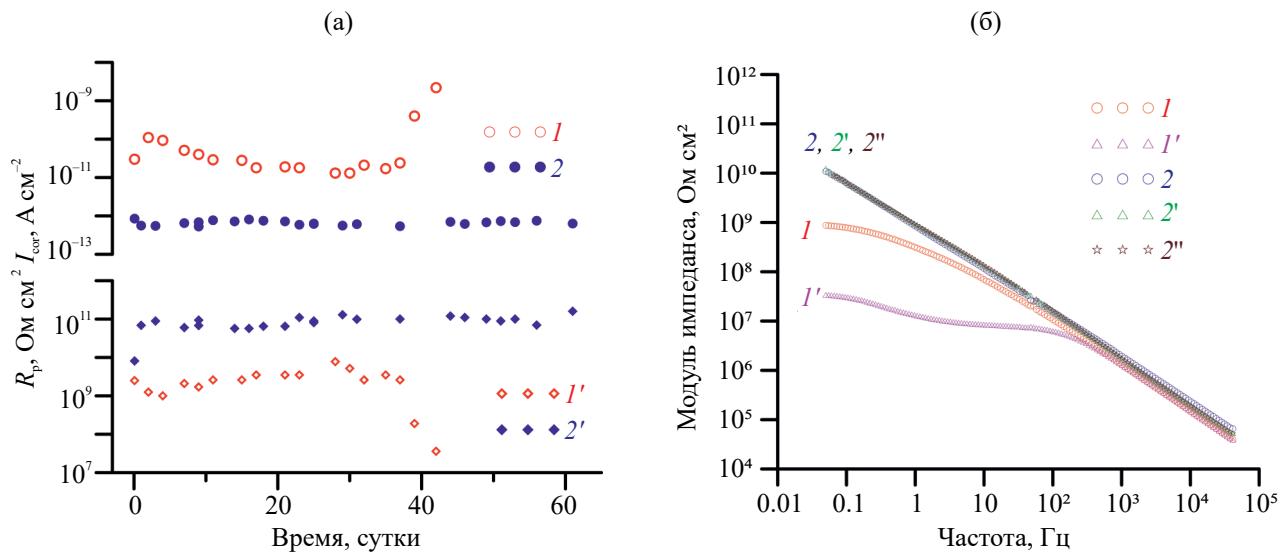


Рис. 4. Изменение электрохимических характеристик образца сплава Д16 с исходным (1, 1') и супергидрофобизированным (2, 2', 2'') красочными слоями эмали ЭП-140 при длительном контакте с 0.5 М раствором NaCl: (а) эволюция тока коррозии (1, 2) и поляризационного сопротивления (1', 2') покрытия; (б) частотные зависимости модуля импеданса для разных времен контакта: 24 ч (1, 2); 42 дня (1', 2'); 60 дней (2'').

Эти выводы подтверждаются и характером спектров модуля импеданса, представленных на рис. 4б. Здесь следует упомянуть, что спектр модуля импеданса при низких частотах ( $f \approx 0.05$  Гц) дает информацию о барьерных свойствах покрытия по отношению переноса электронов, ионов и молекул воды через покрытие. Представленные на рис. 4б данные позволяют сделать два вывода. Во-первых, барьерные свойства супергидрофобного красочного покрытия оставались неизменными на протяжении всего времени эксперимента (60 сут). Во-вторых, для супергидрофобной краски эти свойства выше и на начальном периоде контакта с агрессивным раствором. Уже после 42 сут контакта слой эмали, не подвергавшийся супергидрофобной обработке, имеет модуль импеданса при низких частотах почти на 2 порядка ниже, чем при коротких временах контакта с электролитом и на 3 порядка ниже, чем супергидрофобное покрытие. Таким образом, представленные здесь результаты исследования электрохимических характеристик созданного нами супергидрофобного красочного покрытия указывают на значительное повышение противокоррозионных свойств и долговечности эпоксидных красок при их супергидрофобизации.

Здесь также следует упомянуть, что при контакте с коррозионно-активной средой сохраняются не только противокоррозионные свойства супергидрофобной краски, но и гетерогенный режим смачивания. Так, до начала электрохимического эксперимента углы смачивания и скатывания на супергидрофобной поверхности были  $172.7^\circ \pm 0.3^\circ$  и  $1.5^\circ \pm 0.5^\circ$  соответственно. После 62 дней контакта с электролитом поверхность покрытия характеризовалась углами смачивания и скатывания  $157.7^\circ \pm 1.3^\circ$  и  $46.2^\circ \pm 16.5^\circ$  соответственно. И хотя углы значимо изменились, самопроизвольное скатывание капель с покрытия при его наклоне и сохранение величин углов смачивания, превышающих  $150^\circ$ , доказывают установление именно гетерогенного режима смачивания, и, значит, сохранение супергидрофобных свойств покрытия. Интересно отметить, что на слое эмали без дополнительной обработки угол смачивания изменился от  $73.7^\circ \pm 0.7^\circ$  до  $77.6^\circ \pm 0.5^\circ$ .

## ВЫВОДЫ

В данной работе мы показали возможность придания поверхности эпоксидной эмали супергидрофобных свойств в результате лазерной обработки и хемосорбции на образующуюся тек-

струю фторированных силанов. Здесь важно напомнить, что эпоксидные эмали не выдерживают нагрева до высоких температур и для исходной эмали ЭП-140 превышение температуры поверхности  $150^\circ\text{C}$  должно было бы приводить к разрушению окрашивающего слоя. Известно, что взаимодействие лазерного излучения с твердой абсорбирующей излучение поверхностью способствует значительному локальному разогреву поверхности [18]. Однако, как показали наши исследования, гибкое управление параметрами импульсного лазерного излучения позволяет текстурировать лазером поверхность без ее перегрева и последующего разрушения в условиях эксплуатации. Исследование защитных свойств полученного покрытия показало, что предложенная супергидрофобизирующая обработка позволяет значительно повысить защитные свойства эмали и придать ей новые функциональные свойства, такие как водоотталкивающие свойства с экстремальными углами смачивания и скатывания, повышенная стойкость как к абразивным нагрузкам, так и к поверхностным напряжениям, возникающим в зоне трехфазного контакта при кристаллизации воды и плавлении льда. Эти свойства значительно повысят ресурс покрытия и сохранения его функциональных свойств при эксплуатации на открытом воздухе.

## БЛАГОДАРНОСТЬ

Коллектив авторов благодарит академика РАН А.М. Музафарова за предоставление гидрофобизатора.

## ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 23-73-30004, <https://rscf.ru/project/23-73-30004/>).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бойнович Л.Б. // Вестник РАН. 2013. Т. 83. № 1. С. 10–22. <https://doi.org/10.7868/S0869587313010039>
2. Ogihara H., Okagaki J., Saji T. // Langmuir. 2011. V. 27. № 15. P. 9069–9072. <https://doi.org/10.1021/la200898z>
3. Manabe K., Saikawa M., Sato I., Loo C.S., Takashima K., Norikane Y. // ACS Appl. Polym. Mater. 2024. V. 6. № 22. P. 13701–13709. <https://doi.org/10.1021/acsapm.4c02416>
4. Бузник В.М. // Авиационные материалы и технологии. 2013. № 1 (26). С. 29–34.
5. Бойнович Л.Б., Бузник В.М., Гракович П.Н., Грязнов В.И., Пашинин А.С., Юрков Г.Ю. // Докл. АН. 2015. Т. 462. № 4. С. 431–434. <https://doi.org/10.7868/S0869565215160124>

6. Кондрашов Э.К., Нефедов Н.И., Веренинова Н.П., Кущ П.П., Кичигина Г.А., Кирюхин Д.П., Бузник В.М. // Все материалы. Энциклопедический справочник. 2016. № 1. С. 2–10.
7. Кузина Е.А., Емельяненко К.А., Домантовский А.Г., Емельяненко А. М., Бойнович Л.Б. // Коллоид. журн. 2022. Т. 84. № 4. С. 453–464. <https://doi.org/10.31857/S0023291222040097>
8. Diker C.Ö., Duman O., Tunç S. // Appl. Clay Sci. 2023. V. 244. P. 107109. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2023.107109>
9. Diker C.Ö., Duman O., Tunç S. // Appl. Clay Sci. 2024. V. 262. P. 107626. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2024.107626>
10. Емельяненко А.М., Бойнович Л.Б. // Приборы и техника эксперимента. 2002. Т. 45. С. 52–57.
11. Кузина Е.А., Омран Ф.Ш., Емельяненко А.М., Бойнович Л.Б. // Коллоид. журн. 2023. Т. 85. № 1. С. 63–70. <https://doi.org/10.31857/S0023291222600614>
12. Залесский Б.В., Флоренский К.П. // Труды института геологических наук. АН СССР. 1952. Т. 146. № 42. С. 39–50.
13. Wenzel R.N. // Ind. Eng. Chem. 1936. V. 287 № 8. P. 988–994. <https://doi.org/10.1021/ie50320a024>
14. Prorokova N.P., Vavilova S.Y., Bouznik V.M. // J. Fluorine Chem. 2017. V. 204. P. 50–58. <https://doi.org/10.1016/j.jfluchem.2017.10.009>
15. Севостьянов Н.В., Розен А.Е., Бузник В.М., Логинов О.Н., Усатый С.Г., Болсуновская Т.А. // Трение и износ. 2020. Т. 41. № 1. С. 55–62.
16. Севостьянов Н.В., Бурковская Н.П., Бузник В.М. // Трение и износ. 2015. Т. 36. № 6. С. 671–674.
17. Stern M., Geary A.L. // J. Electrochem. Soc. 1957. V. 104. P. 56–63. <https://doi.org/10.1149/1.2428496>
18. Bäuerle D. Material transformations, laser cleaning. In: Laser processing and chemistry. Berlin, Heidelberg: Springer, 2011. P. 535–559. [https://doi.org/10.1007/978-3-642-17613-5\\_23](https://doi.org/10.1007/978-3-642-17613-5_23)

*Dedicated to the jubilee of Vyacheslav Buznik, Academician of the RAS*

## SUPERHYDROPHOBISATION OF PAINTED SURFACES TO IMPROVE THEIR PROTECTIVE PROPERTIES AND IMPART NEW FUNCTIONAL PROPERTIES TO MATERIALS

E. A. Kuzina<sup>a</sup>, A. M. Emelyanenko<sup>a, #</sup>, Academician of the RAS L. B. Boinovich<sup>a</sup>

<sup>a</sup>*Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry, Russian Academy of Sciences,  
119071 Moscow, Russian Federation*

*#E-mail: ame@phyche.ac.ru*

The method of superhydrophobization of the epoxy enamel layer based on the use of pulsed laser treatment and chemisorption of fluorinated silane on the textured enamel surface is proposed. It is shown that flexible control of laser irradiation parameters makes it possible to texture the enamel surface without overheating and subsequent destruction. Experimental studies have shown that the proposed superhydrophobic treatment can significantly improve the protective properties of enamel and impart it new functional properties, such as water-repellent properties with extreme contact and roll-off angles, increased resistance to both abrasive loads and surface stresses arising in the three-phase contact zone during water crystallization and ice melting.

**Keywords:** enamel, superhydrophobicity, wetting, laser processing, durability, abrasive load, protective properties, corrosion protection, anti-icing properties

## ДИФФУЗИОННАЯ МОДЕЛЬ УПРУГИХ СВОЙСТВ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ ВО ВЛАЖНОЙ СРЕДЕ

© 2024 г. Член-корреспондент РАН М. П. Лебедев<sup>1</sup>, О. В. Старцев<sup>1,2,\*</sup>, Г. В. Корниенко<sup>2</sup>

Поступила 02.12.2024 г.

После доработки 09.01.2025 г.

Принято к публикации 17.01.2025 г.

Рассмотрена эмпирическая модель изменения модуля сдвига углепластика от времени пребывания во влажной среде при повышенной температуре (60°C). Исследована кинетика влагопереноса и изменения модуля сдвига в плоскости листа эпоксидного углепластика в режимах сушки и увлажнения при 60°C. Показано, что модуль сдвига материала изменяется закону диффузии Фика с постоянным коэффициентом эффективной диффузии.

**Ключевые слова:** углепластик, модуль сдвига, диффузия, влагосодержание, моделирование

**DOI:** 10.31857/S2686953524060043, **EDN:** BORSCF

### ВВЕДЕНИЕ

Одним из направлений многогранной научной деятельности академика РАН В.М. Бузника является арктическое материаловедение. В основополагающих работах [1, 2] дан системный анализ состояния и перспектив развития новых материалов для использования в различных климатических условиях. Успех освоения холодных территорий во многом определяется наличием материалов, которые могут надежно и эффективно работать в экстремальных условиях этих регионов. Из большого количества новых разработанных материалов должны быть выбраны те, которые сохранят прочность, деформативность и долговечность и снизят аварийность техники и сооружений при сезонных амплитудах температуры, превосходящих 100°C.

В полной мере это относится к полимерным композиционным материалам (ПКМ) на основе термореактивных матриц [3]. Примером иссле-

дования 5-летнего старения серии углепластиков и стеклопластиков авиационного назначения в арктических условиях является работа, выполненная с участием академика В.М. Бузника [4]. В условиях Крайнего Севера изменения массы образцов ПКМ, а также других механических характеристик материала будут малы, и для их выявления предлагается использовать комплексный подход – одновременное измерение различных показателей материала.

В настоящее время ведутся углубленные исследования закономерностей деструкции, гидролиза, микрорастрескивания и других структурных и физико-химических превращений в эпоксидных матрицах ПКМ при низкотемпературных климатических воздействиях [5]. Доказано, что в таких условиях значащим фактором старения ПКМ являются влажность воздуха, роса, осадки. Эпоксидные матрицы ПКМ относительно гидрофильны [3], однако поглощение даже малого количества воды (менее 1% от массы образца) вызывает пластификацию, активирует дополимеризацию, окисление и структурную релаксацию полимерных связующих, существенно изменяя комплекс деформационно-прочностных показателей  $P$  (пределы прочности и модули упругости при растяжении, сжатии, изгибе, сдвиге) композитов [6, 7].

Временные зависимости количества сорбированной влаги от времени выдержки  $w(t)$  для разных типов и схем армирования ПКМ исследе-

<sup>1</sup>ФИЦ “Якутский научный центр Сибирского отделения Российской академии наук” Институт физико-технических проблем Севера им. В.П. Ларионова Сибирского отделения Российской академии наук, 677980 Якутск, Россия

<sup>2</sup>Геленджикский центр климатических испытаний ВИАМ им. Георгия Владимировича Акимова – НИЦ “Курчатовский институт”, 353466 Геленджик, Россия  
\*E-mail: startsev@iptpn.ysn.ru

дованы достаточно подробно. В обзорах [6–8] показано, что диффузия влаги успешно моделируется законами Фика и что этот метод актуален и в наши дни. Однако моделирование кинетики изменения показателей  $P$  в воде или влажных средах остается нерешенной задачей. В большинстве случаев исследователи определяют уровни изменения значений  $P$  после завершения времени увлажнения. Например, углепластик на основе эпоксидного полимера Araldite 2012 выдерживался в воде и за 7, 98 и 147 сут сорбировал не более 0.4 мас. % воды от массы образца [9]. За это время его модуль упругости в направлении армирования уменьшился на 9, 21 и 25% соответственно. По данным работы [10], после 3.5 месяцев пребывания в дистиллированной воде при 50°C за счет влаги прирост массы образца одностороннего эпоксидного стеклопластика E-glass/FGE238 составил 0.71%, и его модуль упругости уменьшился с 8 до 3 ГПа в образцах с укладкой [90°]. Аналогичным образом, выдержка углепластика IMA/M21E в стационарных условиях при температурах от 45 до 85°C и относительной влажности 100% показала фиксовскую зависимость  $w(t)$ , и при сорбции 0.76, 0.82, 1.24% воды модуль упругости снизился на 9, 26 и 31% соответственно [11].

Временную зависимость  $P(t)$  эпоксидного углепластика в работе [12] удовлетворительно аппроксимировали уравнением экспоненциально-го типа, которое в общем случае имеет вид [13]:

$$P = \eta(1 - e^{-\lambda t}) - \psi \ln(1 + \theta t) + P_0, \quad (1)$$

где  $P_0$  и  $P$  – механический показатель композита в исходном состоянии и после  $t$  дней влажностного воздействия,  $\eta$  – параметр материала после отверждения,  $\psi$  – параметр материала, характеризующий сопротивление внешнему воздействию (обычно константа, специфичная для материала),  $\lambda$  и  $\theta$  – параметры состояния материала, представляющие влияние окружающей среды. Слагаемые  $\eta(1 - e^{-\lambda t})$  и  $\psi \ln(1 + \theta t)$  выражают процессы улучшения свойств (доотверждения) и ухудшения (деструкции) соответственно.

Наряду с использованием эмпирических соотношений типа (1) более перспективным вариантом моделирования  $P(t)$  могут стать базовые законы молекулярной физики. Молекулярная основа пластификации полимеров влагой хорошо известна [14]. Молекулы воды, взаимодействуя с гидрофильными группами эпоксидного полимера посредством водородных связей, ослабляют межмолекулярное взаимодействие.

Гибкость и деформативность полимерных цепей возрастают, в результате чего модули упругости влагонасыщенных полимеров понижаются.

В ряде работ, например, в [15–17], для ПКМ установлена линейная зависимость  $P(w)$ :

$$P = P_0 - \psi_p w, \quad (2)$$

где  $P_0$  и  $P$  – механический показатель ПКМ в исходном состоянии и при содержании влаги  $w$ ,  $\psi_p$  – коэффициент пластифицирующего воздействия влаги по показателю  $P$ .

Если композит помещается в воду или влажную воздушную среду, то количество влаги, поступившей в объем исследуемого образца, определяется фундаментальными молекулярными законами о пропорциональности диффузионного потока молекул воды градиенту их концентрации, а также изменения градиента их концентрации со временем (законами Фика).

Второй закон Фика в одномерной форме [18]:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D_w \frac{\partial^2 c}{\partial x^2}, \quad c(x, t = 0) = 0, \quad (3)$$

$$c(x = 0, t) = c(x = R, t) = c_0$$

(где  $c$  – концентрация влаги,  $t$  – время выдержки образца,  $x$  – направление движения влаги,  $D_w$  – коэффициент диффузии влаги,  $R$  – коэффициент формы образца ( $\frac{1}{R^2} = \frac{1}{L^2} + \frac{1}{W^2} + \frac{1}{H^2}$  – эффективный размер образца,  $L, W, H$  – длина, ширина и толщина образца),  $c_0$  – предельное значение концентрации влаги в образце) в предположении неизменности  $P_0$  и  $\psi_p$  в соотношении (2) можно записать в виде:

$$\frac{\partial P}{\partial t} = D_p \frac{\partial^2 P}{\partial x^2}, \quad P(x, t = 0) = 0, \quad (4)$$

$$P(x = 0, t) = P(x = R, t) = P_0$$

(где  $D_p$  – эффективный коэффициент диффузии) и моделировать изменение механического показателя  $P$  от времени нахождения во влажной среде, используя формализм фиксовской диффузии. Фронт влаги, перемещающийся в объем образца композита по закону (3), является также фронтом изменения пластифицирующего влияния влаги, в результате чего показатель  $P$  материала изменяется по тому же закону диффузии Фика с постоянным коэффициентом эффективной диффузии  $D_p$ .

Решения уравнений (3) и (4), усредненных по объему, имеют вид [18]:

$$z(t) = z_0 (1 - 8 \text{SUM}_n); \text{SUM}_n = \sum_{i=0}^{N-1} \frac{\exp[-n^2 d_z t]}{n^2};$$

$$d_z = D_z / R^2; n = (2i + 1);$$

$$i = [0..N - 1]; \frac{1}{R^2} = \frac{2}{L^2} + \frac{1}{H^2}, \quad (5)$$

где  $z$  принимает значения либо  $w = \int_0^V c dV = = 100(m - m_0)/m_0$  (%) для уравнения (3) ( $c$  – концентрация влаги в объеме ( $V$ ) образца,  $m$  и  $m_0$  (г) – масса образца в момент времени  $t$  и в начальный момент времени), либо  $g = 100(G - G_0)/G_0$  (%) – относительное изменение модуля сдвига для уравнения (4) в предположении, что  $G_f$  (модуль сдвига волокна) и  $G_m$  (модуль сдвига эпоксидной матрицы) сопоставимы по величине и слабо меняются по объему, чтобы принять их за усредненное значение  $G$  – модуль сдвига образца в момент времени  $t$ ,  $G_0$  – модуль сдвига образца в исходном состоянии,  $D_z = D_w$  – коэффициент диффузии для уравнения (3),  $D_z = D_p$  – коэффициент эффективной диффузии модуля сдвига для уравнения (4),  $R$  – эффективный размер образца,  $L$  и  $H$  – длина и толщина квадратной пластины,  $z_0 = w_0$  – предельное значение влагонасыщения для уравнения (3) на стадии сушки и увлажнения,  $z_0 = g_0$  – предельное значение относительного изменения модуля сдвига на стадии сушки и максимальное на стадии полного влагонасыщения для уравнения (4),  $N = 9$ .

Целью данной работы было установление зависимости между количеством влаги, поглощенной образцом ПКМ, и изменением массы образца ПКМ и его упругих характеристик (модуля сдвига в плоскости листа).

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для подтверждения возможности моделирования  $P(t)$  с помощью уравнения (4) нами исследован 23-слойный углепластик с укладкой [0, 90], изготовленный из клеевого препрега КМКУ-2м.120 (наполнитель – углеродная лента ЭЛУР-П, матрица – эпоксидное связующее ВКС-14-2м) [19]. Пластины углепластика толщиной  $3.5 \pm 0.2$  мм были защищены тонким слоем фторэпоксидной эмали ВЭ-46, нанесенной на эпоксидную грунтовку ЭП-0104 [19]. Для исследований влагопереноса было выбрано 6 вариантов углепластика, экспонированных 8 и 13 лет на открытой климатической площадке

умеренно теплого климата (Геленджик, Россия). За такое длительное время в эпоксидной матрице ВКС-14-2м завершились процессы дополнительной полимеризации и деструкции поверхностного слоя, и структурное состояние стабилизировалось. Поэтому углепластик после такой обработки является удобным материалом для исследования пластифицирующего действия влаги [5, 6].

В качестве контролируемого показателя  $P$  был выбран модуль сдвига в плоскости листа  $G$ , измеренный методом кручения пластины по ГОСТ 33843-2016. С помощью этого метода можно проводить многократные повторные нагрузления одних и тех же квадратных образцов ПКМ в области малых гуковских деформаций, не изменяя их свойства и структуру, и изменять  $G$  с коэффициентами вариации на уровне 2.2%. Методика измерений  $G$  при увлажнении ПКМ и доказательство справедливости соотношения (2) приведены в работе [20].

Из пластин углепластика Г1–Г6, отличающихся цветом лакокрасочного покрытия (светло-серый, светло-голубой, изумрудный, голубой, темно-зеленый, красный) было вырезано по 5 квадратных образцов со сторонами  $L = 100$  мм и  $L = 50$  мм (табл. 1). Изменение цвета покрытия влияет на его температурный режим и может изменять состояние материала при длительной эксплуатации.

Подготовленные образцы, накопившие влагу за время выдержки, сушили при  $60^\circ\text{C}$  в течение 50 сут до постоянной массы. После этого проводили стадию сорбции: высушенные образцы выдерживали над поверхностью воды в эксикаторах при относительной влажности воздуха  $98 \pm 2\%$  и температуре  $60^\circ\text{C}$ . Образцы взвешивали на аналитических весах с точностью до 0.1 мг. Величину относительного влагосодержания определяли по результатам взвешивания

Таблица 1. Материал для исследования

Пластина	Срок экспозиции, год	Цвет ЛКП <sup>a</sup>	Средняя толщина $H$ , мм
Г1	13	светло-серый	3.306
Г2	8	серо-голубой	3.181
Г3	8	изумрудный	3.542
Г4	13	голубой	3.695
Г5	13	темно-зеленый	3.249
Г6	8	красный	3.250

<sup>a</sup>ЛКП – лакокрасочное покрытие.

до и после выдержки в эксикаторе по формуле:  $w = 100(m - m_0)/m_0$  (%).

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Ранее было установлено, что углепластики при экспозиции на открытом воздухе накапливают до 1% влаги [20]. Различия в относительном влагосодержании  $w$  углепластика на стадии сушки оказались несущественными, но на стадии сорбции заметно возросли в зависимости от размера образца. Эксперименты показали, что за 65 сут увлажнения масса образцов размером  $100 \times 100$  мм, вырезанных из пластин **Г1**,

**Г2**, **Г3**, возросла на  $2.1 \pm 0.1$  % (рис. 1), тогда как для образцов размером  $50 \times 50$  мм, вырезанных из тех же пластин, увеличение массы составило  $3.3 \pm 0.7$  % (рис. 2).

Результаты аппроксимации зависимостей  $w(t)$  одномерной моделью Фика (3) как для образцов из пластин **Г1**, **Г2** и **Г3**, так и для всей серии исследованных образцов, представлены в табл. 2.

Коэффициент детерминации модели (3) оказался высоким ( $R^2 = 0.993 \pm 0.003$ ). Стадия увлажнения показала иную закономерность. Среднее значение  $w_0$  выросло в среднем в 3.1 раза для пластин с  $L = 100$  мм и в 6.3 раза для пластин с

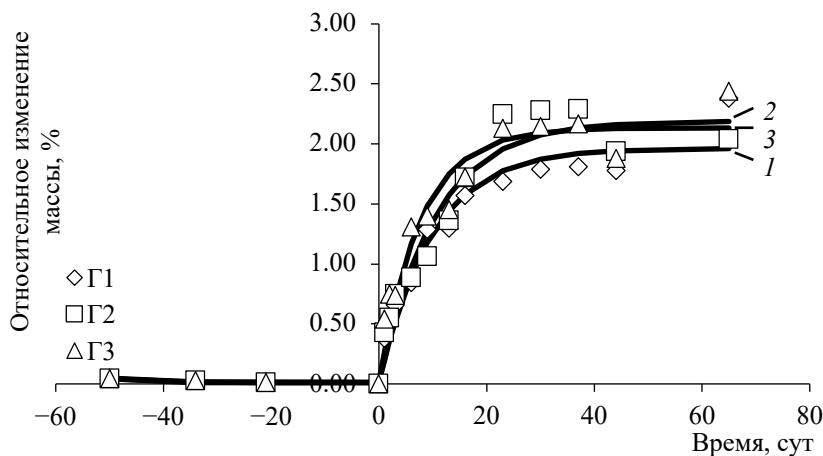


Рис. 1. Кинетика сушки и увлажнения образцов углепластика размером  $100 \times 100$  мм, вырезанных из пластин **Г1**, **Г2**, **Г3**. Сплошные линии — аппроксимация моделью (3) для образцов пластин **Г1** (1), **Г2** (2), **Г3** (3).

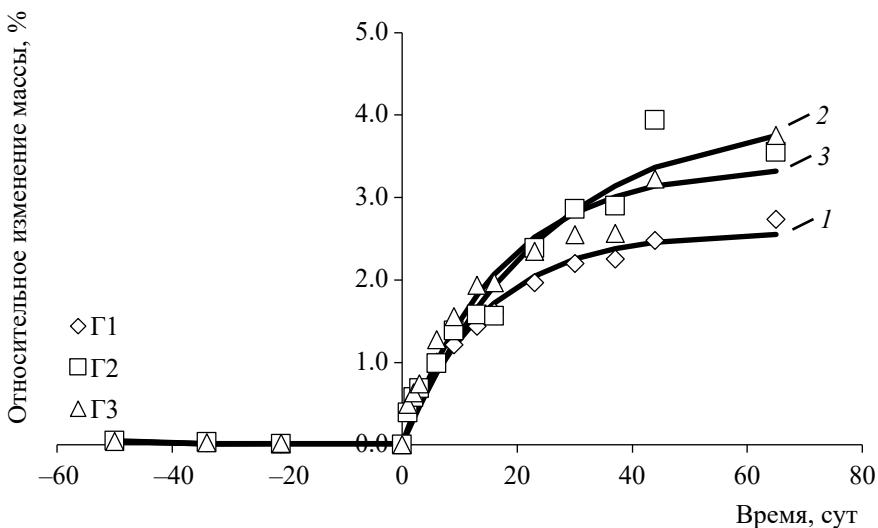


Рис. 2. Кинетика сушки и увлажнения образцов углепластика размером  $50 \times 50$  мм, вырезанных из пластин **Г1**, **Г2**, **Г3**. Сплошные линии — аппроксимация моделью (3) для образцов пластин **Г1** (1), **Г2** (2), **Г3** (3).

**Таблица 2.** Результаты применения модели диффузии Фика (3) к зависимости относительного изменения массы от времени  $w(t)$ 

Пластина	Стадия сушки <sup>a</sup>			Стадия увлажнения <sup>a</sup>		
	$w_0$ , %	$D_w$ , $\text{мм}^2 \text{сут}^{-1}$	$R^2$	$w_0$ , %	$D_w$ , $\text{мм}^2 \text{сут}^{-1}$	$R^2$
<b>Г1</b>	0.80/0.75	0.019/0.024	0.997/0.993	2.2/3.0	0.065/0.039	0.960/0.993
<b>Г2</b>	0.71/0.68	0.021/0.024	0.994/0.991	2.3/5.5	0.078/0.017	0.932/0.943
<b>Г3</b>	0.56/0.60	0.023/0.029	0.994/0.989	2.4/5.0	0.11/0.024	0.947/0.976
<b>Г4</b>	0.77/0.79	0.023/0.028	0.997/0.992	2.3/5.9	0.075/0.015	0.982/0.985
<b>Г5</b>	0.57/0.59	0.016/0.023	0.995/0.984	1.8/3.4	0.052/0.019	0.972/0.979
<b>Г6</b>	0.61/0.63	0.017/0.022	0.993/0.988	1.3/2.2	0.051/0.020	0.906/0.974
Среднее	0.67/0.67	0.019/0.025	0.995/0.990	2.1/4.2	0.072/0.022	0.950/0.958

<sup>a</sup> В числителе указаны значения параметров для пластин со стороной  $L = 100$  мм, в знаменателе – со стороной  $L = 50$  мм.

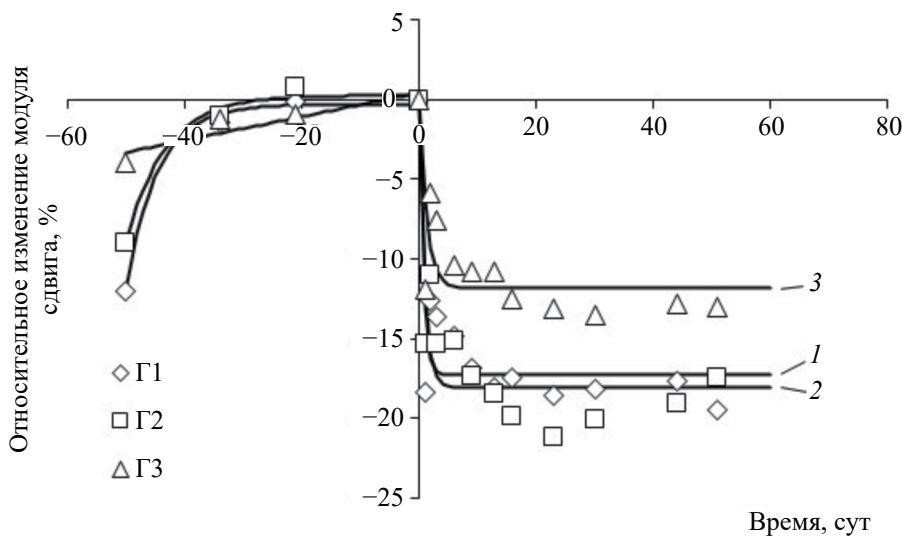
**Таблица 3.** Предельные значения модуля сдвига  $T$  в плоскости листа (ГПа)

Пластина	Размер стороны $L$ , мм	$T_0$	$T_1$	$T_2$
<b>Г1</b>	100	4.35	4.94	3.98
	50	4.41	4.79	3.55
<b>Г2</b>	100	5.61	6.16	5.09
	50	5.06	5.19	3.87
<b>Г3</b>	100	4.27	4.45	3.87
	50	4.52	5.02	3.54
<b>Г4</b>	100	3.58	3.72	3.20
	50	3.85	4.27	2.99
<b>Г5</b>	100	4.41	4.78	4.21
	50	4.70	5.14	3.83
<b>Г6</b>	100	5.31	5.85	5.16
	50	5.66	6.08	4.44

$L = 50$  мм. Также значительно изменились средние значения коэффициента диффузии влаги  $D_w$ . При этом и для стадии сорбции близкие к единице средние значения коэффициента детерминации ( $R^2 = 0.954 \pm 0.004$ ) подтверждают адекватность одномерной фиковской модели влагопереноса.

При высыхании образцов пластифицирующее действие влаги ослаблялось, в результате чего возрастали значения относительного изменения модуля сдвига  $g(t)$ . На стадии сорбции этот показатель закономерно уменьшался. В табл. 3 представлены предельные значения модуля сдвига в плоскости листа в начале сушки ( $T_0$ ), в начале увлажнения ( $T_1$ ) и в конце увлажнения ( $T_2$ ).

Примеры кинетических зависимостей  $g(t)$  для образцов **Г1**, **Г2**, **Г3** (рис. 3), а также аналогичные



**Рис. 3.** Кинетика относительного изменения модуля сдвига образцов углепластика размером  $100 \times 100$  мм, вырезанных из пластин **Г1**, **Г2**, **Г3**. Символы – экспериментальные данные, линии – аппроксимация моделью (4) для образцов пластин **Г1** (1), **Г2** (2), **Г3** (3).

**Таблица 4.** Результаты применения молекулярной модели (4) к зависимости относительного изменения модуля сдвига от времени сушки и увлажнения  $g(t)$

Пластина	Стадия сушки <sup>a</sup>		Стадия увлажнения <sup>a</sup>		$R^2$
	$g_0, \%$	$D_p \times 10^{-3}, \text{мм}^2 \text{сут}^{-1}$	$g_0, \%$	$D_p \times 10^{-3}, \text{мм}^2 \text{сут}^{-1}$	
Г1	−12/−12	1.9/1.3	−17/−21	14/0.37	0.902/0.804
Г2	−9.3/−7.6	1.5/1.9	−18/−23	11/0.19	0.915/0.835
Г3	−3.3/−13	1.4/1.3	−12/−22	7.8/0.63	0.913/0.813
Г4	−3.0/−13	2.1/5.1	−12/−23	6.3/0.54	0.836/0.839
Г5	−8.6/−13	2.6/1.2	−12/−26	6.3/0.13	0.976/0.785
Г6	−1.8/−8.6	2.0/1.8	−12/−35	7.9/0.069	0.866/0.855
Среднее	−6.3/−11	1.9/2.1	−14/−25	8.9/0.32	0.901/0.822

<sup>a</sup> В числителе указаны значения параметров для пластин со стороной  $L = 100$  мм, в знаменателе – со стороной  $L = 50$  мм.

экспериментальные зависимости  $g(t)$  для всей серии исследованных образцов пластин Г1–Г6 были аппроксимированы моделью (4). Результаты аппроксимации суммированы в табл. 4.

## ВЫВОДЫ

Таким образом, полученные результаты показывают, что действие влаги в различных климатических условиях (в т.ч. и в условиях холодного климата [5]) могут влиять на изменение механических показателей по закону диффузии Фика. При сравнении показателей  $g_0$  и  $D_p$  для всей серии измерений установлено, что пластифицирующее влияние влаги различно на стадиях сушки и увлажнения, а также существенно зависит от размеров исследованных образцов. При этом главным результатом проведенного математического анализа оказалось подтверждение адекватности молекулярной модели (4). Средние значения коэффициента детерминации имели достаточные высокие значения ( $R^2 = 0.86 \pm 0.04$ ).

Дальнейшим развитием моделирования кинетики изменения пластифицирующего действия влаги ПКМ на основе фундаментальных законов молекулярной физики могут стать варианты 3-мерных моделей, учитывающих рецептурный состав и степень полимеризации термореактивных матриц, анизотропию влагопереноса, форму и размеры образцов, протекание реакций гидролиза и дополимеризации при стационарных и циклических режимах термовлажностного воздействия.

## ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Данная работа финансировалась за счет гранта Российского научного фонда № 24-19-00009, <https://rscf.ru/project/24-19-00009/>.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Buznik V.M., Kablov E.N.* // *Her. Russ. Acad. Sci.* 2017. V. 87. № 5. P. 397–408.  
<https://doi.org/10.1134/S101933161705001X>
2. *Бузник В.М., Каблов Е.Н.* Арктическое материаловедение. Томск: Издательский дом Томского государственного университета, 2018. 44 с.
3. *Старцев В.О., Антипов В.В., Славин А.В., Горбовец М.А.* // Авиационные материалы и технологии. 2023. № 2 (71). С. 122–144.  
<https://doi.org/10.18577/2713-0193-2023-0-2-122-144>
4. *Shvedkova A.K., Petrova A.P., Buznik V.M.* // *Polym. Sci. Ser. D.* 2016. V. 9. № 2. P. 165–171.  
<https://doi.org/10.1134/S1995421216020210>
5. *Lebedev M.P., Startsev O.V.* // *Russ. Chem. Bull.* 2023. V. 72. № 2. P. 553–565.  
<https://doi.org/10.1007/s11172-023-3819-1>
6. *Kablov E.N., Kirillov V.N., Startsev O.V., Krotov A.S.* // *Russ. Metall.* 2012. V. 2012. № 4. P. 323–329.  
<https://doi.org/10.1134/S0036029512040040>
7. *Hussnain S.M., Shah S.Z.H., Megat-Yusoff P.S.M., Hussain M.Z.* // *Polym. Degrad. Stab.* 2023. V. 215. № 1. P. 110452–110460.  
<https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2023.110452>
8. *Shreepannaga, Vijaya Kini M., Pai D.* // *Mater. Today: Proc.* 2022. V. 52. P. 689–696.  
<https://doi.org/10.1016/j.matpr.2021.10.084>
9. *Ahmed F., Mhamdia R., Mohammed S.M.A.K., Benyahia F., Albedah A., Bouiadra B.A.B.* // *Sci. Eng. Compos. Mater.* 2024. V. 31. № 1. P. 20220235–20220246.  
<https://doi.org/10.1515/secm-2022-0235>
10. *Quino G., Tagarielli V.L., Petrinic N.* // *Compos. Sci. Technol.* 2020. V. 199. P. 108316.  
<https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2020.108316>
11. *Shetty K., Bojja R., Srihari S.* // *Adv. Compos. Lett.* 2020. V. 29. P. 1–9.  
<https://doi.org/10.1177/2633366x20926520>
12. *Liu X., Su Q., Zhu J., Song X.* // *Polymers.* 2023. V. 15. № 1. P. 2490–2509.  
<https://doi.org/10.3390/polym15112490>

13. Yang S., Chu M., Chen F., Fu M., Lv Y., Xiao Z., Feng N., Song Y., Li J. // *Front. Mater.* 2022. V. 9. P. 862872–862886.  
<https://doi.org/10.3389/fmats.2022.862872>
14. Levine H., Slade L. // *Water Sci. Rev.* 1988. V. 3. No. 1. P. 79–185.  
<https://doi.org/10.1017/CBO9780511552083.002>
15. Nandagopal R.A., Boay C.G., Narasimalu S. // *Compos. Struct.* 2020. V. 236. P. 111876–111892.  
<https://doi.org/10.1016/j.compstruct.2020.111876>
16. Gao C., Zhou C. // *J. Mater. Sci.* 2019. V. 54. № 11. P. 8289–8301.  
<https://doi.org/10.1007/s10853-019-03399-7>
17. Bone J.E., Sims G.D., Maxwell A.S., Frenz S., Ogin S.L., Foreman C., Dorey R.A. // *J. Compos. Mater.* 2022. V. 56. № 14. P. 2189–2199.  
<https://doi.org/10.1177/00219983221091465>
18. Crank J. *The mathematics of diffusion*. 2<sup>nd</sup> edn. Clarendon press, Oxford, 1975. 414 p.
19. Куцевич К.Е., Дементьевич Л.А., Лукина Н.Ф. // Труды ВИАМ. 2016. № 8 (44). С. 52–59.  
<https://doi.org/10.18577/2307-6046-2016-0-8-7-7>
20. Startsev O.V., Kornienko G.V., Gladkikh A.V., Gorbovets M.A. // *Polym. Sci. Ser. D.* 2024. V. 17. № 3. P. 606–614.  
<https://doi.org/10.1134/S1995421224701041>

*Dedicated to the jubilee of Vyacheslav Buznik, Academician of the RAS*

## DIFFUSION MODEL OF ELASTIC PROPERTIES OF FIBER REINFORCED PLASTIC IN HUMIDIFICATION CONDITIONS

Corresponding Member of the RAS V. P. Lebedev<sup>a</sup>, O. V. Startsev<sup>a,b,‡</sup>, G. V. Kornienko<sup>b</sup>

<sup>a</sup>*Larionov Institute of Physical-Technical Problems of the North of Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Yakutsk 677980, Russian Federation*

<sup>b</sup>*NRC “Kurchatov Institute” – VIAM, 353466 Moscow, Russian Federation*

<sup>‡</sup>*E-mail: startsev@iptpn.ysn.ru*

In this paper, there is consideration of a model of the dependence of in-plane shear modulus of the carbon fiber reinforced plastics on the time spent in thermally humid conditions is considered. This study is based on the Academician V.M. Buznik's ideas of the effect of molecular transformations in polymer matrix on their macroscopic properties. The moisture transfer kinetics and changes of the in-plane shear modulus of the carbon fiber reinforced plastics during drying and humidification at 60°C have been investigated. Fick's second law was used to approximate the dependence of the shear modulus on time, because of the dependence of mechanical properties on moisture content, which is commonly modeling by this law.

**Keywords:** carbon fiber reinforced plastic, in-plane shear modulus, diffusion, moisture content, plasticization, modeling

## ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ В СИСТЕМЕ Ni–Mn–In–Sb ПРИ ОТСУТСТВИИ РАСПЛАВА

© 2024 г. М. Н. Смирнова<sup>1,\*</sup>, Г. Д. Нипан<sup>1</sup>, О. Н. Пашкова<sup>1</sup>, Г. Е. Никифорова<sup>1</sup>

Представлено академиком РАН Ю.Г. Горбуновой 19.11.2024 г.

Поступила 25.11.2024 г.

После доработки 22.12.2024 г.

Принято к публикации 27.12.2024 г.

Методом топологического моделирования при использовании концентрационных диаграмм тройных систем Ni–Mn–In, Ni–Mn–Sb, Ni–In–Sb и Mn–In–Sb и фрагментарных экспериментальных данных по фазовым равновесиям с участием интерметаллидов Гейслера  $\text{Ni}_2\text{Mn}_{1+x}(\text{In},\text{Sb})_{1-x}$  впервые построена изобарно-изотермическая субсолидусная концентрационная диаграмма четверной системы Ni–Mn–In–Sb.

**Ключевые слова:** фазовые равновесия, твердые растворы, многокомпонентные системы

**DOI:** 10.31857/S2686953524060056, **EDN:** BOQUVL

### ВВЕДЕНИЕ

Среди кристаллических фаз, образующихся в системе Ni–Mn–In–Sb, особый интерес представляют интерметаллиды Гейслера условного состава  $\text{Ni}_2\text{Mn}_{1+x}(\text{In},\text{Sb})_{1-x}$  [1–7], обладающие магнитоиндуцируемыми эффектами – калорическим, резистивным и памятью формы в сочетании с мартенситным полиморфным превращением: при снижении температуры кубическая аустенитная структура  $L2_1$  ( $Fm\text{-}3m$ ) переходит в тетрагональную структуру  $L1_0$  ( $P4/mmm$ ) или модулированные метастабильные структуры 5M (10M) и 7M (14M) [8]. Изменение соотношения компонентов в  $\text{Ni}_2\text{Mn}_{1+x}(\text{In},\text{Sb})_{1-x}$  позволяет управлять температурами Кюри  $T_c$  и мартенситного превращения  $T_m$ , что сказывается на магнитокалорическом эффекте (МЭ) при магнитоструктурном переходе. Например, благодаря появлению и сосуществованию нескольких мартенситных структур, уменьшается температурный гистерезис для МЭ, что важно при потенциальном применении в хладоустановках.

Свойства интерметаллидов  $\text{Ni}_2\text{Mn}_{1+x}(\text{In},\text{Sb})_{1-x}$ , принадлежащих ограниченному твердому раствору в системе Ni–Mn–In–Sb, связаны не только с соотношением компонентов (химическим составом), но и с фазовым состоянием, на кото-

рое влияют температура и давление при синтезе. Для сохранения гомогенности, определяющей воспроизводимость свойств твердого раствора, необходимо знание фазовых равновесий, в которых твердый раствор принимает участие. В сжатой наглядной форме такие сведения содержит фазовая диаграмма.

Целью исследования явилось построение изобарно-изотермической субсолидусной концентрационной диаграммы Ni–Mn–In–Sb методом топологического моделирования [9] при использовании концентрационных диаграмм тройных систем Ni–Mn–In [10], Ni–Mn–Sb [11, 12], Ni–In–Sb [13] и Mn–In–Sb [14] и фрагментарных экспериментальных данных для четверной системы Ni–Mn–In–Sb [1–7].

### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Кристаллические фазы и субсолидусные концентрационные диаграммы тройных систем [10–14] до появления расплава In (~429 K) представлены в рамках тетраэдра Ni–Mn–In–Sb на рис. 1а. Для упрощения ограниченные твердые растворы на основе Ni ( $Fm\text{-}3m$ ), Mn ( $I\text{-}43m$ ), Sb ( $R\text{-}3m$ ), In ( $I\text{-}4/mmm$ ), бинарных интерметаллидов  $\text{Ni}_3\text{Mn}$  ( $L1_2$ ,  $Pm\text{-}3m$ ),  $\text{Ni}_2\text{Mn}$ ,  $\text{NiMn}$  ( $L1_0$ ,  $P4/mmm$ ),  $\text{Ni}_3\text{Sb}$  ( $Pmmm$ ),  $\text{Ni}_5\text{Sb}_2$  ( $C2$ ),  $\text{NiSb}$  ( $P6_3/mmc$ ),  $\text{NiSb}_2$  ( $Pnnm$ ),  $\text{Mn}_2\text{Sb}$  ( $P4/nmm$ ),  $\text{MnSb}$  ( $P6_3/mmc$ ),  $\text{Ni}_3\text{In}$  ( $P6_3/mmc$ ),  $\text{Ni}_2\text{In}$  ( $P6_3/mmc$ ),  $\text{Ni}_{13}\text{In}_9$  ( $C12/m1$ ),  $\text{NiIn}$  ( $P6/mmm$ ),  $\text{Ni}_2\text{In}_3$ , ( $P\text{-}3m1$ ),  $\text{Ni}_3\text{In}_7$  ( $Im\text{-}3m$ ),  $\text{Mn}_3\text{In}$  ( $P\text{-}43m$ ),  $\text{InSb}$  ( $F\text{-}43m$ ) и тройных интерметаллидов  $\text{Ni}_2\text{MnIn}$  ( $L2_1$ ,  $Fm\text{-}3m$ ) [10],

<sup>1</sup>Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук, 119071 Москва, Россия

\*E-mail: smirnova\_macha1989@mail.ru

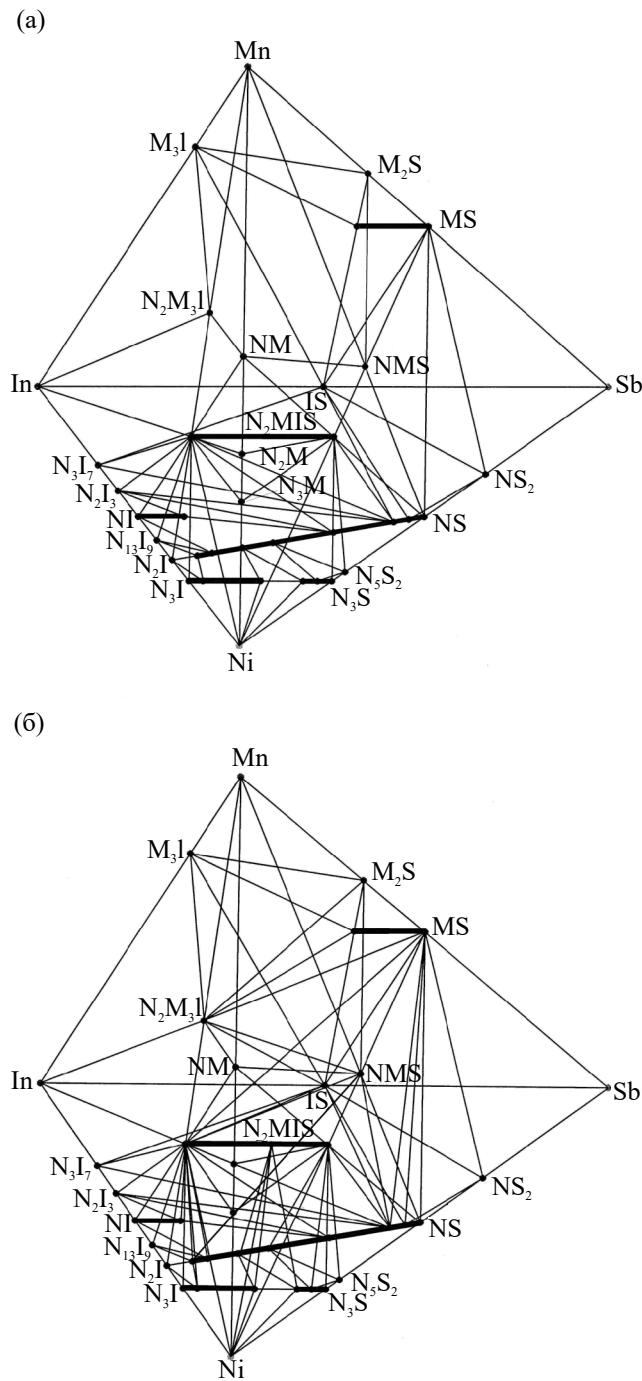


Рис. 1. Диаграммы тройных систем в рамках тетраэдра Ni–Mn–In–Sb (а) и изобарно–изотермическая диаграмма системы Ni–Mn–In–Sb (б) ниже 429 К.

$\text{Ni}_2\text{Mn}_3\text{In}$  ( $B2$ ,  $Fd\text{-}3m$ ) [10],  $\text{Ni}_2\text{MnSb}$  ( $L2_1$ ,  $Fm\text{-}3m$ ),  $\text{NiMnSb}$  ( $C1_b$ ,  $F\text{-}43m$ ) [11, 12] не рассматриваются, и фигуриативными точками отмечены стехиометрические составы фаз, обозначенные с помощью первых символов N, M, I и S элементов Ni, Mn, In и Sb соответственно. Фигуриативными отрезками отмечены твердые рас-

творы  $\text{Ni}_3(\text{In},\text{Sb})$  ( $P6_3/mmc$ ),  $\text{Ni}_3(\text{Sb},\text{In})$  ( $Pmmm$ ),  $\text{NiSb}_{1-x}\text{In}_{0.5x}$  ( $P6_3/mmc$ ),  $\text{Ni}(\text{In},\text{Sb})$  ( $P6/mmm$ ) системы Ni–In–Sb [13], твердый раствор  $\text{Mn}(\text{Sb},\text{In})$  ( $P6_3/mmc$ ) [15] системы Mn–In–Sb [14] и твердый раствор  $\text{Ni}_2\text{Mn}(\text{In},\text{Sb})$  ( $L2_1$ ,  $Fm\text{-}3m$ ) [1–7]. В реальности интерметаллиды Гейслера на основе  $\text{Ni}_2\text{Mn}(\text{In},\text{Sb})$  принадлежат эллиптическому цилинду с осью симметрии, близкой к node  $\text{Ni}_2\text{MnIn}$ – $\text{Ni}_2\text{MnSb}$  в концентрационном тетраэдре Ni–Mn–In–Sb, и магнитоактивные свойства твердых растворов  $\text{Ni}_2\text{Mn}(\text{In},\text{Sb})$  исследованы при изменении соотношения In : Sb по линиям составов с фиксированным соотношением Ni : Mn [1–7]. Цилиндр может быть искривленным, и в ряде случаев линии Ni : Mn способны выходить за пределы объема гомогенности  $\text{Ni}_2\text{Mn}(\text{In},\text{Sb})$ . Более эффективными представляются исследования сечений концентрационного цилиндра при фиксированном соотношении In : Sb с изменяющимся соотношением Ni : Mn.

Концентрационный тетраэдр на рис. 1а не дает представления о фазовых равновесиях с участием  $\text{Ni}_2\text{Mn}(\text{In},\text{Sb})$ ,  $\text{Ni}_2\text{Mn}_3\text{In}$  и  $\text{NiMnSb}$  (полусплав Гейслера) в системе Ni–Mn–In–Sb, и на рис. 1б приведен вариант изобарно–изотермической концентрационной диаграммы Ni–Mn–In–Sb, построенной методом топологического моделирования при использовании фрагментарных экспериментальных данных [1–7, 16].

В общем случае при топологическом моделировании четырехкомпонентной системы [9] внутри концентрационного изобарно–изотермического тетраэдра располагаются полиэдры твердых растворов и расплавов, заключающие в себе однофазные составы. Границы полиэдров – составы в двухфазных равновесиях, ребра – составы в трехфазных равновесиях и вершины – составы в четырехфазных равновесиях при фиксированных давлении и температуре. Фигуриативные точки составов четырех равновесных фаз принадлежат треугольной пирамиде. Гомогенные и гетерогенные фазовые многогранники образуют плотную упаковку, не пересекаясь между собой.

Для пояснения диаграммы на рис. 1б четырехфазные и трехфазные (с участием твердых растворов) субсолидусные равновесия в системе Ni–Mn–In–Sb приведены в табл. 1.

Металлид  $\text{Ni}_2\text{Mn}(\text{In},\text{Sb})$  фиксированных составов участвует в двух четырехфазных равновесиях (табл. 1, №№ 1, 2), а переменных составов  $\text{Ni}_2\text{Mn}(\text{In},\text{Sb})ss$  – в девяти трехфазных равно-

Таблица 1. Фазовые равновесия в системе Ni–Mn–In–Sb

№	Фазовое равновесие				
1	Ni <sub>2</sub> Mn(In,Sb)	Ni <sub>3</sub> (In,Sb)	Ni <sub>3</sub> (Sb,In)	Ni	
2	Ni <sub>2</sub> Mn(In,Sb)	Ni <sub>3</sub> (In,Sb)	Ni <sub>3</sub> (Sb,In)	NiSb <sub>1-x</sub> In <sub>0.5x</sub>	
3	Ni <sub>2</sub> Mn(In,Sb)ss <sup>a</sup>	NiMnSb	NiMn		
4	Ni <sub>2</sub> Mn(In,Sb)ss	Ni <sub>3</sub> Mn	Ni		
5	Ni <sub>2</sub> Mn(In,Sb)ss	Ni <sub>3</sub> Mn	Ni <sub>2</sub> Mn		
6	Ni <sub>2</sub> Mn(In,Sb)ss	Ni <sub>2</sub> Mn	NiMn		
7	Ni <sub>2</sub> Mn(In,Sb)ss	Ni <sub>3</sub> (In,Sb)ss	Ni		
8	Ni <sub>2</sub> Mn(In,Sb)ss	Ni <sub>3</sub> (Sb,In)ss	Ni		
9	Ni <sub>2</sub> Mn(In,Sb)ss	NiMnSb	NiSb <sub>1-x</sub> In <sub>0.5x</sub> ss		
10	Ni <sub>2</sub> Mn(In,Sb)ss	Ni <sub>3</sub> (In,Sb)ss	NiSb <sub>1-x</sub> In <sub>0.5x</sub> ss		
11	Ni <sub>2</sub> Mn(In,Sb)ss	Ni <sub>3</sub> (Sb,In)ss	NiSb <sub>1-x</sub> In <sub>0.5x</sub> ss		
12	Ni <sub>2</sub> MnIn	Ni <sub>2</sub> Mn <sub>3</sub> In	NiMnSb	MnSb	
13	Ni <sub>2</sub> MnIn	Ni <sub>2</sub> Mn <sub>3</sub> In	NiMnSb	NiMn	
14	Ni <sub>2</sub> MnIn	Ni <sub>2</sub> Mn <sub>3</sub> In	MnSb	InSb	
15	Ni <sub>2</sub> MnIn	Ni <sub>2</sub> Mn <sub>3</sub> In	InSb	In	
16	Ni <sub>2</sub> MnIn	NiMnSb	NiSb <sub>1-x</sub> In <sub>0.5x</sub>	MnSb	
17	Ni <sub>2</sub> MnIn	NiSb <sub>1-x</sub> In <sub>0.5x</sub>	MnSb	InSb	
18	Ni <sub>2</sub> MnIn	Ni <sub>3</sub> (In,Sb)	NiSb <sub>1-x</sub> In <sub>0.5x</sub>	Ni <sub>2</sub> In	
19	Ni <sub>2</sub> MnIn	NiSb <sub>1-x</sub> In <sub>0.5x</sub>	Ni <sub>2</sub> In	Ni <sub>13</sub> In <sub>9</sub>	
20	Ni <sub>2</sub> MnIn	NiSb <sub>1-x</sub> In <sub>0.5x</sub>	Ni <sub>13</sub> In <sub>9</sub>	NiIn	
21	Ni <sub>2</sub> MnIn	NiSb <sub>1-x</sub> In <sub>0.5x</sub>	Ni <sub>2</sub> In <sub>3</sub>	Ni <sub>3</sub> In <sub>7</sub>	
22	Ni <sub>2</sub> MnIn	NiSb <sub>1-x</sub> In <sub>0.5x</sub>	Ni(In,Sb)	Ni <sub>2</sub> In <sub>3</sub>	
23	Ni <sub>2</sub> MnIn	NiSb <sub>1-x</sub> In <sub>0.5x</sub>	Ni <sub>3</sub> In <sub>7</sub>	InSb	
24	Ni <sub>2</sub> MnIn	Ni <sub>3</sub> In <sub>7</sub>	InSb	In	
25	Ni <sub>2</sub> MnIn	Ni <sub>3</sub> (In,Sb)	Ni <sub>2</sub> In		
26	Ni <sub>2</sub> MnIn	NiSb <sub>1-x</sub> In <sub>0.5x</sub> ss	Ni <sub>13</sub> In <sub>9</sub>		
27	Ni <sub>2</sub> MnIn	NiSb <sub>1-x</sub> In <sub>0.5x</sub> ss	Ni <sub>2</sub> In <sub>3</sub>		
28	Ni <sub>2</sub> MnIn	Ni(In,Sb)	Ni <sub>2</sub> In <sub>3</sub>		
29	Ni <sub>2</sub> MnIn	NiSb <sub>1-x</sub> In <sub>0.5x</sub>	Ni(In,Sb)		
30	Ni <sub>2</sub> MnSb	Ni <sub>3</sub> (Sb,In)	NiSb <sub>1-x</sub> In <sub>0.5x</sub>	Ni <sub>5</sub> Sb <sub>2</sub>	
31	Ni <sub>2</sub> MnSb	NiMnSb	NiSb <sub>1-x</sub> In <sub>0.5x</sub> ss		
32	Ni <sub>2</sub> MnSb	Ni <sub>3</sub> (Sb,In)ss	Ni <sub>5</sub> Sb <sub>2</sub>		
33	Ni <sub>2</sub> MnSb	NiSb <sub>1-x</sub> In <sub>0.5x</sub> ss	Ni <sub>5</sub> Sb <sub>2</sub>		
34	NiMnSb	NiSb <sub>1-x</sub> In <sub>0.5x</sub> ss	MnSb		
35	Ni <sub>2</sub> Mn <sub>3</sub> In	NiMnSb	Mn <sub>2</sub> Sb	MnSb	
36	Ni <sub>2</sub> Mn <sub>3</sub> In	NiMnSb	NiMn	Mn	
37	Ni <sub>2</sub> Mn <sub>3</sub> In	Mn <sub>3</sub> In	Mn <sub>2</sub> Sb	Mn	
38	Ni <sub>2</sub> Mn <sub>3</sub> In	NiMnSb	Mn <sub>2</sub> Sb	Mn	
39	Ni <sub>2</sub> Mn <sub>3</sub> In	Mn(Sb,In)	Mn <sub>2</sub> Sb	Mn <sub>3</sub> In	
40	Ni <sub>2</sub> Mn <sub>3</sub> In	Mn <sub>3</sub> In	Mn(Sb,In)	InSb	
41	Ni <sub>2</sub> Mn <sub>3</sub> In	Mn <sub>3</sub> In	InSb	In	
42	Ni <sub>2</sub> Mn <sub>3</sub> In	Mn(Sb,In)ss	InSb		
43	Ni <sub>2</sub> Mn <sub>3</sub> In	Mn(Sb,In)ss	Mn <sub>2</sub> Sb		
44	NiSb <sub>1-x</sub> In <sub>0.5x</sub>	NiSb <sub>2</sub>	MnSb	InSb	
45	NiSb <sub>1-x</sub> In <sub>0.5x</sub> ss	NiSb <sub>2</sub>	MnSb		
46	NiSb <sub>1-x</sub> In <sub>0.5x</sub> ss	MnSb	InSb		
47	NiSb <sub>2</sub>	MnSb	InSb	Sb	

<sup>a</sup> ss – Твердый раствор.

весиях (№№ 3–11). Краевые составы, близкие к  $\text{Ni}_2\text{MnIn}$ , образуют тринадцать четырехфазных равновесий (№№ 12–24) и пять трехфазных (№№ 25–29). В свою очередь составы, близкие к  $\text{Ni}_2\text{MnSb}$ , принимают участие в четырехфазном равновесии № 30 и трех трехфазных равновесиях (№№ 31–33). Кроме того, отмечены равновесия для  $\text{Ni}_2\text{Mn}_3\text{In}$  и  $\text{NiMnSb}$ . В широком интервале составов твердый раствор  $\text{Ni}_2\text{Mn}(\text{In}, \text{Sb})_{\text{ss}}$  сосуществует с  $\text{Ni}$ ,  $\text{Ni}_3\text{Mn}$ ,  $\text{Ni}_2\text{Mn}$ ,  $\text{NiMn}$ ,  $\text{NiMnSb}$  и твердыми растворами  $\text{Ni}_3(\text{In}, \text{Sb})$  ( $P6_3/mmc$ ),  $\text{Ni}_3(\text{Sb}, \text{In})$  ( $Pmmm$ ),  $\text{NiSb}_{1-x}\text{In}_{0.5x}$  ( $P6_3/mmc$ ). Необходимо отметить, что в четырехфазных равновесиях с твердым раствором, близким по составу к  $\text{Ni}_2\text{MnIn}$  или  $\text{Ni}_2\text{MnSb}$ , существует твердый раствор  $\text{NiSb}_{1-x}\text{In}_{0.5x}$  разных составов (табл. 1). С увеличением температуры появляются расплавы на основе  $\text{In}$  и  $\text{Sb}$ , которые занимают все большие концентрационные области, увеличиваются фазовые объемы твердых растворов  $\text{Ni}$  и  $\text{Mn}$ , диспропорционируют фазы  $\text{Ni}_2\text{Mn}_3\text{In}$  и  $\text{NiMnSb}$ , твердый раствор  $\text{Ni}_2\text{Mn}(\text{In}, \text{Sb})_{\text{ss}}$  распространяется вплоть до ребра  $\text{Ni}–\text{In}$ , и картина фазовых равновесий в системе  $\text{Ni}–\text{Mn}–\text{In}–\text{Sb}$  кардинально изменяется.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом топологического моделирования на основе существующих экспериментальных данных построена изобарно–изотермическая концентрационная диаграмма для субсолидусных равновесий в системе  $\text{Ni}–\text{Mn}–\text{In}–\text{Sb}$ . Показано, что в широком интервале составов интерметаллид Гейслера  $\text{Ni}_2\text{Mn}(\text{In}, \text{Sb})$  – твердый раствор ( $\text{L}_{21}$ ,  $Fm\text{-}3m$ ) – сосуществует с  $\text{Ni}$ ,  $\text{Ni}_3\text{Mn}$ ,  $\text{Ni}_2\text{Mn}$ ,  $\text{NiMn}$ ,  $\text{NiMnSb}$  и твердыми растворами  $\text{Ni}_3(\text{In}, \text{Sb})$  ( $P6_3/mmc$ ),  $\text{Ni}_3(\text{Sb}, \text{In})$  ( $Pmmm$ ),  $\text{NiSb}_{1-x}\text{In}_{0.5x}$  ( $P6_3/mmc$ ). Поскольку многие характеристики ферромагнитных сплавов зависят от состава, целесообразно исследовать магнитоактивные свойства твердого раствора  $\text{Ni}_2\text{Mn}(\text{In}, \text{Sb})$ , представляющего собой эллиптический цилиндр в концентрационном тетраэдре  $\text{Ni}–\text{Mn}–\text{In}–\text{Sb}$ , с помощью сечений при фиксированном соотношении  $\text{In} : \text{Sb}$  и изменяющемся соотношении  $\text{Ni} : \text{Mn}$ .

## ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России в рамках государственного задания ИОНХ РАН.

## КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Коллектив авторов заявляет об отсутствии конфликта интересов.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Liu Z.H., Askoy S., Acet M. // *J. Appl. Phys.* 2009. V. 105. № 3. 033913.  
<https://doi.org/10.1063/1.3075821>
2. Liu Z., Wu Z., Yang H., Liu Y., Liu E., Zhang H., Wu G. // *Intermetallics*. 2010. V. 18. № 8. P. 1690–1694.  
<https://doi.org/10.1016/j.intermet.2010.05.007>
3. Yu S.Y., Yan S.S., Zhao L., Feng L., Chen J.L., Wu G.H. // *J. Magn. Magn. Mater.* 2010. V. 322. № 17. P. 2541–2544.  
<https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2010.03.017>
4. Yu S.Y., Wei J.J., Kang S.S., Chen J.L., Wu G.H. // *J. Alloys Compd.* 2014. V. 586. P. 328–332.  
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2013.10.072>
5. Liu H., Liu Z., Li G., Ma X. // *Solid State Commun.* 2016. V. 243. P. 23–27.  
<https://doi.org/10.1016/j.ssc.2016.06.005>
6. Zhang Y., Wang J., Ke X., Chang T., Tian F., Zhou C., Yang S., Fang M., Cao K., Chen Y.-S., Sun Z., Guan W., Song X., Ren X. // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2018. V. 20. № 27. P. 18484–18490.  
<https://doi.org/10.1039/C8CP02720J>
7. Tian F., Cao K., Chen K., Kong S., Dai Z., Zhao Q., Fang M., Ke X., Zhou C., Zhang Y., Yang S. // *J. Appl. Phys.* 2024. V. 135. 023904.  
<https://doi.org/10.1063/5.0189339>
8. Krenke T., Acet M., Wassermann E.F., Moya X., Mañosa L., Planes A. // *Phys. Rev. B*. 2006. 73. 174413.  
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.73.174413>
9. Rhines F.N. Phase diagrams in metallurgy: Their development and application. N.Y.: McGraw-Hill Book Co., 1956. 340 p.
10. Miyamoto T., Nagasako M., Kainuma R. // *J. Alloys. Compd.* 2013. V. 549. P. 57–63.  
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2012.08.128>
11. Ao W.-Q., Yu H.-Z., Liu F.-L., Liu F.-S., Li J.-Q., Du Y., Liu S.-H., Shi C.-Y. // *J. Min. Metall., Sect. B*. 2019. V. 55. № 2. P. 147–156.  
<https://doi.org/10.2298/JMMB181104019A>
12. Miyamoto T., Nagasako M., Kainuma R. // *J. Alloys. Compd.* 2019. V. 772. P. 64–71.  
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.09.035>
13. Cao Z., Xie W., Wang K., Du G., Qiao Z. // *J. Electron. Mater.* 2013. V. 42. № 8. P. 2615–2629.  
<https://doi.org/10.1007/s11664-013-2599-7>
14. Liu W.E., Mohney S.E. // *Mater. Sci. Eng. B*. 2003. V. 103. № 2. P. 189–201.  
[https://doi.org/10.1016/S0921-5107\(03\)00214-9](https://doi.org/10.1016/S0921-5107(03)00214-9)
15. Seshu Bai V., Rama Rao K.V.S. // *Phys. Stat. Sol. A*. 1982. V. 73. № 2. P. K303–K305.  
<https://doi.org/10.1002/pssa.2210730277>
16. Pashkova O.N., Ovoshnikov L.N., Ril A.I., Dmitriyakov P.V., Sanygin V.P. // *Russ. J. Inorgan. Chem.* 2024. V. 69. № 7. P. 965–971.  
<https://doi.org/10.1134/S003602362460076X>

## PHASE EQUILIBRIUMS IN THE Ni–Mn–In–Sb SYSTEM IN THE ABSENCE OF MELT

**M. N. Smirnova<sup>a, #</sup>, G. D. Nipan<sup>a</sup>, O. N. Pashkova<sup>a</sup>, G. E. Nikiforova<sup>a</sup>**

Represented by Academician of the RAS Yu.G. Gorbunova on 19.11.2024

<sup>a</sup>*Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry of Russian Academy of Sciences,  
119071 Moscow, Russian Federation*

<sup>#</sup>*E-mail: smirnova\_macha1989@mail.ru*

By the method of topological modeling using concentration diagrams of the ternary systems Ni–Mn–In, Ni–Mn–Sb, Ni–In–Sb and Mn–In–Sb and fragmentary experimental data on phase equilibria involving Heusler intermetallics  $\text{Ni}_2\text{Mn}_{1+x}(\text{In},\text{Sb})_{1-x}$ , an isobaric–isothermal subsolidus concentration diagram of the quaternary system Ni–Mn–In–Sb was constructed for the first time.

*Keywords:* phase equilibria, solid solutions, multicomponent systems