

**ФУНДАМЕНТАЛЬНЫЕ
ПРОБЛЕМЫ
СОВРЕМЕННОГО
МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЯ**

Научный журнал
Издается с января 2004 г.

Том 22

Декабрь 2025 г.

№ 4

Фундаментальные проблемы современного материаловедения

том 22 №4 2025 г.

Международный специализированный научный журнал
Выходит ежеквартально
Издается с января 2004 года

Учредитель:

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Алтайский государственный технический университет им. И.И. Ползунова»

Соучредители:

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Алтайский государственный педагогический университет»

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Сибирский государственный индустриальный университет»

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Томский государственный архитектурно-строительный университет»

Издатель:

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Алтайский государственный технический университет им. И.И. Ползунова»

Адрес издателя: 656038, Алтайский край, г. Барнаул, пр-т Ленина, д. 46

Главный редактор: д.ф.-м.н., профессор Старостенков М.Д.

Tel.: +7 (385) 229-08-52 Fax: +7 (385) 236-78-64

E-mail: genphys@mail.ru

Зам. главного редактора (ответственный за выпуск): д.т.н., профессор Гурьев А.М.

Tel.: +7 (385) 229-08-63 Fax: +7 (385) 236-78-64

E-mail: gurievam@mail.ru

Зам. главного редактора (ответственный за online выпуск): д.ф.-м.н., доцент Бебихов Ю.В.

Tel.: +7 (385) 229-08-52 Fax: +7 (385) 236-78-64

E-mail: bebikhov.yura@mail.ru

Технический редактор: к.ф.-м.н., доцент Семенова М.Н.

Tel.: +7 (385) 229-08-52 Fax: +7 (385) 236-78-64

E-mail: mariya_semyonova86@mail.ru

Журнал включен в Перечень ВАК ведущих российских рецензируемых научных журналов и изданий, в которых должны быть опубликованы основные научные результаты диссертаций на соискание ученых степеней доктора и кандидата наук (редакция от 01.02.2022 г.).

Журнал включен в каталог периодических изданий Ульрихс  от 18.02.2015 г., в перечень журналов, вошедших в ядро РИНЦ и в список 650 российских журналов, вошедших в Russian Science Citation Index (RSCI), представленный на платформе Web of Science.

Журнал зарегистрирован в Федеральной службе по надзору в сфере связи, информационных технологий и массовых коммуникаций.

Регистрационный номер: ПИ № ФС77-75026 от 01.02.2019 г.

Информация о подписке:

«Фундаментальные проблемы современного материаловедения» выходит раз в квартал. Индекс в каталоге ООО «Урал-Пресс» – 31038.

Цена годовой подписки через редакцию: 1600 руб. (400 руб. за номер).

Адрес редакции: 678170, Республика Саха (Якутия), г. Мирный, ул. Ойунского, д. 14

Тел./факс 8 (41136) 4-90-00 (доб. 137)

E-mail: genphys@mail.ru

Адрес в Internet: <https://ojs.altstu.ru/index.php/fpsm>

Редакционная коллегия:

- Старostenков М.Д.** (д.ф.-м.н., профессор, главный научный сотрудник АлтГТУ, г. Барнаул, Россия)
- Громов В.Е.** (д.ф.-м.н., профессор, зав. кафедрой физики СибГИУ, г. Новокузнецк, Россия)
- Гурьев А.М.** (д.т.н., профессор, зав. кафедрой начертательной геометрии и графики АлтГТУ, г. Барнаул, Россия)
- Иванов С.Г.** (д.т.н., ведущий научный сотрудник АлтГТУ, г. Барнаул, Россия)
- Кащенко М.П.** (д.ф.-м.н., профессор, зав. кафедрой общей физики УГЛТУ, г. Екатеринбург, Россия)
- Харе А.** (профессор, Индийский институт науки образования и исследований, г. Пуна, Индия)
- Мулюков Р.Р.** (член корр. РАН, д.ф.-м.н., профессор, директор ИПСМ РАН, г. Уфа, Россия)
- Мэй Шунчи** (профессор, декан УТУ, г. Ухань, Китай)
- Плотников В.А.** (д.ф.-м.н., профессор, зав. кафедрой общей и экспериментальной физики АлтГУ, г. Барнаул, Россия)
- Потекаев А.И.** (д.ф.-м.н., профессор, директор СФТИ, главный редактор журнала «Известия вузов. Физика», г. Томск, Россия)
- Пышнограй Г.В.** (д.ф.-м.н., профессор АлтГТУ, г. Барнаул, Россия)
- Рубаник В.В.** (д.т.н., член-корреспондент Национальной академии наук Беларусь, директор ГНУ "ИТА НАН Беларусь", г. Витебск, Беларусь)
- Старенченко В.А.** (д.ф.-м.н., профессор, декан общеобразовательного факультета ТГАСУ, г. Томск, Россия)
- Семенов А.С.** (д.ф.-м.н., старший научный сотрудник лаборатории физики твердого тела ИФМК УФИЦ РАН, г. Уфа, Россия)
- Бебихов Ю.В.** (д.ф.-м.н., доцент, зав. кафедрой электроэнергетики и автоматизации промышленного производства Политехнического института (филиал) Северо-Восточного федерального университета им. М.К. Аммосова в г. Мирном, Россия)
- Лыгденов Б.Д.** (д.т.н., профессор ВСГУТУ, г. Улан-Удэ, Россия)
- Дмитриев С.В.** (д.ф.-м.н., профессор, зав. лабораторией физики твердого тела ИФМК УФИЦ РАН, г. Уфа, Россия)
- Атучин В.В.** (к.ф.-м.н., доцент, руководитель лаборатории «Оптические материалы и структуры» ИФП СО РАН, г. Новосибирск, Россия)

Fundamental'nye problemy sovremennoogo materialovedeniya (Basic Problems of Material Science (BPMS) Vol. 22 No.4 (2025))

International specialized scientific journal

Issued quarterly

Published since January 2004

Founders:

Federal State Budget Educational Institution of Higher Education «Polzunov Altai State Technical University»

Federal State Budget Educational Institution of Higher Education «Altai State Pedagogical University»

Federal State Budget Educational Institution of Higher Education «Siberian State Industrial University»

Federal State Budget Educational Institution of Higher Education «Tomsk State University of Architecture and Building»

Publisher:

Federal State Budget Educational Institution of Higher Education «Polzunov Altai State Technical University»

Lenin Pr., 46, Barnaul, 656038, Russia

Editor in chief

PhD, Hab., Professor Starostenkov M.D.

Tel.: +7 (385) 229-08-52 Fax: +7 (385) 236-78-64

E-mail: genphys@mail.ru

Sub-Editors

PhD, Hab., Professor Guriev A.M.

Тел.: +7 (385) 229-08-63 Fax: +7 (385) 236-78-64

E-mail: gurievam@mail.ru

PhD, Hab., Bebikhov Yu.V.

Тел.: +7 (385) 229-08-52 Fax: +7 (385) 236-78-64

E-mail: bebikhov.yura@mail.ru

Editorial board:

Starostenkov M.D., PhD, Hab., Professor, Chief Researcher, I.I. Polzunov Altai State Technical University, Barnaul, Russia

Gromov V.E., PhD, Hab., Professor, Head of Department, Siberian State Industrial University, Novokuznetsk, Russia

Guriev A.M., PhD, Hab., Professor, Head of Department, I.I. Polzunov Altai State Technical University, Barnaul, Russia

Ivanov S.G., PhD, Hab., Chief Researcher, I.I. Polzunov Altai State Technical University, Barnaul, Russia

Kaschenko M.P., PhD, Hab., Professor, Head of Department, Ural State Forest Engineering University, Yekaterinburg, Russia

Khare A., PhD, Hab., Professor, Indian Institute of Science Education and Research, Pune, India

Mulyukov R.R., member corr. of RAS, PhD, Hab., Professor, director, Institute for Metals Superplasticity Problems of RAS, Ufa, Russia

Mei Shunqi, Professor, Dean, Wuhan Textile University, Wuhan, China

Plotnikov V.A., PhD, Hab., Professor, Head of Department, Altai State University, Barnaul, Russia

Potekaev A.I., PhD, Hab., Professor, Director, V.D. Kuznetsov's Siberian Physical-Technical Institute, Tomsk, Russia

Pyshnograi G.V., PhD, Hab., Professor, I.I. Polzunov Altai State Technical University, Barnaul, Russia

Rubanik V.V., PhD, Hab., Corresponding Member of the National Academy of Sciences of Belarus, director of the State Scientific Institution «Institute of Technical Acoustics National Academy of Sciences of Belarus», Vitebsk, Republic of Belarus

Starenchenko V.A., PhD, Hab., Professor, Dean, Tomsk State University of Architecture and Building, Tomsk, Russia

Semenov A.S., PhD, Hab., Senior Researcher, Laboratory of Solid State Physics, Institute of Physics of Molecules and Crystals, Ufa Federal Research Center of the Russian Academy of Sciences, Ufa, Russia

Bebikhov Yu.V., PhD, Hab., Head of Department, Mirny Polytechnic Institute (branch) of North-Eastern Federal University named after M. K. Ammosov, Russia

Lygdenov B.D., PhD, Hab., Professor, East Siberia State University of Technology and Management, Ulan-Ude, Russia

Dmitriev S.V., PhD, Hab., Head of Laboratory of Solid State Physics, Institute of Physics of Molecules and Crystals, Ufa Federal Research Center of the Russian Academy of Sciences, Ufa, Russia

Atuchin V.V., PhD, Hab., Institute of Semiconductor Physics SB of RAS, Novosibirsk, Russia

Editorial

Mirny Polytechnic Institute (branch) Ammosov North-Eastern Federal University,

Oyunsky Str., 14, Mirny, Republic of Sakha (Yakutia), 678170, Russia

<https://ojs.altstu.ru/index.php/fpsm>, e-mail: genphys@mail.ru

PhD, Hab. Semenova M.N.

Tel.: +7 (41136) 4-90-00 Fax: +7 (41136) 4-90-00, E-mail: mariya_semyonova86@mail.ru

СОДЕРЖАНИЕ

РАЗДЕЛ 1. ФИЗИКА КОНДЕНСИРОВАННОГО СОСТОЯНИЯ

Неустроев Е. П.

Исследование воздействия плазмы CF ₄ на смачиваемость поверхности углепластика.....	384
--	-----

Косарев И. В., Хазимуллин М. В., Дмитриев С. В.

Обзор исследований по анализу, тестированию и машинному обучению межатомных потенциалов с применением делокализованных нелинейных колебательных мод	396
---	-----

Старostenков М.Д., Лакман Е.В.

Формирование атомного упорядочения при нагреве и отжиге сплава NiAl ₃	404
--	-----

Рябых А.В., Маслова О.А., Безносюк С.А., Полынцев А.С., Сподарев Д.С., Сподарева С.В.

Компьютерное моделирование электронной структуры и реакционной способности модифицированных фуллеренов C ₆₀ X _n (n = 2, 4, 6) с применением концептуальной теории функционала плотности.....	412
--	-----

Богданов А.С., Богданов Д.Г., Плотников В.А., Макаров С.В., Кустова Е.В., Мельникова О.С.

Особенности переноса тепла в углеродных алмазоподобных тонких пленках.....	422
--	-----

Садыков Р.Т., Лыткина Д.Н., Курзина И.А.

Композиционные биосовместимые материалы на основе хитозана и фосфатов кальция для реконструкции костей.....	430
---	-----

Янковская У.И., Старostenков М.Д., Нарасеев А.С., Ганин С.В., Захаров П.В.

Молекулярно-динамическое моделирование влияния концентрации вакансий и углеродных нанотрубок на механические свойства Ti при одноосном растяжении.....	445
--	-----

Терехов С.В.

Теплофизические характеристики лантана, празеодима и оценка тепловых свойств их сплавов с использованием правила смешения компонентов.....	456
--	-----

**РАЗДЕЛ 2. МЕТАЛЛОВЕДЕНИЕ И ТЕРМИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА
МЕТАЛЛОВ И СПЛАВОВ**

<i>Гундеров Д.В., Асфандияров Р.Н., Шарафутдинов А.В., Заманова Г.И., Пашали Д.Ю., Атангулова Д.И.</i>	
Оценка проскальзывания образца при интенсивной пластической деформации кручением с помощью вырезов и маркеров.....	469
<i>Глушенков В.А., Алексеев В.П., Хаймович А.И., Носова Е.А., Разживин В.А., Юсупов Р.Ю.</i>	
Изменение под воздействием импульсного магнитного поля механических свойств образцов из сплава Al-10Si-Mg, полученных с помощью селективного лазерного сплавления.....	477
<i>Зоркин А.Я., Родионов И.В., Вавилина Н.А., Перинская И.В, Куц Л.Е.</i>	
Модифицирование поверхности жаропрочного сплава ВХ9Л лазерным импульсным оксидированием на воздухе.....	487
<i>Перлина М.К., Марикуца К.С., Кирш И.А.</i>	
К вопросу применения ультразвуковой обработки для полимерных полиграфических композиций.....	497

CONTENTS

SECTION 1. CONDENSED MATTER PHYSICS

Neustroev E.P.

- The effect of CF_4 plasma treatment on the wettability of carbon fiber-reinforced polymer surfaces..... 384

Kosarev I.V., Khazimullin M. V., Dmitriev S. V.

- A review of research on analysis, testing, and machine learning of interatomic potentials using delocalized nonlinear vibrational modes..... 396

Starostenkov M. D., Lakman E. V.

- Formation of atomic ordering during heating and annealing of NiAl_3 alloy..... 404

Ryabykh A.V., Maslova O.A., Beznosyuk S.A., Polyntsev A.S., Spodarev D.S., Spodareva S.V.

- Computer simulation of the electronic structure and reactivity of modified C_{60}X_n fullerenes ($n = 2, 4, 6$) using the conceptual density functional theory..... 412

Bogdanov A. S., Bogdanov D. G., Plotnikov V. A., Makarov S. V., Kustova E.V., Melnikova O.S.

- Features of heat transfer in carbon diamond-like thin films..... 422

Sadykov R.T., Lytkina D.N., Kurzina I.A.

- Composite biocompatible materials based on chitosan and calcium phosphates for bone reconstruction..... 430

Yankovskaya U.I., Starostenkov M.D., Naraseev A.S., Ganin S.V., Zakharov P.V.

- Molecular Dynamics Simulation of the Effect of Vacancy and Carbon Nanotube Concentration on Mechanical Properties of Ti under Uniaxial Tension..... 445

Terekhov S.V.

- Thermophysical characteristics of lanthanum, praseodymium, and evaluation of the thermal properties of their alloys using the rule of mixture of components..... 456

SECTION 2. METAL SCIENCE AND HEAT TREATMENT OF METALS AND ALLOYS

**Gunderov D.D., Asfandiyarov R.N., Sharafutdinov A.V., Zamanova G.I., Pashali D.Y.,
Atangulova D.I.**

Evaluation of specimen slippage under high pressure torsion using notches and markers.....469

Glouschenkov V.A., Alexeyev V.P., Khaimovich A.I., Nosova E.A., Razzhivin V.A., Yusupov R.Y.

Changes in the mechanical properties of Al-10Si-Mg alloy samples under the influence of a pulsed magnetic field obtained using additive technology.....477

Zorkin A.Ya., Rodionov I.V., Vavilina N.A., Perinskaya I.V., Kuts L.E.

Laser processing of multilayer coatings on metal.....487

Perlina M.K., Marikutsa K.S., Kirsch I.A.

On the application of ultrasonic processing to polymeric Printing composites497

РАЗДЕЛ 1. ФИЗИКА КОНДЕНСИРОВАННОГО СОСТОЯНИЯ

Научная статья

1.3.8. Физика конденсированного состояния (физико-математические науки)

УДК 537.217, 537.525.99, 539.23

doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2025.04.001

ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗДЕЙСТВИЯ ПЛАЗМЫ CF₄ НА СМАЧИВАЕМОСТЬ ПОВЕРХНОСТИ УГЛЕПЛАСТИКА

Ефим Петрович Неустроев

Северо-Восточный федеральный университет им. М.К. Аммосова, 677000, г. Якутск, Российская Федерация
neustr@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-8163-2012>

Аннотация. В работе проведены исследования воздействия плазменной обработки в индуктивно-связанной плазме CF₄ на смачиваемость поверхности карбонового углепластика. Обработки проведены в плазме мощностью 200 Вт при скорости потока газа 100 см³/мин. Длительность обработки составляла от 5 минут до 40 мин. Для анализа элементного состава поверхности использовался метод рентгеновской энергодисперсионной спектроскопии. Морфология поверхности изучалась с помощью электронной и атомно-силовой микроскопии. Также были исследованы спектры комбинационного рассеяния, интенсивность фотолюминесценции и контактные углы смачивания. Содержание фтора на поверхности после 20-минутной обработки составляет 27 ат.-% и при увеличении времени обработки до 40 мин незначительно возрастает. Обнаружено изменение состояния поверхности углепластика от гидрофильного до гидрофобного после плазменной обработки. Измерения контактного угла смачивания после фторирования в плазме CF₄ показали возрастание на 60°-65° от исходных значений. Показана прямая зависимость между длительностью плазменного воздействия и углом смачивания. Максимальное значение краевого угла смачивания равное 135° достигнуто при времени обработки 40 мин. Наблюдаемый эффект в работе объясняется уменьшением поверхностной энергии за счет формирования C-F-связей при плазменном фторировании. Дополнительный вклад в усилении гидрофобных свойств дает изменение морфологии поверхности, вызванное плазменным травлением. В данном случае теоретической моделью описывающей гидрофобные свойства поверхности может служить модель Кэсси-Бакстера и/или её модификация, предложенной Мармуром.

Ключевые слова: карбоновый углепластик, контактный угол смачивания, плазменное осаждение, фторирование, плазменное травление, морфология поверхности, гидрофобность, сканирующая электронная микроскопия, атомно-силовая микроскопия, спектроскопия комбинационного рассеяния света, фотолюминесценция.

Благодарности: Работа выполнена в рамках гранта Российского научного фонда (проект №24-22-20087)

Для цитирования: Неустроев Е.П. Исследование воздействия плазмы CF₄ на смачиваемость поверхности углепластика // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. 2025. Т. 22, № 4. С. 388-395.
doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2025.04.001.

Original article

THE EFFECT OF CF_4 PLASMA TREATMENT ON THE WETTABILITY OF CARBON FIBER-REINFORCED PLASTIC SURFACE

Efim P. Neustroev

M.K. Ammosov North-Eastern Federal University, 677000, Yakutsk, Russian Federation
neustr@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-8163-2012>

Abstract. The article investigates the effect of inductively coupled CF_4 plasma on the wettability of carbon fiber plastic surfaces. Plasma treatment was performed using a plasma power of 200 W and a CF_4 gas flow rate of 100 cm^3/min . The treatment duration ranged from 5 to 40 minutes. The surface elemental composition was analyzed using X-ray energy-dispersive spectroscopy. The surface morphology was examined using electron microscopy and atomic force microscopy. Raman spectra, photoluminescence intensity, and contact wetting angles were also studied. After 20 minutes of treatment, the fluorine content on the surface reached 27 at.%, with only a slight increase observed when the treatment time was extended to 40 minutes. A change in the state of the carbon fiber surface from hydrophilic to hydrophobic was detected as a result of plasma exposure. Contact angle measurements following plasma treatment showed an increase of 60–65° compared to the initial values. A direct relationship between the duration of plasma exposure and the wetting angle is shown. The maximum contact angle of 135° was achieved after 40 minutes of treatment. The observed effect is attributed to a reduction in surface energy due to the formation of C–F bonds during plasma fluorination. An additional contribution to the enhanced hydrophobicity is provided by changes in surface morphology caused by plasma etching. In this case, the hydrophobic behavior of the surface can be theoretically described by the Cassie–Baxter model and/or its modification proposed by Marmur.

Keywords: carbon fiber-reinforced plastic, contact angle, wetting, plasma deposition, fluorination, plasma etching, hydrophobicity, scanning electron microscopy, atomic force microscopy, Raman spectroscopy, photoluminescence.

Acknowledgements: This work was carried out within the framework of a grant from the Russian Science Foundation (project No. 24-22-20087).

For citation: Neustroev E.P. (2025). The effect of CF_4 plasma treatment on the wettability of carbon fiber-reinforced polymer surfaces. *Fundamental'nye problemy sovremennoego materialovedeniya (Basic Problems of Material Science (BPMS))*, 22(4), 388–395. (In Russ.). doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2025.04.001.

Введение

Углепластики – это полимерные композиционные материалы, армированные углеродными волокнами в виде нитей, жгутов, лент, тканей и др. В качестве связующего используются синтетические смолы (эпоксидные, фенольные и др.) и термопласти (полиамиды, поликарбонаты, полиэфиры и др.). Углепластики широко используются в различных отраслях промышленности таких, как аэрокосмическая, железнодорожная, авто- и судостроение, а также в строительстве, электронике, медицине и др. [1,2]. В этих приложениях одним из востребованных свойств полимеров является водоотталкивающее свойство (гидрофобность). Гидрофобными и супергидрофобными считаются материалы, которые имеют на границе раздела с жидкостью краевой угол смачивания больше 90° и 150° соответственно [3]. Существуют различные способы придания полимерам гидрофобных свойств. Наиболее известны-

ми и популярными являются физические и химические методы [1–5]. Одним из эффективных направлений регулирования смачивающих свойств поверхности материалов является плазменная обработка благодаря простоте обработки, технологичности и эффективности [1,2,6–11]. Кроме того, плазменная обработка позволяет контролировать смачиваемость поверхности, сохраняя свойства материала. В зависимости от целей используются различные плазмообразующие газы для изменения водоотталкивающих свойств поверхности [1,2,6–11]. Гидрофобность поверхности можно повысить за счет снижения поверхностной энергии или придания шероховатости поверхности [2,12,13]. Известно, что фтор обладает высокой электротрицательностью (3,98), что приводит к низкой поверхностной энергии в соединениях фтора с углеродом [12,13]. В связи с этим, для увеличения краевого угла смачивания материалов приобрели популярность фтор-содержащие прекурсоры в качестве плазмообразующего газа

[8-11]. В данной работе представлены результаты исследования воздействия плазмы CF_4 на морфологию поверхности углепластика и краевой угол смачивания. Исследования краевого угла смачивания показывают прямую связь между уровнем фторирования и гидрофобными свойствами поверхности.

Методика исследований

Для исследований использован карбоновый углепластик, изготовленный методом вакуумной инфузии, на основе углеткани карбон Twill-240. В качестве наполнителя углепластика использовалась kleевая эпоксидная смола с отвердителем, предоставленные компанией “Fusion” (Россия). Перед обработками пластины углепластика толщиной 1 мм и площадью $1 \times 1 \text{ см}^2$ были обезжириены изопропиловым спиртом в ультразвуковой ванне в течение 5 мин и промыты этиловым спиртом.

Обработка образцов проводилась на микроволновой (13,56 МГц) плазменной установке «Этна-ПТ-100» (НТ МДТ). Источником плазмы служил индуктивно-связанный генератор плазмы с регулируемой мощностью. Предварительный вакуум в реакционной камере плазменной установки создавался последовательной откачкой форвакуумным и затем безмасляным турбомолекулярным насосами до давления 4×10^{-3} мбар. После откачки в камеру запускался газообразный CF_4 со скоростью потока 100 $\text{см}^3/\text{мин}$ до установления равновесного давления $\sim 4 \times 10^{-2}$ мбар. После этого включался СВЧ-генератор для возбуждения плазмы. Время обработки образцов в плазменной камере составляло от 5 до 45 мин при мощности генератора плазмы 200 Вт. Температура образцов при плазменной обработке не превышала 50°C. Одним из эффектов воздействия продуктов реакции плазмы на поверхность исследуемого материала является внедрение ионов в структуру вещества. Это может приводить к изменению физических свойств, в частности, коэффициента отражения. В работе, одним из показателей воздействия плазмы на образцы было приобретение глянцево-черной поверхностью исходного углепластика медного оттенка, насыщенность которого возрастала с увеличением времени плазменной обработки.

Для исследований угла смачивания поверхности использовалась ионизированная дистилированная вода. Масса одной капли была

примерно 10 мг. Измерение углов краевого смачивания проводилось с применением программы для обработки и анализа изображений ImageJ [14].

Исследования спектров комбинационного рассеяния (КР) света, фторированного в плазме CF_4 углепластика, проведены на установке «Интегра Спектра» (НТ МДТ). Морфология поверхности изучена методами электронной (JEOL 7800F) и оптической микроскопии (Nikon Eclipse 100). Содержание фтора определено методом рентгеновской энергодисперсионной спектроскопии (РЭДС) на установке «INCA Energy» компании Oxford Instruments, являющейся приставкой СЭМ JEOL 7800F.

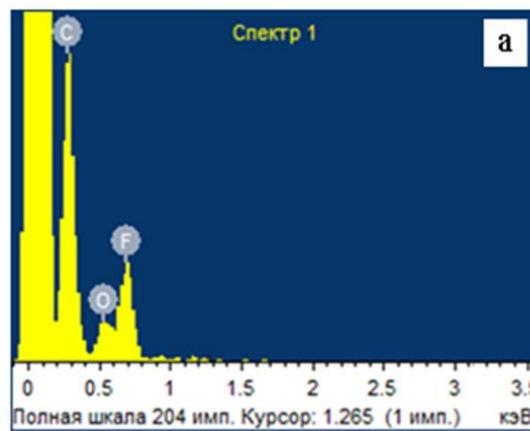
Результаты и их обсуждение

Элементный анализ, проведенный методом РЭДС, показывает наличие фтора на поверхности исследованных образцов после обработок различной длительности в плазме CF_4 . На рисунке 1 а показан спектр РЭДС после 40 минутной обработки в плазме CF_4 . Как видно из рисунка в спектрах отчетливо проявляются пики связанные с наличием в составе структуры атомов углерода, фтор и кислород. На рисунке 1 б (красные квадраты) показано изменение содержания фтора на поверхности углепластика в зависимости от времени обработки в плазме. Как видно из графика содержание фтора увеличивается от нуля до значений близких к 30%. Наиболее резкое возрастание наблюдается при обработках длительностью от 10 до 20 минут. После 20 минутного воздействия плазмой содержание фтора возрастает незначительно.

На рисунке 2 показаны поверхности контрольной пленки углепластика (рис. 2 а) и после обработок в плазме CF_4 длительностями 20 мин (рис. 2 б) и 40 мин (рис. 2 в), полученные методом СЭМ. На рисунке 2 а отчетливо видны волокна углепластика, ширина которых составляет около десяти микрометров. Также можно заметить, что с увеличением времени плазменного воздействия границы между волокнами становятся размытыми и в некоторых областях сливаются (рис. 2 б и в). Кроме того, видно, что поверхности становятся менее гладкими.

На рисунке 3 представлены изображения поверхности, полученные методом АСМ для исходного углепластиковой пленки (а) и после плазменной обработки длительностью 40 мин (б), соответственно. На рисунках 3 в и 3 г пока-

заны соответствующие этим неоднородности поверхности. Как видно из изображений глубина канавок между волокнами увеличивается от ~50 нм до нескольких сот нанометров. Кроме того, увеличиваются перепады высот рельефа поверхности волокон (области между глубокими впадинами) при одновременном сглаживании мелких шероховатостей. Если для исходного углепластика неоднородности по высоте составляют в среднем ~10 нм, то после воздействия плазмы наблюдается рост до сотен нанометров (рис. 3 б).



На рисунках 3 д и 3 е показаны изображения поверхности, полученные методом фазового контраста [15,16] в тех же областях, что и на рисунках 3 а и 3 б. Данный метод учитывает различие адгезионных, адсорбционных и других свойств поверхности материала. В результате изображениям областей с различной контрастностью будут соответствовать области с отличающимися свойствами. Как видно из рисунка 3 в, поверхность исходной пленки имела равномерный фазовый контраст, что означает однородность её свойств.

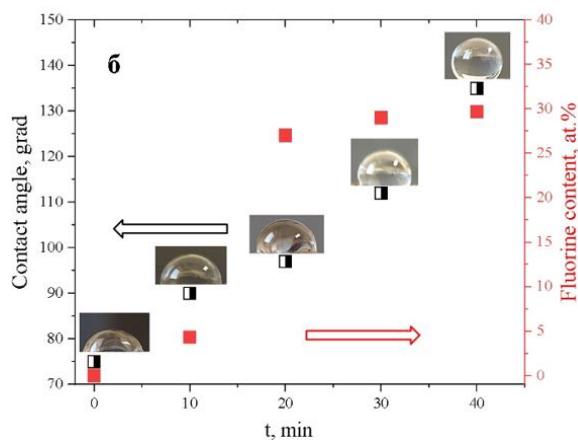


Рис. 1. Спектр РЭДС (а); изменение контактного угла смачивания и зависимость содержания фтора в зависимости от времени обработки в плазме (б).

Fig. 1. X-ray EDS spectrum (a); contact angle change and fluorine content vs. plasma treatment time (b).

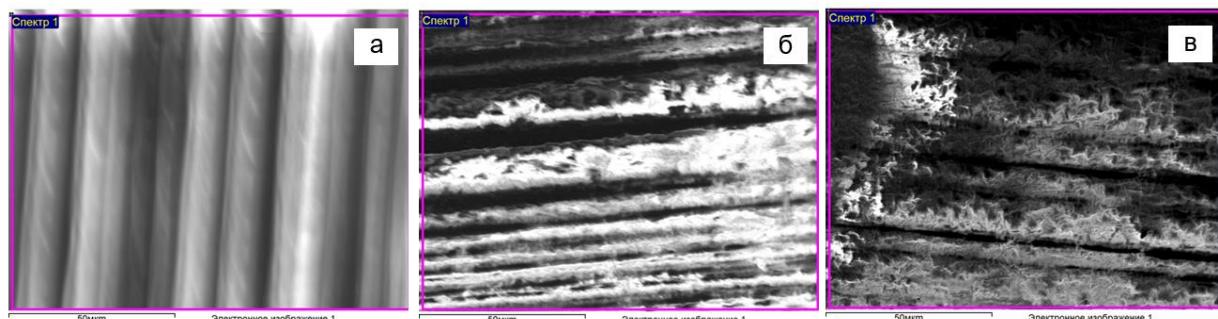


Рис.2. Изображения поверхности исходного углепластика (а) и после обработок в плазме CF_4 длительностями 20 мин (б) и 40 мин (в), полученные методом СЭМ.

Fig. 2. SEM images of the initial carbon fiber polymer surface (a) and after CF_4 plasma treatments for 20 min (b) and 40 min (c).

Из сравнения рис. 3 б и г можно сделать вывод, что при увеличении времени экспозиции образцов в плазме до 40 мин впадины рельефа поверхности в фазовом изображении становятся более светлыми, чем в остальной области. Это может означать, что в углублени-

ях поверхности происходит увеличение количества фтора, снижающее поверхностную энергию. В результате эти области с низкой адгезией на фазовых изображениях будут отображаться с отличающейся от остальной области контрастностью.

Измерения методом КР света показали, что пленка углепластика до плазменной обработки имеет интенсивность пиков (рис.4), характерную для эпоксидных смол [17,18]. В спектрах наблюдаются широкие полосы поглощения в диапазоне от 1200 cm^{-1} до 1500 cm^{-1} и от 2850 cm^{-1} до 3000 cm^{-1} . Также проявляются пики при 1609 cm^{-1} и 3065 cm^{-1} связанные с колебаниями основной цепи эпоксидного кольца и растяжению ароматической связи C—H, соответственно [17]. Воздействие плазмы CF_4 в течение 5 минут приводит к резкому увеличению интенсивности флуоресцентного свечения образцов в наблюдаемой полосе (рис. 4). Из-за яркости свечения время экспозиции измерения спектров было уменьшено с 1 с до 0,1 с и несмотря на это интенсивность увеличивается на порядок. Также на рисунке видно увеличение интенсивности флуоресценции с ростом длительности обработки в плазме. Максимальное увеличение достигается при времени 20 минут, после этого интенсивность выходит на плато.

Значения краевых углов смачивания дистиллированной водой поверхности углепластика в зависимости от длительности плазменной обработки в CF_4 показаны на рисунке 1 б. На этом рисунке также показаны формы измеренных капель воды. Исходная пленка имеет контактный угол смачивания около $75\text{--}80^\circ$. После 5 мин обработки в плазме CF_4 угол смачивания возрастает до $\sim 90^\circ$. При увеличении времени воздействия плазмы CF_4 до 40 мин наблюдается рост до 135° (рис. 1 б). Таким образом, изменение угла смачивания до и после плазменной обработки составляет $60\text{--}65^\circ$. Кроме того, на этом же рисунке приведена зависимость содержания фтора на поверхности углепластика в зависимости от времени плазменной обработки. Как следует из данного графика, значение краевого угла смачивания и содержание фтора увеличиваются с ростом времени экспозиции образцов в плазме CF_4 . При этом состояние поверхности меняется с гидрофильного до значения близкого к супергидрофобному.

Механизмы смачиваемости поверхности описываются хорошо известными моделями Юнга, модель Венцеля и модель Кэсси-Бакстера [2,8,11,13]. Модель Юнга применима для химически однородных, плоских и гладких поверхностей. Модели Венцеля и Кэсси-Бакстера учитывают наличие текстуры поверхности. В модели Венцеля неподвижная капля

жидкости находится на шероховатой поверхности, которая вся смачивается жидкостью. Шероховатая поверхность имеет большую площадь, чем гладкая, поэтому при низкой поверхностной энергии гидрофобность будет усиливаться. Модель Венцеля применима только к химически однородной твёрдой поверхности [13]. Переход от модели Венцеля к модели Кэсси-Бакстера происходит при коэффициенте шероховатости $\approx 1/\cos\theta \approx 2$ [19], который соответствует углу смачивания $\theta=120^\circ$. В этой модели капля жидкости соприкасается с вершинами неоднородностей и не смачивает углубления поверхности. Это происходит благодаря тому, что воздух задерживается в порах шероховатой поверхности, поэтому

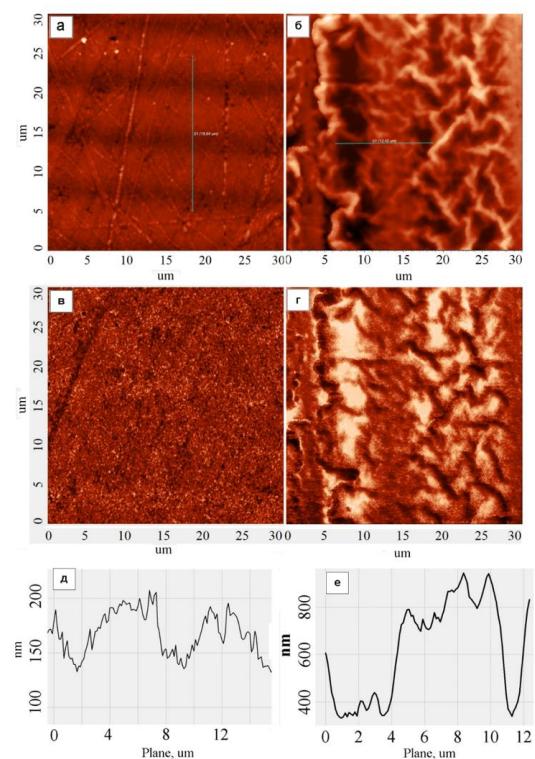


Рис.3. Изображения поверхности, полученные методом АСМ, исходной углепластиковой пленки (а), после обработки в плазме CF_4 в течение 40 мин (б). Соответствующие им фазовые изображения поверхностей исходной (в) и после обработки в плазме в течение 40 мин (д). Изображения профилей поверхности для исходной углепластиковой пленки (е) и после обработки в плазме в течение 40 мин (ф).

Fig. 3. AFM images of the surface of the original carbon fiber film (a), after CF_4 plasma treatment for 40 min (b). Corresponding phase images of the surfaces of the original film (c) and after plasma treatment for 40 min (d). Surface profile images for the original carbon fiber film (e) and after plasma treatment for 40 min (f).

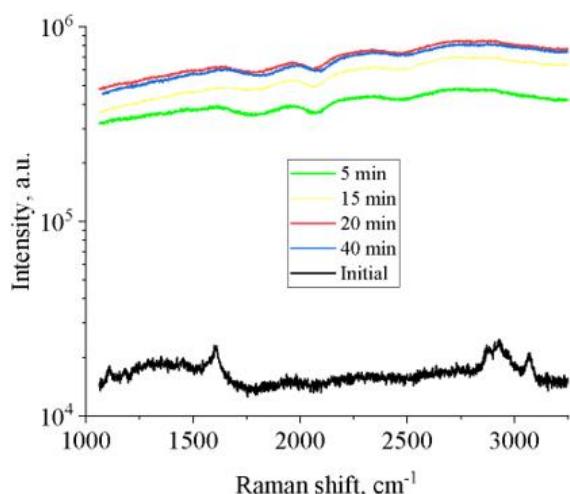


Рис.4. Спектр комбинационного рассеяния света исходной пленки углепластика и флуоресцентного свечения после обработки в плазме CF_4 различной длительности.

Fig. 4. Raman spectra of the initial carbon fiber polymer film and fluorescence after CF_4 plasma treatment of various durations.

жидкость в капле не может проникнуть туда [20]. Поверхностная энергия системы твердое тело-пар меньше поверхностной энергии твердое тело-жидкость. В результате общая поверхностная энергия становится меньше при образовании пузырьков газа на границе раздела жидкость/твердое тело [13]. Существует также смешанная модель Мармуря, согласно которой капля жидкости частично смачивает поверхность и удерживается воздушными пузырьками [11,13].

Опираясь на вышеизложенные результаты, можно считать, что основной причиной увеличения контактного угла смачивания является уменьшение поверхностной энергии при плазменном фторировании. Дополнительным фактором, приводящим к повышению гидрофобности исследуемой поверхности является формирование микро- и наноструктурной неоднородностей. Эти неоднородности связаны как с углублением канавок между волокнами углепластика, так и увеличением высот выступов непосредственно на поверхности волокон. Оценка средней шероховатости из ACM изображений показывает увеличение от ~ 20 нм для контрольного образца до ~ 200 нм после 40-минутного плазменного фторирования.

Заключение

Данные элементного анализа и результаты исследования морфологии поверхности показывают, что плазменное фторирование поверхности карбонового углепластика приводит к гидрофобизации поверхности. Этот процесс связан с двумя механизмами. Первый связан с плазменным фторированием поверхности и формированием C-F-связей, приводящие к снижению поверхностной энергии. Второй обусловлен изменением морфологии поверхности фторсодержащей плазмой, в результате которой формируются неоднородности поверхности. Увеличение контактного угла смачивания в этом случае согласуется с теоретической моделью Кэсси-Бакстера и её модификацией, предложенной Мармуром.

Список литературы

1. Nemanic, S. K., Annavarapu, R. K., Mommadian, B., Raiyan, A., Heil, J., Haque, M. A., Abdelaal, A., Sojoudi, H. Surface modification of polymers: methods and applications // Advanced Materials Interfaces. 2018. V.5. № 2. P.1801247.
2. Ma, C., Nikiforov, A., Hegemann, D., De Geyter, N., Morent, R., Ostrikov, K. Plasma-controlled surface wettability: Recent advances and future applications // International Materials Reviews. 2023. V.68. № 1. P. 82-119.
3. Ahmad, D., Van Den Boogaert, I., Miller, J., Presswell, R., Jouhara, H. Hydrophilic and hydrophobic materials and their applications // Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects. 2018. V.4. № 2. P.2686-2725.
4. Raza, Z.A., Khatoon, R., Banat, I.M. Altering the Hydrophobic/Hydrophilic Nature of Bioplastic Surfaces for Biomedical Applications. In: Kuddus, M., Roohi (eds). Bioplastics for Sustainable Development. Springer: Springer Singapore. 2021. P.431-466.
5. Reddy, A. B., Reddy, G. S. M., Sivajineyulu, V., Jayaramudu, J., Varaprasad, K., Sadiku, E. R. Hydrophobic/hydrophilic nanostructured polymer blends. In: Thomas, S., Shanks, R., Chandrasekharaku S. (eds). Design and applications of nanostructured polymer blends and nanocomposite systems. Norwich: William Andrew Publishing. 2016. P.385-411.
6. Phan, L. T., Yoon, S. M., Moon, M. W. Plasma-based nanostructuring of polymers: A review // Polymers. 2017. V.9. № 9. P.417.

7. Vandenabeele, C. R., Lucas, S. Technological challenges and progress in nanomaterials plasma surface modification—a review // Materials Science and Engineering: R: Reports. 2020. V.139. P.100521.
8. Tsougeni, K., Tserepi, A., Boulousis, G., Constantoudis, V., Gogolides, E. Control of Nano-texture and Wetting Properties of Polydimethylsiloxane from Very Hydrophobic to Super-Hydrophobic by Plasma Processing // Plasma Processes and Polymers. 2007. V.4. № 4. p. 398-405.
9. Wei, X., Zhao, B., Li, X. M., Wang, Z., He, B. Q., He, T., Jiang, B. CF₄ plasma surface modification of asymmetric hydrophilic polyether-sulfone membranes for direct contact membrane distillation. Journal of membrane science. 2012. V.407. P.164-175.
10. Pitt, M., Fiedler, H., Kim, N. K., Verbeek, C. J. R., Allen, T. D., Bickerton, S. Carbon fibre surface modification by plasma for enhanced polymeric composite performance: A review // Composites Part A: Applied Science and Manufacturing. 2024. V.180. P.108087.
11. Aktas, C., Polat, O., Beitollahpoor, M., Farzam, M., Pesika, N. S., Sahiner, N. Force-based characterization of the wetting properties of LDPE surfaces treated with CF₄ and H₂ plasmas // Polymers. 2023. V.15. № 9. P.2132.
12. Peng, H. Synthesis and application of fluorine-containing polymers with low surface energy // Polymer Reviews. 2019. V.59. No4. P.739-757.
13. Iqbal, M., Dinh, D. K., Abbas, Q., Imran, M., Sattar, H., Ahmad, U. A. Controlled surface wettability by plasma polymer surface modification. Surfaces, 2019. V.2. № 2. P.349-371.
14. Broeke, J., Pérez, J. M. M., Pascau, J. Image processing with ImageJ. Birmingham: Packt Publishing Ltd. 2015. 256 p.
15. Scott, W. W., Bhushan, B. Use of phase imaging in atomic force microscopy for measurement of viscoelastic contrast in polymer nanocomposites and molecularly thick lubricant films // Ultramicroscopy. 2003. V.97. № 1-4. P.151-169.
16. Zhao, Y., Cheng, Q., Qian, M., Cantrell, J. H. Phase image contrast mechanism in intermittent contact atomic force microscopy // Journal of Applied Physics. 2010. V.108. № 9. P.094311.
17. Vašková, H., Křesálek, V. Quasi real-time monitoring of epoxy resin crosslinking via Raman microscopy // International journal of mathematical models and methods in applied sciences. 2011. V.5. № 7. P. 1197-1204.
18. Martin, B., Puentes, J., Wruck, L., Osswald, T. A. Degree of cure of epoxy/acrylic photopolymers: Characterization with Raman spectroscopy and a modified phenomenological model // Polymer Engineering & Science. 2018. V.58. № 2. P.228-237.
19. Sun, C., Min, J., Lin, J., Wan, H. Effect of atmospheric pressure plasma treatment on adhesive bonding of carbon fiber reinforced polymer // Polymers. 2019. V.11. № 1. P.139.
20. Satulu, V., Ionita, M. D., Vizireanu, S., Mitu, B., Dinescu, G. Plasma processing with fluorine chemistry for modification of surfaces wettability // Molecules. 2016. V.21. № 12. P.1711.

Информация об авторах

Е.П. Неустроев – кандидат физико-математических наук, доцент Физико-технического института Северо-Восточного федерального университета им. М.К. Аммосова.

References

1. Nemani, S. K., Annavarapu, R. K., Mohammadian, B., Raiyan, A., Heil, J., Haque, M. A., Abdelaal, A., Sojoudi, H. (2018) Surface modification of polymers: methods and applications. Advanced Materials Interfaces, 5(2), 1801247.
2. Ma, C., Nikiforov, A., Hegemann, D., De Geyter, N., Morent, R., Ostrikov, K. (2023) Plasma-controlled surface wettability: Recent advances and future applications. International Materials Reviews, 68(1), 82-119.
3. Ahmad, D., Van Den Boogaert, I., Miller, J., Presswell, R., Jouhara, H. (2018) Hydrophilic and hydrophobic materials and their applications. Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects, 4(2), 2686-2725.
4. Raza, Z.A., Khatoon, R., Banat, I.M. (2021). Altering the Hydrophobic/Hydrophilic Nature of Bioplastic Surfaces for Biomedical Applications. In: Kuddus, M., Roohi (eds) Bioplastics for Sustainable Development. Springer, Singapore. 431-466.
5. Reddy, A. B., Reddy, G. S. M., Sivajineyulu, V., Jayaramudu, J., Varaprasad, K., Sadiku, E. R. (2016). Hydrophobic/hydrophilic nanostructured polymer blends. In: Thomas, S., Shanks, R., Chandrasekharaku S. (eds) Design and applications of nanostructured polymer blends and nanocomposite systems. William Andrew Publishing. Norwich. USA. 385-411.

6. Phan, L. T., Yoon, S. M., Moon, M. W. (2017) Plasma-based nanostructuring of polymers: A review. *Polymers*, 9(9), 417.
7. Vandenabeele, C. R., Lucas, S. (2020) Technological challenges and progress in nanomaterials plasma surface modification—a review. *Materials Science and Engineering: R: Reports*, 139, 100521.
8. Tsougeni, K., Tserepi, A., Boulousis, G., Constantoudis, V., Gogolides, E. (2007) Control of Nanotexture and Wetting Properties of Polydimethylsiloxane from Very Hydrophobic to Super-Hydrophobic by Plasma Processing. *Plasma Processes and Polymers*, 4(4), 398-405.
9. Wei, X., Zhao, B., Li, X. M., Wang, Z., He, B. Q., He, T., Jiang, B. (2012). CF_4 plasma surface modification of asymmetric hydrophilic polyethersulfone membranes for direct contact membrane distillation. *Journal of membrane science*, 407, 164-175.
10. Pitto, M., Fiedler, H., Kim, N. K., Verbeek, C. J. R., Allen, T. D., Bickerton, S. (2024) Carbon fibre surface modification by plasma for enhanced polymeric composite performance: A review. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 180, 108087.
11. Aktas, C., Polat, O., Beitollahpoor, M., Farzam, M., Pesika, N. S., Sahiner, N. (2023) Force-based characterization of the wetting properties of LDPE surfaces treated with CF_4 and H_2 plasmas. *Polymers*, 15(9), 2132.
12. Peng, H. (2019). Synthesis and application of fluorine-containing polymers with low surface energy. *Polymer Reviews*, 59(4), 739-757.
13. Iqbal, M., Dinh, D. K., Abbas, Q., Imran, M., Sattar, H., Ahmad, Ul. A. (2019). Controlled surface wettability by plasma polymer surface modification. *Surfaces*, 2(2), 349-371.
14. Broeke, J., Pérez, J. M. M., & Pascau, J. (2015). *Image processing with ImageJ*. Packt Publishing Ltd. 256 p.
15. Scott, W. W., Bhushan, B. (2003). Use of phase imaging in atomic force microscopy for measurement of viscoelastic contrast in polymer nanocomposites and molecularly thick lubricant films. *Ultramicroscopy*, 97(1-4), 151-169.
16. Zhao, Y., Cheng, Q., Qian, M., Cantrell, J. H. (2010). Phase image contrast mechanism in intermittent contact atomic force microscopy. *Journal of Applied Physics*, 108(9), 094311.
17. Vašková, H., Křesálek, V. (2011) Quasi real-time monitoring of epoxy resin crosslinking via Raman microscopy. *International journal of mathematical models and methods in applied sciences*, 5(7), 1197-1204.
18. Martin, B., Puentes, J., Wruck, L., Osswald, T. A. (2018). Degree of cure of epoxy/acrylic photopolymers: Characterization with Raman spectroscopy and a modified phenomenological model. *Polymer Engineering & Science*, 58(2), 228-237.
19. Sun, C., Min, J., Lin, J., Wan, H. (2019) Effect of atmospheric pressure plasma treatment on adhesive bonding of carbon fiber reinforced polymer. *Polymers*, 11(1), 139.
20. Satulu, V., Ionita, M. D., Vizireanu, S., Mitu, B., Dinescu, G. (2016) Plasma processing with fluorine chemistry for modification of surfaces wettability. *Molecules*, 21(12), 1711.

Information about the authors

E.P. Neustroev, PhD, associate professor at the Physics and Technology Institute of the M.K. Ammosov North-Eastern Federal University.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.
The authors declare that there is no conflict of interest.

Статья поступила в редакцию 25.06.2025; одобрена после рецензирования 24.11.2025; принятая к публикации 01.12.2025.

The article was received by the editorial board on 25 Jun. 2025; approved after reviewing 24 Nov. 2025; accepted for publication 01 Dec. 2025.

ОБЗОР ИССЛЕДОВАНИЙ ПО АНАЛИЗУ, ТЕСТИРОВАНИЮ И МАШИННОМУ ОБУЧЕНИЮ МЕЖАТОМНЫХ ПОТЕНЦИАЛОВ С ПРИМЕНЕНИЕМ ДЕЛОКАЛИЗОВАННЫХ НЕЛИНЕЙНЫХ КОЛЕБАТЕЛЬНЫХ МОД

Косарев Игорь Витальевич^{1†}, Хазимуллин Максим Вильевич²,
Дмитриев Сергей Владимирович³

Институт физики молекул и кристаллов, Уфимский федеральный исследовательский центр РАН, пр. Октября, 71, 450054, Уфа, Россия

¹igor.v.kosarev@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0003-4652-7732>

²maximhk@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0002-9713-7067>

³dmitriev.sergey.v@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0002-6744-4445>

Аннотация. Молекулярная динамика (МД) – мощный инструмент для исследования материалов, позволяющий работать с миллионами и более атомов. Однако в молекулярной динамике качество межатомного потенциала имеет ключевое значение. Для анализа и тестирования широкого спектра потенциалов предлагается использовать делокализованные нелинейные колебательные моды (ДНКМ). ДНКМ представляют собой точные решения уравнения движения атомов, полученные на основе симметрии структуры, и, в отличие от анализа, основанного исключительно на фононных модах, допускают колебания в широком диапазоне амплитуд и включают как линейную (фононную), так и нелинейную части колебания. Такой подход позволяет тестировать потенциалы как с точки зрения линейной, так и нелинейной физики. Поэтому в данной работе представлен обзор на две работы с исследованием ДНКМ в ОЦК вольфраме. В одной из которых проводится сравнение существующих потенциалов относительны данных *ab initio*, а в другой уже представлен машинно-обученный потенциал с применением ДНКМ и показана разница в воспроизводимости ДНКМ в широком спектре амплитуд.

Ключевые слова: делокализованная нелинейная колебательная мода, машинное-обучение, молекулярно-динамическое моделирование, ОЦК металл.

Благодарности: Работа поддержана грантом Российского научного фонда № 24-11-00139

Для цитирования: Косарев И. В., Хазимуллин М. В., Дмитриев С.В. Обзор исследований по анализу, тестированию и машинному обучению межатомных потенциалов с применением делокализованных нелинейных колебательных мод // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. 2025. Т. 22, № 4. С. 396-403. doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2025.04.002.

Original article

A REVIEW OF RESEARCH ON ANALYSIS, TESTING, AND MACHINE LEARNING OF INTERATOMIC POTENTIALS USING DELOCALIZED NONLINEAR VIBRATIONAL MODES

Igor V. Kosarev^{1†}, Khazimullin M. Vilievich², Sergey V. Dmitriev³

Institute of Molecule and Crystal Physics, Ufa Federal Research Centre of RAS, Oktyabrya Ave., 71, Ufa, 450054, Russia

¹igor.v.kosarev@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0003-4652-7732>

²maximhk@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0002-9713-7067>

³dmitriev.sergey.v@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0002-6744-4445>

Abstract. Molecular dynamics (MD) is a powerful tool for materials research, allowing one to work with millions or more atoms. However, in molecular dynamics, the quality of the interatomic potential is crucial. To analyze and test a wide range of potentials, we propose using delocalized nonlinear vibrational modes (DNVMs). DNVMs are exact solutions to the equation of atomic motion obtained based on the symmetry of the structure and, unlike analysis based solely on phonon modes, allow vibrations over a wide range of amplitudes and include both the linear (phonon) and nonlinear parts of the vibration. This approach allows testing potentials from both linear and nonlinear physics perspectives. Therefore, this paper presents a review of two studies investigating DNVMs in BCC tungsten. One of them compares existing potentials with respect to ab initio data, while the other already presents a machine-trained potential using DNVM and shows the difference in DNVM reproducibility over a wide range of amplitudes.

Keywords: delocalized nonlinear vibrational mode, machine learning, molecular dynamics simulation, BCC metal.

Acknowledgements: The work was supported by the Russian Science Foundation, grant No. 24-11-00139

For citation: Kosarev I.V., Khazimullin M. V. & Dmitriev S. V. (2025). A review of research on analysis, testing, and machine learning of interatomic potentials using delocalized nonlinear vibrational modes. *Fundamental'nye problemy sovremennoego materialovedeniya (Basic Problems of Material Science (BPMS))*, 22(4), 396-403. (In Russ.). doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2025.04.002.

Введение

Молекулярная динамика является одним из важных методов современного теоретического материаловедения [1, 2]. Этот метод основан на потенциале, описывающем межатомные взаимодействия. Поэтому качество потенциала имеет решающее значение для изучения материала. Существует два типа потенциалов: немашинно-обученные [3, 4] и машинно-обученные [5, 6]. Немашинно-обученные потенциалы представляют собой предопределенные аналитические функции с настраиваемыми параметрами или же сплайн-аппроксимации с настраиваемыми коэффициентами. Эти параметры и коэффициенты могут быть основаны на экспериментальных или теоретических данных, а иногда и объединять их. Немашинно-обученные потенциалы часто имеют узкую область применимости, в пределах которой полученные данные как качественно, так и количественно воспроизводятся экспериментальными данными. Однако это приводит к противоречиям при использовании для других целей. Ма-

шинно-обученные потенциалы в основном обучаются на данных ab initio. Такой подход обеспечивает хорошую качественную воспроизведимость широкого спектра характеристик материалов по сравнению с экспериментами. Однако существуют количественные расхождения из-за расхождений между ab initio и экспериментальными данными. Тем не менее, потенциалы машинного обучения зависят от выбора обучающих данных; следовательно, они могут не обеспечить желаемого соответствия в областях, где обучающий набор данных не содержит данных.

Оба метода многократно сравнивались [7, 8], но независимо от метода, существует необходимость в проверке существующих потенциалов в широком диапазоне применимости. Для этой цели предлагается использование делокализованных нелинейных колебательных мод (ДНКМ/DNVM) [9]. ДНКМ являются точными решениями уравнения движения, зависящего от симметрии молекул [10] и кристаллов [11–15]. Конечно, сами частоты колебаний зависят от материала, но используемые паттерны колеба-

ний характерны для всех материалов с одинаковой симметрией, например, одни и те же ДНКМ использовались для вольфрама [16] и ванадия [17]. ДНКМ получены из теории фазовых переходов и допускают колебания как в линейном (гармоническом), так и в нелинейном (ангармоническом) приближениях. В линейном приближении ДНКМ являются фононными модами, в то время как несколько различных ДНКМ могут представлять одну и ту же фононную моду в линейном приближении и быть разными в нелинейном [18].

Таким образом, ДНКМ позволяют тестировать потенциалы в широком диапазоне амплитуд, используя точные решения уравнений движения. При этом в линейной части анализируются сразу несколько вариантов одной и той же фононной моды, что позволяет анализировать адекватность применяемого межатомного потенциала. Ещё одним преимуществом метода является анализ различных точек первой зоны Бриллюэна, анализируются как точки высокой симметрии на границе зоны Бриллюэна, так и в глубине. Обычно данные о дисперсионных кривых фононов внутри зоны Бриллюэна получают интерполяцией, но ДНКМ позволяют анализировать их напрямую и сравнивать данные из первых принципов с данными молекулярной динамики. ДНКМ отражают гамильтониан как функцию амплитуды одновременно в широком диапазоне. Таким образом, ДНКМ позволяют анализировать потенциал не только в терминах амплитудно-частотных характеристик (АЧХ), но и в виде энергетических профилей смещений, соответствующих определённым колебаниям, а также профилей сил. Нахождение длинноволновых ДНКМ также позволяет оценить упругие компоненты в материале. Ранее ДНКМ уже использовались для построения дискретных бризеров [19–23] в скалярной квадратной решётке [24], в треугольных и квадратных β -FPUT-решётках [25, 26], в ОЦК-металлах [27] и в структуре B2 [28].

Как упоминалось ранее, одним из современных методов создания межатомных потенциалов является машинное обучение (МО). МО демонстрирует отличную сходимость с данными, на которых оно обучалось. Обычно в качестве основы выбираются данные ab-initio расчетов, поскольку они дают наиболее полную картину поведения материала, а для МО важно, чтобы в данных не было пробелов. В то же время существуют различные модели МО. Од-

ной из самых ранних моделей является нейронная сеть Белера-Парринелло [29]. Основная идея этой модели заключается в использовании искусственных нейронных сетей для сравнения описания локального окружения атома с его вкладом в атомную энергию. Другой класс моделей — модели на основе ядра [30]. Основная идея заключается в использовании ядерной регрессии (например, регрессии гауссовского процесса — GPR) для прогнозирования энергии. Сходство атомных окружений (измеренное функцией ядра) определяет прогнозирование. В данной работе мы будем использовать один из потенциалов, представляющих эту модель, — потенциалы гауссовой аппроксимации (GAP) [31]. Другая модель — линейные модели с многомерными дескрипторами [32, 33]. Эта модель использует линейную регрессию (или полиномиальную регрессию низкого порядка) с очень сложными многомерными дескрипторами, которые неявно отражают сложные атомные взаимодействия. В качестве дескриптора мы можем использовать потенциал тензора момента (МТР). Ранее была проделана работа по созданию межатомного потенциала с учётом ДНКМ-зависимой модели [34] с использованием межатомного потенциала машинного обучения (MLIP) [35, 36].

Сравнение АЧХ существующих потенциалов относительно расчётов ab-initio на примере вольфрама

В работе [16] на примере вольфрама проанализированы 14 однокомпонентных коротковолновых ДНКМ объемно-центрированной решётки, волновые вектора которых при малых амплитудах принадлежат точкам на границе зоны Бриллюэна. Сравнивались 9 потенциалов, один из которых машинно-обученный [37–44] и данные ab-initio молекулярной динамики (AIMD). При этом показано, что эти 14 ДНКМ выделяются в 4 группы при малых амплитудах.

Рассмотрим ДНКМ 2 из группы 1 на рис. 1.

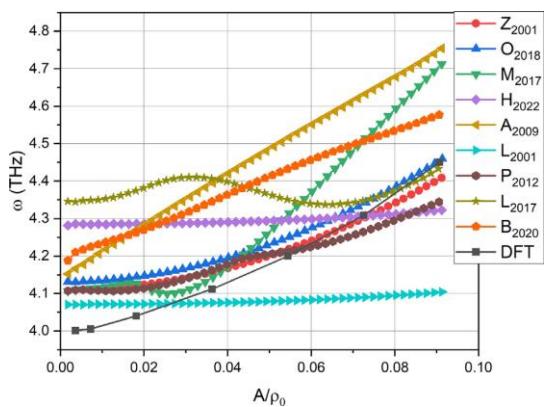


Рис. 1. Сравнение АЧХ ДНКМ 2 для МД потенциалов и расчётов AIMD, в легенде буквами обозначена первая буква фамилии автора потенциала, а цифрами год публикации, данные AIMD обозначены DFT (density functional theory) [16].

Fig. 1. Comparison of the frequency response of DNVM 2, the letters indicate the first letter of the author's surname of the potential, and the numbers indicate the year of publication, ab-initio data are designated DFT (density functional theory) [16].

На рис. 1 приводится сравнение АЧХ ДНКМ 2 для девяти потенциалов и данных ab-initio. В линейной (гармонической) части, которой соответствуют малые амплитуды характерно можно наблюдать «полочку», область, где частота не зависит от амплитуды. Затем проявляется нелинейность (ангармонизм) колебания и мы видим нелинейность. Нелинейность бывает жёсткого и мягкого типов. Жесткий тип нелинейности подразумевает увеличение частоты с увеличением амплитуды, а мягкий наоборот уменьшение частоты с ростом амплитуды.

Для большинства потенциалов и данных DFT мы видим данную «полочку» и последующее проявление нелинейности. При этом наилучшее качественное соответствие данным DFT для ДНКМ 2 показывают потенциалы Z_{2001} и O_{2018} , а потенциалы A_{2009} и машинно-обученный B_{2020} и вовсе демонстрируют отсутствие «полочки» и линейную зависимость частоты от амплитуды. При этом по большей части все потенциалы показывают жесткий тип нелинейности. В качестве исключений можно выделить L_{2001} и H_{2022} , у которых очень слабая нелинейность, однако всё же жесткого типа, а второй L_{2017} , у которого тип нелинейности меняется несколько раз с ростом амплитуды. Переайдём к рассмотрению группы 2 на примере ДНКМ 6 на рис. 2.

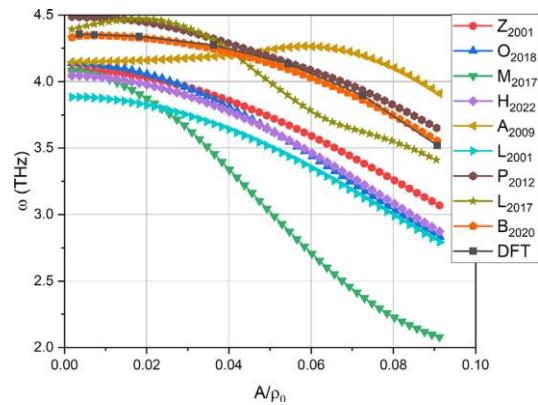


Рис. 2. Сравнение АЧХ ДНКМ 6 для МД потенциалов и расчётов AIMD, в легенде буквами обозначена первая буква фамилии автора потенциала, а цифрами год публикации, данные AIMD обозначены DFT (density functional theory) [16].

Fig. 2. Comparison of the frequency response of DNVM 6, the letters indicate the first letter of the author's surname of the potential, and the numbers indicate the year of publication, ab-initio data are designated DFT (density functional theory) [16].

Почти все потенциалы и данные AIMD демонстрируют мягкий тип нелинейности, за исключением A_{2009} , который демонстрирует жёсткий тип нелинейности вплоть до больших частот, где демонстрирует мягкий тип нелинейности. При этом остальные потенциалы и AIMD демонстрируют увеличение нелинейности с ростом амплитуды, за исключением потенциалов M_{2017} и L_{2017} . Стоит отметить, что такое однозначное поведение ДНКМ в модах данной группы является характерным и подтверждается на примере ванадия в работе [17]. При этом видно, что МО потенциал B_{2020} демонстрирует не только качественную сходимость, но и полную количественную сходимость.

Анализ машинно-обученного межатомного потенциала вольфрама с применением ДНКМ

В работе [16] также анализируются и остальные группы мод, однако уже на приведённых примерах видно, что даже МО потенциалы не всегда полностью воспроизводят нелинейную компоненту колебаний. Что поднимает вопрос о расширении данных и подходов как к анализу существующих, так и к созданию новых потенциалов.

В работе [34] была проведена работа по машинному обучению межатомного потенциала с учётом упомянутых ранее 14 коротковолновых ДНКМ.

В данной работе был развит метод применения ДНКМ при обучении потенциала, а также приведён машинно-обученный потенциал, обученный на случайных конфигурациях, подобных ДНКМ по количеству смещаемых атомов, чтобы продемонстрировать влияние ДНКМ и отсутствие случайной воспроизведимости ДНКМ.

На рис. 3 из работы [34] приведены сравнения данных АЧХ для четырёх ДНКМ, принадлежащих разным группам, между МО потенциалом с применением ДНКМ ($MLIP_{DNVM(W)}$), МО потенциалом на аналогичном количестве конфигураций без ДНКМ ($MLIP_W$), сторонним МО обученным потенциалом (B2020 GAP) [44], который также ранее упоминался в данной работе и демонстрировался на рисунках 1 и 2, как B_{2020} . Все эти потенциалы сравнивались с данными *ab initio*, полученными на основе статических расчётов (SCF).

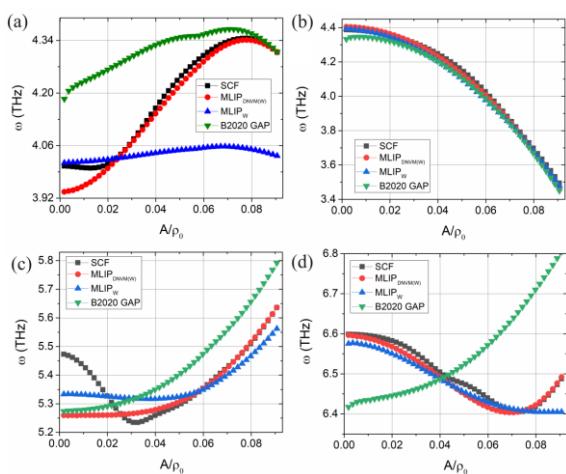


Рис. 3. АЧХ ДНКМ (а) #1, (б) #5, (в) #9 и (д) #11 полученных с помощью DFT SCF, $MLIP_{DNVM(W)}$, $MLIP_W$ и B2020 GAP [34].

Fig. 3. Frequency response of DNVMs (a) #1, (b) #5, (c) #9 and (d) #11 obtained via DFT SCF, $MLIP_{DNVM(W)}$, $MLIP_W$ and B2020 GAP. [34].

Как видно из рис. 3 некоторые моды всё ещё не удалось воспроизвести полностью, однако заметно, что потенциал $MLIP_{DNVM(W)}$ воспроизводит ДНКМ однозначно лучше, чем другой МО потенциал B2020 GAP и потенциал без ДНКМ $MLIP_W$. При этом наилучшее воспроизведение достигнуто в области высоких ампли-

туд, что является ключевым для исследований явлений нелинейной физики кристалла. А все несоответствия приходятся на область низких амплитуд, что связано с большим влиянием точности расчётов при низких амплитудах и сглаживанием некоторых данных полиномами при обучении.

Выводы

Рассмотрены две работы, посвящённые изучению ДНКМ и межатомным потенциалам. В первой работе продемонстрированы существующие проблемы существующих потенциалов при рассмотрении их поведения в широком спектре амплитуд. Во второй работе продемонстрирован МО потенциал с учётом ДНКМ.

Из работы [16] видно, что потенциалы, без учёта ДНКМ не воспроизводят нелинейную компоненту. Иногда наблюдалась линейная зависимость частоты от амплитуды, что категорически различалось с данными *ab initio*. В некоторых случаях потенциалы демонстрировали другой тип нелинейности.

В работе [34] показано, что учёт ДНКМ при создании потенциала позволяет воспроизвести нелинейную компоненту колебания, что является ключевым в исследованиях явлений нелинейной физики, а также важным для более полного исследования и понимания материалов.

Рассмотренные работы поднимают важный вопрос более полного исследования существующих потенциалов и создания новых. А также, как упоминалось ранее выявлении общих закономерностей между материалами одинаковой структуры. Как, например, группа ДНКМ 2 в вольфраме, одна из мод которых продемонстрирована на рис. 2, демонстрирует аналогичное поведение и в ванадии [17], при этом такое поведение демонстрируют большинство потенциалов, а также потенциал $MLIP_W$ из работы [34], который не обучался на ДНКМ, что приводит нас к выводу, что данное поведение является скорее свойством структуры, нежели особенностью ДНКМ.

Список литературы

1. M. E. Tuckerman and G. J. Martyna, “Understanding modern molecular dynamics: Techniques and applications,” (2000).
2. R. Khan, Journal of Materials Science and Chemical Engineering 11, 1 (2023).

3. K. Choudhary, F. Y. P. Congo, T. Liang, C. Becker, R. G. Hennig, and F. Tavazza, *Scientific data* 4, 1 (2017).
4. A. Cherednichenko, P. Zakharov, M. Starostenkov, A. Eremin, and G. Dong, *Technical Physics Letters* 48, 245 (2022).
5. P. Friederich, F. Hase, J. Proppe, and A. Aspuru-Guzik, *Nature Materials* 20, 750 (2021).
6. V. Eyert, J. Wormald, W. A. Curtin, and E. Wimmer, *Journal of Materials Research* 38, 5079 (2023).
7. N. Mola, H. Weishaupt, V. Krasontovitsch, E. Hodneland, and S. Leh, *Scientific Reports* 15, 27700 (2025).
8. R. Wang, X. Ma, L. Zhang, H. Wang, D. J. Srolovitz, T. Wen, and Z. Wu, *Phys. Rev. Mater.* 6, 113603 (2022).
9. G. Chechin and V. Sakhnenko, *Physica D: Nonlinear Phenomena* 117, 43 (1998).
10. G. Chechin, D. Ryabov, and S. Shcherbinin, *Physical Review E* 92, 012907 (2015).
11. S. Shcherbinin, A. Kazakov, Y. V. Bebikhov, A. Kudreyko, and S. Dmitriev, *Physical Review E* 109, 014215 (2024).
12. G. Chechin and D. Ryabov, *Communications in Nonlinear Science and Numerical Simulation* 120, 107176 (2023).
13. D. S. Ryabov, G. Chechin, E. Naumov, Y. V. Bebikhov, E. Korznikova, and S. V. Dmitriev, *Nonlinear Dynamics* 111, 8135 (2023).
14. E. A. Korznikova, S. A. Shcherbinin, D. S. Ryabov, G. M. Chechin, E. G. Ekomasov, E. Barani, K. Zhou, and S. V. Dmitriev, *physica status solidi (b)* 256, 1800061 (2019). 14
15. S. A. Shcherbinin, K. A. Krylova, G. M. Chechin, E. G. Soboleva, and S. V. Dmitriev, *Communications in Nonlinear Science and Numerical Simulation* 104, 106039 (2022).
16. I. Kosarev, S. Shcherbinin, A. Kistanov, R. Babicheva, E. Korznikova, and S. Dmitriev, *Computational Materials Science* 231, 112597 (2024).
17. I. Kosarev, E. Korznikova, and S. Dmitriev, *Procedia Structural Integrity* 65, 127 (2024).
18. G. Chechin and D. Ryabov, *Letters on Materials* 10, 523 (2020).
19. S. Flach and C. R. Willis, *Physics reports* 295, 181 (1998).
20. S. Flach and A. V. Gorbach, *Physics Reports* 467, 1 (2008).
21. S. V. Dmitriev, E. A. Korznikova, Y. A. Baimova, and M. G. Velarde, *Physics-Uspekhi* 59, 446 (2016).
22. P. Zakharov, E. Korznikova, S. Dmitriev, E. Ekomasov, and K. Zhou, *Surface Science* 679, 1 (2019).
23. R. Murzaev, A. Kistanov, V. Dubinko, D. Terentyev, and S. Dmitriev, *Computational Materials Science* 98, 88 (2015).
24. G. Bezuglova, G. Chechin, and P. Goncharov, *Physical Review E—Statistical, Nonlinear, and Soft Matter Physics* 84, 036606 (2011).
25. R. I. Babicheva, A. S. Semenov, E. G. Soboleva, A. A. Kudreyko, K. Zhou, and S. V. Dmitriev, *Physical Review E* 103, 052202 (2021).
26. D. S. Ryabov, I. V. Kosarev, D. Xiong, A. A. Kudreyko, and S. V. Dmitriev, *Computers, Materials & Continua* 82 (2025).
27. K. Krylova, I. Lobzenko, A. Semenov, A. Kudreyko, and S. Dmitriev, *Computational Materials Science* 180, 109695 (2020).
28. D. Abdullina, I. Kosarev, R. Evarestov, A. Kudreyko, and S. Dmitriev, *Chaos, Solitons & Fractals* 199, 116724 (2025).
29. J. Behler and M. Parrinello, *Physical review letters* 98, 146401 (2007).
30. T. Hofmann, B. Scholkopf, and A. J. Smola, (2008).
31. A. P. Bart'ok, M. C. Payne, R. Kondor, and G. Cs'anyi, *Physical review letters* 104, 136403 (2010).
32. N. Matloff, *Statistical regression and classification: from linear models to machine learning* (Chapman and Hall/CRC, 2017).
33. E. V. Podryabinkin and A. V. Shapeev, *Computational Materials Science* 140, 171 (2017). 15
34. A. A. Kistanov, I. V. Kosarev, S. A. Shcherbinin, A. V. Shapeev, E. A. Korznikova, and S. V. Dmitriev, *Materials Today Communications* 42, 111437 (2025).
35. I. S. Novikov, K. Gubaev, E. V. Podryabinkin, and A. V. Shapeev, *Machine Learning: Science and Technology* 2, 025002 (2020).
36. E. Podryabinkin, K. Garifullin, A. Shapeev, and I. Novikov, *The Journal of Chemical Physics* 159 (2023).
37. X.W. Zhou, H.N.G. Wadley, R.A. Johnson, D.J. Larson, N. Tabat, A. Cerezo, A.K. Pettford-Long, G.D.W. Smith, P.H. Clifton, R.L. Martens, T.F. Kelly, *Acta Mater.* 49 (19) (2001) 4005–4015.
38. P.A.T. Olsson, *Comput. Mater. Sci.* 47 (1) (2009) 135–145.

39. D.R. Mason, D. Nguyen-Manh, C.S. Becquart, *J. Phys.: Condens. Matter* 29 (50) (2017) 505501.
40. P. Hiremath, S. Melin, E. Bitzek, P.A.T. Olsson, *Comput. Mater. Sci.* 207 (2022) 111283.
41. G.J. Ackland, X. Huang, K.M. Rabe, *Phys. Rev. B* 68 (21) (2003) 214104.
42. B.-J. Lee, M.I. Baskes, H. Kim, Y.K. Cho, *Phys. Rev. B* 64 (18) (2001) 184102.
43. H. Park, M.R. Fellinger, T.J. Lenosky, W.W. Tipton, D.R. Trinkle, S.P. Rudin, C. Woodward, J.W. Wilkins, R.G. Hennig, *Phys. Rev. B* 85 (21) (2012) 214121.
44. https://openkim.org/id/MEAM_LAMMPS_Lenosky_2017_W_MO_999198119251_001.
45. J. Byggmästar, K. Nordlund, F. Djurabekova, *Phys. Rev. Mater.* 4 (2020) 093802.

Информация об авторах

И. В. Косарев – аспирант и младший научный сотрудник Института физики молекул и кристаллов Уфимского федерального исследовательского центра РАН.

М. В. Хазимуллин – кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник Института физики молекул и кристаллов Уфимского федерального исследовательского центра РАН.

С.В. Дмитриев – доктор физико-математических наук, зав. лабораторией Института физики молекул и кристаллов Уфимского федерального исследовательского центра РАН.

References

1. M. E. Tuckerman and G. J. Martyna, “Understanding modern molecular dynamics: Techniques and applications,” (2000).
2. R. Khan, *Journal of Materials Science and Chemical Engineering* 11, 1 (2023).
3. K. Choudhary, F. Y. P. Congo, T. Liang, C. Becker, R. G. Hennig, and F. Tavazza, *Scientific data* 4, 1 (2017).
4. A. Cherednichenko, P. Zakharov, M. Starostenkov, A. Eremin, and G. Dong, *Technical Physics Letters* 48, 245 (2022).
5. P. Friederich, F. Hase, J. Proppe, and A. Aspuru-Guzik, *Nature Materials* 20, 750 (2021).
6. V. Eyert, J. Wormald, W. A. Curtin, and E. Wimmer, *Journal of Materials Research* 38, 5079 (2023).
7. N. Mola, H. Weishaupt, V. Krasontovitsch, E. Hodneland, and S. Leh, *Scientific Reports* 15, 27700 (2025).
8. R. Wang, X. Ma, L. Zhang, H. Wang, D. J. Srolovitz, T. Wen, and Z. Wu, *Phys. Rev. Mater.* 6, 113603 (2022).
9. G. Chechin and V. Sakhnenko, *Physica D: Nonlinear Phenomena* 117, 43 (1998).
10. G. Chechin, D. Ryabov, and S. Shcherbinin, *Physical Review E* 92, 012907 (2015).
11. S. Shcherbinin, A. Kazakov, Y. V. Bebikhov, A. Kudreyko, and S. Dmitriev, *Physical Review E* 109, 014215 (2024).
12. G. Chechin and D. Ryabov, *Communications in Nonlinear Science and Numerical Simulation* 120, 107176 (2023).
13. D. S. Ryabov, G. Chechin, E. Naumov, Y. V. Bebikhov, E. Korznikova, and S. V. Dmitriev, *Nonlinear Dynamics* 111, 8135 (2023).
14. E. A. Korznikova, S. A. Shcherbinin, D. S. Ryabov, G. M. Chechin, E. G. Ekomasov, E. Barani, K. Zhou, and S. V. Dmitriev, *physica status solidi (b)* 256, 1800061 (2019). 14
15. S. A. Shcherbinin, K. A. Krylova, G. M. Chechin, E. G. Soboleva, and S. V. Dmitriev, *Communications in Nonlinear Science and Numerical Simulation* 104, 106039 (2022).
16. I. Kosarev, S. Shcherbinin, A. Kistanov, R. Babicheva, E. Korznikova, and S. Dmitriev, *Computational Materials Science* 231, 112597 (2024).
17. I. Kosarev, E. Korznikova, and S. Dmitriev, *Procedia Structural Integrity* 65, 127 (2024).
18. G. Chechin and D. Ryabov, *Letters on Materials* 10, 523 (2020).
19. S. Flach and C. R. Willis, *Physics reports* 295, 181 (1998).
20. S. Flach and A. V. Gorbach, *Physics Reports* 467, 1 (2008).
21. S. V. Dmitriev, E. A. Korznikova, Y. A. Baimova, and M. G. Velarde, *Physics-Uspekhi* 59, 446 (2016).
22. P. Zakharov, E. Korznikova, S. Dmitriev, E. Ekomasov, and K. Zhou, *Surface Science* 679, 1 (2019).
23. R. Murzaev, A. Kistanov, V. Dubinko, D. Terentyev, and S. Dmitriev, *Computational Materials Science* 98, 88 (2015).
24. G. Bezuglova, G. Chechin, and P. Goncharov, *Physical Review E—Statistical, Nonlinear, and Soft Matter Physics* 84, 036606 (2011).

25. R. I. Babicheva, A. S. Semenov, E. G. Soboleva, A. A. Kudreyko, K. Zhou, and S. V. Dmitriev, *Physical Review E* 103, 052202 (2021).
26. D. S. Ryabov, I. V. Kosarev, D. Xiong, A. A. Kudreyko, and S. V. Dmitriev, *Computers, Materials & Continua* 82 (2025).
27. K. Krylova, I. Lobzenko, A. Semenov, A. Kudreyko, and S. Dmitriev, *Computational Materials Science* 180, 109695 (2020).
28. D. Abdullina, I. Kosarev, R. Everagestov, A. Kudreyko, and S. Dmitriev, *Chaos, Solitons & Fractals* 199, 116724 (2025).
29. J. Behler and M. Parrinello, *Physical review letters* 98, 146401 (2007).
30. T. Hofmann, B. Schölkopf, and A. J. Smola, (2008).
31. A. P. Bart'ok, M. C. Payne, R. Kondor, and G. Cs'anyi, *Physical review letters* 104, 136403 (2010).
32. N. Matloff, *Statistical regression and classification: from linear models to machine learning* (Chapman and Hall/CRC, 2017).
33. E. V. Podryabinkin and A. V. Shapeev, *Computational Materials Science* 140, 171 (2017). 15
34. A. A. Kistanov, I. V. Kosarev, S. A. Shcherbinin, A. V. Shapeev, E. A. Korznikova, and S. V. Dmitriev, *Materials Today Communications* 42, 111437 (2025).
35. I. S. Novikov, K. Gubaev, E. V. Podryabinkin, and A. V. Shapeev, *Machine Learning: Science and Technology* 2, 025002 (2020).
36. E. Podryabinkin, K. Garifullin, A. Shapeev, and I. Novikov, *The Journal of Chemical Physics* 159 (2023).
37. X.W. Zhou, H.N.G. Wadley, R.A. Johnson, D.J. Larson, N. Tabat, A. Cerezo, A.K. Petford-Long, G.D.W. Smith, P.H. Clifton, R.L. Martens, T.F. Kelly, *Acta Mater.* 49 (19) (2001) 4005–4015.
38. P.A.T. Olsson, *Comput. Mater. Sci.* 47 (1) (2009) 135–145.
39. D.R. Mason, D. Nguyen-Manh, C.S. Bequaert, *J. Phys.: Condens. Matter* 29 (50) (2017) 505501.
40. P. Hiremath, S. Melin, E. Bitzek, P.A.T. Olsson, *Comput. Mater. Sci.* 207 (2022) 111283.
41. G.J. Ackland, X. Huang, K.M. Rabe, *Phys. Rev. B* 68 (21) (2003) 214104.
42. B.-J. Lee, M.I. Baskes, H. Kim, Y.K. Cho, *Phys. Rev. B* 64 (18) (2001) 184102.
43. H. Park, M.R. Fellinger, T.J. Lenosky, W.W. Tipton, D.R. Trinkle, S.P. Rudin, C. Woodward, J.W. Wilkins, R.G. Hennig, *Phys. Rev. B* 85 (21) (2012) 214121.
44. [https://openkim.org/id/ MEAM_LAMMPS_Lenosky_2017_W_MO_999198119251_001](https://openkim.org/id/MEAM_LAMMPS_Lenosky_2017_W_MO_999198119251_001).
45. J. Byggmästar, K. Nordlund, F. Djurabekova, *Phys. Rev. Mater.* 4 (2020) 093802.

Information about the authors

I. V. Kosarev is a PhD student and junior researcher at the Institute of Physics of Molecules and Crystals, Ufa Federal Research Center, Russian Academy of Sciences.

M. V. Khazimullin is a candidate of Physical and Mathematical Sciences, Senior Researcher at the Institute of Physics of Molecules and Crystals, Ufa Federal Research Center, Russian Academy of Sciences.

S. V. Dmitriev is a Doctor of Physical and Mathematical Sciences, Head of Lab. at the Institute of Physics of Molecules and Crystals, Ufa Federal Research Center, Russian Academy of Sciences.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.
The authors declare that there is no conflict of interest.

Статья поступила в редакцию 15.10.2025; одобрена после рецензирования 24.11.2025; принята к публикации 01.12.2025.

The article was received by the editorial board on 15 Oct. 2025; approved after reviewing 24 Nov. 2025; accepted for publication 01 Dec. 2025.

Научная статья
1.3.8. Физика конденсированного состояния (физико-математические науки)
УДК 538.9
doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2025.04.003

ФОРМИРОВАНИЕ АТОМНОГО УПОРЯДОЧЕНИЯ ПРИ НАГРЕВЕ И ОТЖИГЕ СПЛАВА NiAl_3

Михаил Дмитриевич Старостенков^{1†}, Евгений Викторович Лакман²

^{1, 2} Алтайский государственный технический университет им. И.И. Ползунова, пр. Ленина, 46, 656038, Барнаул, Россия

¹ genphys@mail.ru[†], <https://orcid.org/0000-0002-6326-761>

² lakman.e00@gmail.com, <https://orcid.org/0009-0000-6994-741X>

Аннотация. Интерметаллические соединения системы Ni-Al, образующиеся в области фазовой диаграммы богатой алюминием, а именно NiAl_3 и Ni_2Al_3 , остаются малоизученными. К причинам, ограничивающим проведение экспериментальных и теоретических исследований данных соединений, можно отнести их сложную кристаллографическую структуру и относительно низкие температуры плавления. В данной работе с использованием метода молекулярной динамики проведено исследование формирования атомной структуры в процессах нагрева и отжига интерметаллида NiAl_3 со сверхструктурой $\text{D}0_{11}$. Расчетная ячейка состояла из 16000 атомов. Межатомные взаимодействия задавались в приближении потенциала погруженного атома, который был разработан Мишиным с соавторами. Анализ распределения атомов в кристалле проведен с помощью параметра ближнего порядка Каули и метода рентгеновской дифракции. Оценка значений параметра Каули приведена для нескольких координационных сфер при различных температурах, что позволяет наблюдать изменение атомного упорядочения с повышением температуры. Построены профили линий рентгеновской дифракции в процессах нагрева и отжига. Показано удовлетворительное соответствие значений межплоскостных расстояний, рассчитанных для виртуальных дифрактограмм, экспериментальным значениям.

Ключевые слова: интерметаллид, сверхструктура, молекулярная динамика, отжиг, ближний порядок, функция радиального распределения, рентгеновская дифракция.

Для цитирования: Старостенков М.Д., Лакман Е.В. Формирование атомного упорядочения при нагреве и отжиге сплава NiAl_3 // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. 2025. Т. 22, № 4. С. 404-411. doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2025.04.003.

Original article

FORMATION OF ATOMIC ORDERING DURING HEATING AND ANNEALING OF NiAl_3 ALLOY

Mikhail D. Starostenkov^{1†}, Evgenii V. Lakman²

^{1, 2} J.I. Polzunov Altai State Technical University, Lenin Pr., 46, Barnaul, 656038, Russia

¹ genphys@mail.ru[†], <https://orcid.org/0000-0002-6326-761>

² lakman.e00@gmail.com, <https://orcid.org/0009-0000-6994-741X>

Abstract. Intermetallic compounds of the Ni-Al system, formed in the aluminum-rich region of the phase diagram, namely NiAl_3 and Ni_2Al_3 , remain poorly understood. The limitations of experimental and theoretical studies of these compounds include their complex crystallographic structure and relatively low melting points. In this paper, molecular dynamics simulation was used to study the formation of the atomic structure during heating and annealing of the NiAl_3 intermetallic compound with the $\text{D}0_{11}$ superstructure. The computational cell consisted of 16000 atoms. Interatomic interactions were defined using the embedded atom potential approximation developed by Mishin et al. An analysis of the atomic distribution in the crystal was performed using the Cowley short-range order parameter and X-ray diffraction. The Cowley parameter values are estimated for several coor-

dination spheres at different temperatures, allowing one to observe changes in atomic ordering with increasing temperature. X-ray diffraction line profiles were constructed during heating and annealing. Satisfactory agreement between the interplanar spacings calculated for virtual diffraction patterns and experimental values is demonstrated.

Keywords: intermetallic, superstructure, molecular dynamics, annealing, short-range order, radial distribution function, X-ray diffraction.

For citation: Starostenkov M. D. & Lakman E. V. (2025). Formation of atomic ordering during heating and annealing of $NiAl_3$ alloy. *Fundamental'nye problemy sovremennoego materialovedeniya (Basic Problems of Material Science (BPMS))*, 22(4), 404-411. (In Russ.). doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2025.04.003.

Введение

Интерметаллические соединения системы Ni-Al остаются предметом интенсивных экспериментальных и теоретических исследований, поскольку представляют практический интерес в аэрокосмической и автомобильной промышленности. Большое количество работ было посвящено части фазовой диаграммы богатой никелем, а именно соединениям $B2$ $NiAl$ и $L1_2$ Ni_3Al . Однако интерметаллиды, образующиеся в области богатой алюминием (Ni_2Al_3 и $NiAl_3$), являются недостаточно изученными.

В экспериментальной работе [1] добавление в алюминиево-никелевый сплав армирующей фазы $NiAl_3$ позволило достичнуть предела текучести 70-100 МПа при комнатной температуре, когда для чистого алюминия предел текучести составляет 26 МПа. В работах [2, 3] отмечено, что волокна $NiAl_3$, в матрице алюминия обладают высокой стабильностью при повышенных температурах. Теоретические исследования были посвящены диффузионным и механическим свойствам соединения $NiAl_3$, а также изучению влияния фононов на свойства точечных дефектов [4-6].

В настоящей работе, методом молекулярной динамики исследовано формирование атомной структуры в процессах нагрева и отжига интерметаллида $NiAl_3$.

Материалы и методика эксперимента

Объектом исследования является интерметаллид $NiAl_3$ с орторомбической элементарной ячейкой, содержащей 4 атома никеля и 12 атомов алюминия, пространственная группа $Pnma$, структурный тип $D0_{11}$. Постоянные решетки равны: $a = 6,598 \text{ \AA}$, $b = 7,352 \text{ \AA}$, $c = 4,802 \text{ \AA}$ [7]. Начальная конфигурация представляла собой кристалл размером $10 \times 10 \times 10$ элементарных ячеек с периодиче-

скими граничными условиями.

Взаимодействие атомов в системе описывалось с помощью потенциала [8], который был применен в работах [5, 6] для изучения свойств $NiAl_3$. Молекулярно-динамическое моделирование было выполнено с использованием программного пакета LAMMPS [9] с поддержкой ускорения вычислений на GPU [10]. Визуализация результатов осуществлялась с использованием пакета OVITO [11].

Радиус отсечки был равен $7,95 \text{ \AA}$. На начальном этапе проведена минимизация энергии системы методом сопряженных градиентов. Процедуры нагревания, охлаждения и отжига проводились с использованием изобарно-изотермического ансамбля (NPT). После атомам присваивалась начальная скорость, которая соответствовала температуре 10 К. Затем структура уравновешивалась при 10 К в течение 1 нс, временной шаг 0,001 пс. На следующем этапе система нагревалась в течение 3 нс от 10 К до 300 К. Для образования расплава температура была увеличена до 2000 К со скоростью нагрева $2,13 \cdot 10^{11} \text{ К/с}$, затем система достигала равновесного состояния в течение 1 нс. На конечном этапе система охлаждалась 25 нс до температуры 900 К с последующим отжигом в течение 10 нс. Температура отжига выбрана ниже точки пепритехники на равновесной диаграмме состояния Ni-Al.

В качестве метода анализа структуры материала использовалась парциальная функция радиального распределения $g_{i-j}(r)$, которая может быть вычислена по формуле:

$$g_{i-j}(r) = \frac{V}{N_i} \frac{dn_{i-j}(r)}{4\pi r^2 dr}, \quad (1)$$

где V – объем системы, N_i – число частиц вида i , $dn_{i-j}(r)$ – число атомов j внутри сферического слоя толщиной от r до $r + dr$,

вокруг атома i . Определив число атомов j внутри сферического слоя толщиной от r до $r+dr$, вокруг атома i , можно вычислить параметр ближнего порядка Каули:

$$\alpha_{i-j} = 1 - \frac{n_{i-j}}{n_{all} x_j}, \quad (2)$$

где n_{all} – общее количество атомов в координационной сфере, x_j – доля атомов j -го сорта в системе. При случайному распределении атомов α_{i-j} будет равно нулю. Если ближайшими соседями атома i -го сорта, являются атомы j -го сорта, то $\alpha_{i-j} < 0$. Если ближайшими соседями являются атомы одного сорта, то $\alpha_{i-j} > 0$.

Второй способ анализа структуры заключался в построении рентгеновских дифракционных картин с использованием вычислительного алгоритма, который подробно описан в работах [12, 13]. Используя закон Брэгга можно вычислить угол дифракции:

$$\frac{\sin \theta}{\lambda} = \frac{|\mathbf{K}|}{2}, \quad (3)$$

где λ – длина волны монохроматического излучения, $|\mathbf{K}|$ – модуль вектора обратной решетки.

При угле θ , равном углу Брэгга θ_B , в определенных точках обратной решетки выполняется условие Брэгга $\mathbf{K} = \mathbf{K}_B$. В этих точках атомная структура обеспечивает конструктивную интерференцию излучения. Величина векторов обратной решетки связана с межплоскостными расстояниями d выражением [12, 13]:

$$\frac{1}{d} = |\mathbf{K}_B| \quad (4)$$

Для вычисления интенсивности дифракции используется структурный фактор рассеяния [12, 13]:

$$F(\mathbf{K}) = \sum_{j=1}^N f_j \exp(2\pi i \mathbf{K} \cdot \mathbf{r}_j), \quad (5)$$

где f_j – коэффициент атомного рассеяния, который учитывает снижение интенсивности дифракции от отдельного атома из-за комптоновского рассеяния и зависит от типа атома, угла дифракции θ и типа излучения, \mathbf{r}_j – радиус вектор атома в прямом пространстве.

Интенсивность рентгеновской дифракции вычисляется по формуле [12, 13]:

$$I_x(\mathbf{K}) = Lp(\theta) \frac{F(\mathbf{K}) F^*(\mathbf{K})}{N} \quad (6)$$

где $Lp(\theta)$ – фактор поляризации Лоренца, учитывающий относительное распределение точек обратной решетки и изменение интенсивности рассеяния при использовании неполяризованного падающего излучения, $F^*(\mathbf{K})$ – комплексно-сопряженное значение структурного фактора рассеяния, N – количество атомов в системе.

Результаты и их обсуждение

На рисунке 1 приведены функции радиального распределения для атомов интерметаллида NiAl_3 при температурах: 0 K; 10 K; 300 K; 900 K

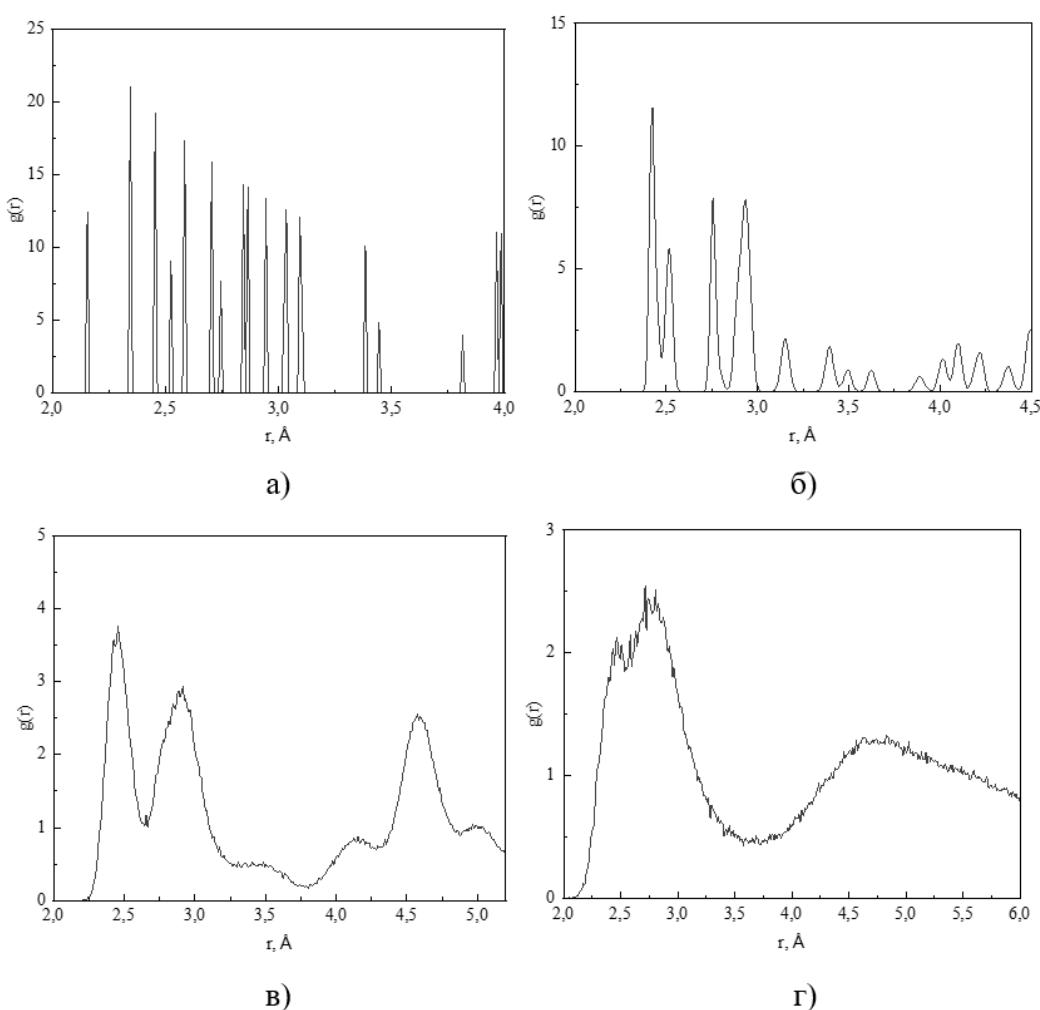


Рис.1. Функции радиального распределения для атомов кристаллита $NiAl_3$: а) температура 0 К; б) температура 10 К; в) температура 300 К; г) температура 900 К (после отжига)

Fig.1. Radial distribution functions of $NiAl_3$ crystallite atoms: a) temperature 0 K; b) temperature 10 K; c) temperature 300 K; d) temperature 900 K (after annealing)

В таблицах 1-3 приведены значения параметра ближнего порядка Каули для нескольких координационных сфер. Значение $\alpha_{Al-Ni} = -3$ указывает на окружение атомов алюминия исключительно атомами никеля. Для координационных сфер, в которых параметр ближнего порядка Каули находится в диапа-

зоне значений $-3 < \alpha_{Al-Ni} < 0$, характерно окружение атомов алюминия атомами никеля, но с наличием соседей из атомов одного сорта. Значения $\alpha_{Al-Ni} > 0$, свидетельствуют о преобладании в координационной сфере атомов одного сорта.

Таблица 1. Параметры ближнего порядка Каули в интерметаллиде $NiAl_3$ для нескольких координационных сфер при температуре 10 К

Table 1. Cowley short-range order parameters in the intermetallic $NiAl_3$ for several coordination spheres at a temperature of 10 K

r , Å	2,43	2,52	2,76	2,94	3,15	3,40	3,50	3,63	3,89	4,02
α_{Al-Ni}	-3,00	-3,00	-0,33	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	0,93	-2,63

Таблица 2. Параметры ближнего порядка Каули в интерметаллиде NiAl_3 для нескольких координационных сфер при температуре 300 К

Table 2. Cowley short-range order parameters in the intermetallic NiAl_3 for several coordination spheres at a temperature of 300 K

$r, \text{\AA}$	2,46	2,91	3,49	4,16	4,58	5,02
$\alpha_{\text{Al-Ni}}$	-2,94	0,57	0,98	0,06	0,37	-0,03

Таблица 3. Параметры ближнего порядка Каули в интерметаллиде NiAl_3 для нескольких координационных сфер при температуре 900 К

Table 3. Cowley short-range order parameters in the intermetallic NiAl_3 for several coordination spheres at a temperature of 900 K

$r, \text{\AA}$	2,47	2,76	2,73
$\alpha_{\text{Al-Ni}}$	-0,67	0,16	0,20

На рисунке 2 приведены снимки рентгеновской дифракции соединения NiAl_3 при различных температурах. Как следует из рисунка 2в, после отжига при температуре 900 К, ди-

фракционные рефлексы являются уширенными, что свидетельствует о начале процесса кристаллизации.

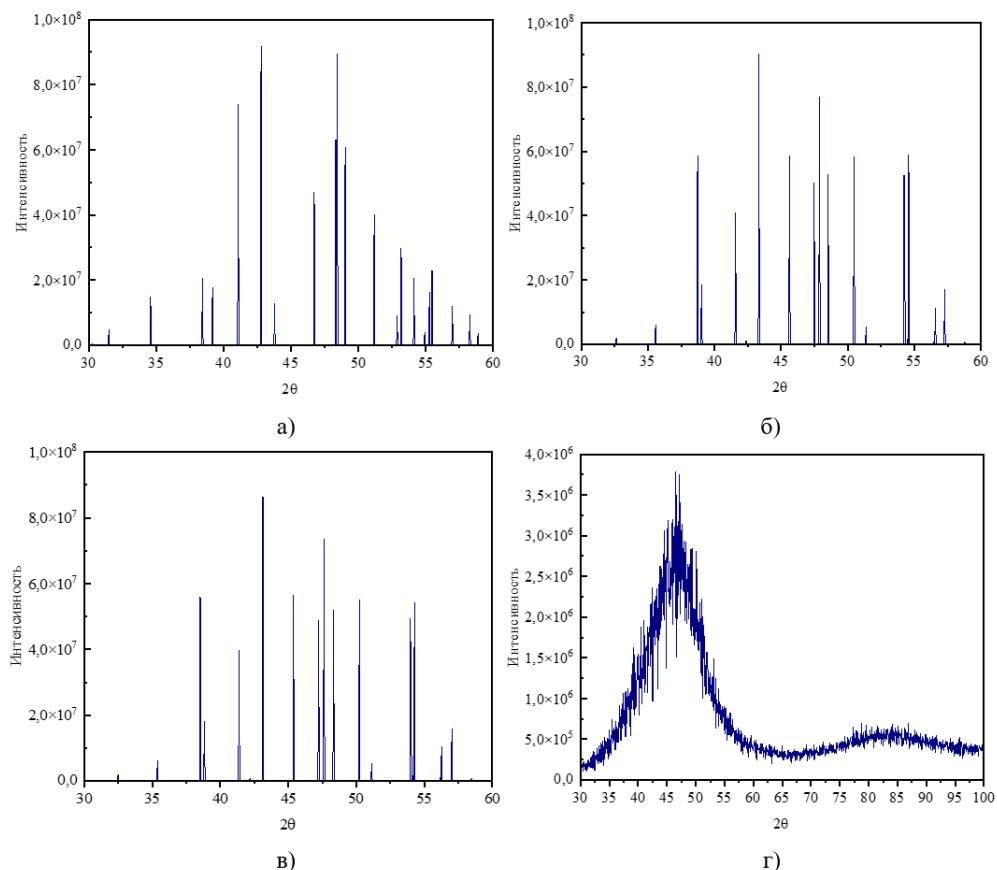


Рис. 2. Снимки рентгеновской дифракции соединения NiAl_3 : а) температура 0 К; б) температура 10 К; в) температура 300 К; г) температура 900 К (после отжига)

Fig. 2. X-ray diffraction patterns of NiAl_3 compound: a) temperature 0 K; b) temperature 10 K; c) temperature 300 K; d) temperature 900 K (after annealing)

В таблице 4 приведены значения межплоскостных расстояний для дифрактограмм на рисунке 2. Рефлексы виртуальных картин рентгеновской дифракции сравнивались с экспериментальными результатами, взятыми из базы данных ICDD [14]. Значения межплоскостных расстояний для модельных дифрактограмм

удовлетворительно согласуются с экспериментальными значениями [14] при температурах: 0 K;

10 K; 300 K. Межплоскостные расстояния d рассчитаны для длины волны 1,790 \AA .

Таблица 4. Значения межплоскостных расстояний и углов 2θ для дифрактограмм на рисунке 2

Table 4. Values of interplanar distances and angles 2θ for diffraction patterns in Figure 2

Температура 0 K		Температура 10 K		Температура 300 K		Температура 900 K		База данных ICDD [14]	
2θ , град.	d , \AA	2θ , град.	d , \AA						
30,23	3,43	32,63	3,19	32,48	3,20	47,23	2,23	30,16	3,44
31,48	3,30	35,58	2,93	35,38	2,95	83,83	1,34	34,60	3,01
34,58	3,01	38,73	2,70	38,53	2,71			38,57	2,71
38,43	2,72	39,09	2,68	38,83	2,69			41,10	2,55
39,18	2,67	41,58	2,52	41,38	2,53			42,67	2,46
41,08	2,55	42,38	2,48	42,18	2,49			43,79	2,40
42,78	2,45	43,33	2,42	43,13	2,43			46,66	2,26
43,78	2,40	45,63	2,31	45,38	2,32			48,48	2,18
46,73	2,26	47,48	2,22	47,23	2,23			48,96	2,16
48,33	2,19	47,88	2,21	47,63	2,22			51,24	2,07
48,43	2,18	48,53	2,18	48,33	2,19			52,88	2,01
49,03	2,16	50,48	2,10	50,23	2,11			53,17	2,00
51,18	2,07	51,38	2,06	54,13	1,97			54,04	1,97
52,88	2,01	54,23	1,96	53,98	1,97			55,26	1,93
53,18	2,00	54,48	1,96	54,18	1,97			56,86	1,88
54,13	1,97	54,58	1,95	54,28	1,96			58,21	1,84
54,93	1,94	56,48	1,89	56,18	1,90				
55,28	1,93	56,58	1,89	56,28	1,90				
55,48	1,92	57,28	1,87	57,03	1,87				
56,98	1,88	58,78	1,82	58,48	1,83				
58,28	1,84								
58,88	1,82								

Заключение

Методом молекулярной динамики изучено структурное упорядочение интерметаллида $NiAl_3$ в процессах нагрева и отжига. Значения параметра ближнего порядка Каули указывают на преимущественное окружение атомов алюминия атомами никеля в первых координационных сферах при температурах: 10 K; 300 K; 900 K. Дифракционные максимумы на виртуальных дифракционных картинах идентифицированы с помощью картотеки PDF-2 (ICDD) [14]. Образование двух уширенных дифракци-

онных рефлексов после отжига при температуре 900 K, может свидетельствовать о начале процесса кристаллизации.

Список литературы

1. Czerwinski F. Thermal Stability of Aluminum-Nickel Binary Alloys Containing the $Al-Al_3Ni$ Eutectic // Metall Mater Trans A. 2021. V. 52. P. 4342-4356.
2. Suwanpreecha C., Pandee P., Patakham U., Limmaneevichitr C. New generation of eutec-

- tic Al-Ni casting alloys for elevated temperature services // Materials Science and Engineering. A, Structural Materials: Properties, Microstructure and Processing. 2018. V. 709. P. 46-54.
3. Czerwinski F. Thermal Stability of Aluminum Alloys // Materials. 2020. V. 13, N. 15. P. 3441
4. Xiao C., Yang B., Lai Z., Chen Z., Yang H., Wang H., Zhou Y., Zeng X. First-Principles-Based Structural and Mechanical Properties of Al_3Ni Under High Pressure // Crystals. 2025. V. 15, N. 1. P. 3
5. Tingaud D., Françoise Nardou, Besson R. Diffusion in complex ordered alloys: atomic scale investigation of NiAl_3 // Physical Review B: Condensed Matter and Materials Physics (1998-2015). 2010. V. 81. P. 174108-1-174108-8
6. Tingaud D., Besson R. Point defect phonons in intermetallics: NiAl_3 by atomic-scale simulation // Physica Status Solidi (C) Current Topics in Solid State Physics. 2009. V. 6, N. 9. P. 2008-2011
7. Hicks D., Mehl MJ., Gossett E., Toher C., Levy O., Hanson RM., Hart G., Curtarolo S. The AFLOW Library of Crystallographic Prototypes: Part 2 // Computational Materials Science. 2018. V. 161. P. S1-S1011
8. Mishin Y., Mehl M. J., Papaconstantopoulos D. A. Embedded-atom potential for B2- NiAl // Physical Review B. 2002. V. 65, N. 22. P. 224114
9. Plimpton S. Fast parallel algorithms for short-range molecular dynamics // J Comp Phys. 1995. V. 117. P. 1-19.
10. Brown W. M., Wang P., Plimpton S. J., Tharrington A. N. Implementing Molecular Dynamics on Hybrid High Performance Computers – Short Range Forces // Computer Physics Communications. 2011. V. 182. N. 4. P. 898-911
11. Stukowski A. Visualization and analysis of atomistic simulation data with OVITO – the Open Visualization Tool // Modeling and Simulation Materials Science and Engineering. 2010. V. 18, N 1. P. 015012.
12. Coleman S. P., Sichani M. M., Spearot D. E. A Computational Algorithm to Produce Virtual X-ray and Electron Diffraction Patterns from Atomistic Simulations // JOM: the journal of the Minerals, Metals & Materials Society. 2014. V. 66. P. 408-416.
13. Coleman S. P., Laurent C., Spearot D. E. Virtual diffraction analysis of Ni [0 1 0] symmetric tilt grain boundaries // Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering. 2013. V. 21, N. 5. P. 055020

Информация об авторах

М. Д. Старостенков – доктор физико-математических наук, главный научный сотрудник, профессор Алтайского государственного технического университета им. И.И. Ползунова.

Е. В. Лакман – аспирант Алтайского государственного технического университета им. И.И. Ползунова.

References

1. Czerwinski, F. (2021). Thermal Stability of Aluminum-Nickel Binary Alloys Containing the $\text{Al}-\text{Al}_3\text{Ni}$ Eutectic. Metall Mater Trans A, 52, 4342-4356.
2. Suwanpreecha, C., Pandee P., Patakhamp, U., Limmaneevichitr, C. (2018). New generation of eutectic Al-Ni casting alloys for elevated temperature services. Materials Science and Engineering. A, Structural Materials: Properties, Microstructure and Processing, 709, 46-54.
3. Czerwinski, F. (2020). Thermal Stability of Aluminum Alloys. Materials, 13(15), 3441.
4. Xiao, C., Yang, B., Lai, Z., Chen, Z., Yang, H., Wang, H., Zhou, Y., Zeng, X. (2025). First-Principles-Based Structural and Mechanical Properties of Al_3Ni Under High Pressure. Crystals, 15(1), 3.
5. Tingaud, D., Françoise, Nardou, Besson, R. (2010). Diffusion in complex ordered alloys: atomic scale investigation of NiAl_3 . Physical Review B: Condensed Matter and Materials Physics (1998-2015), 81, 174108-1-174108-8.
6. Tingaud, D., Besson, R. (2009). Point defect phonons in intermetallics: NiAl_3 by atomic-scale simulation. Physica Status Solidi (C) Current Topics in Solid State Physics, 6(9), 2008-2011.
7. Hicks, D., Mehl, MJ., Gossett, E., Toher, C., Levy, O., Hanson, RM., Hart, G., Curtarolo,

- S. (2018). The AFLOW Library of Crystallographic Prototypes: Part 2. Computational Materials Science, 161, S1-S1011.
8. Mishin, Y., Mehl, M. J., Papaconstantopoulos, D. A. (2002). Embedded-atom potential for B2-NiAl. Physical Review B, 65(22), 224114
9. Plimpton, S. (1995) Fast parallel algorithms for short-range molecular dynamics. J Comp Phys, 117, 1-19.
10. Brown, W. M., Wang, P., Plimpton, S. J., Tharrington, A. N. (2011). Implementing Molecular Dynamics on Hybrid High Performance Computers – Short Range Forces. Computer Physics Communications, 182(4), 898-911.
11. Stukowski, A. (2010). Visualization and analysis of atomistic simulation data with OVITO – the Open Visualization Tool. Modeling and Simulation Materials Science and Engineering, 18(1), 015012.
12. Coleman, S. P., Sichani, M. M., Spearot, D. E. (2014). A Computational Algorithm to Produce Virtual X-ray and Electron Diffraction Patterns from Atomistic Simulations. JOM: the journal of the Minerals, Metals & Materials Society, 66, 408-416.
13. Coleman, S. P., Laurent, C., Spearot, D. E. (2013). Virtual diffraction analysis of Ni [010] symmetric tilt grain boundaries. Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering, 21(5), 055020.

Information about the authors

M. D. Starostenkov – Doctor of Physical and Mathematical Sciences, Chief Researcher, Professor, I.I. Polzunov Altai State Technical University.

E. V. Lakman – Postgraduate Student, I.I. Polzunov Altai State Technical University.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.
The authors declare that there is no conflict of interest.

Статья поступила в редакцию 21.10.2025; одобрена после рецензирования 24.11.2025; принятая к публикации 01.12.2025.

The article was received by the editorial board on 21 Oct. 2025; approved after reviewing 24 Nov. 2025; accepted for publication 01 Dec. 2025.

**КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ЭЛЕКТРОННОЙ СТРУКТУРЫ И
РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ МОДИФИЦИРОВАННЫХ ФУЛЛЕРЕНОВ
 $C_{60}X_n$ (n = 2, 4, 6) С ПРИМЕНЕНИЕМ КОНЦЕПТУАЛЬНОЙ ТЕОРИИ ФУНКЦИОНАЛА
ПЛОТНОСТИ**

**Андрей Валерьевич Рябых^{1†}, Ольга Андреевна Маслова², Сергей Александрович Безносюк³,
Артем Сергеевич Полянцев⁴, Дмитрий Станиславович Сподарев⁵,
Светлана Вадимовна Сподарева⁶**

1,2,3,4,5,6 Алтайский государственный университет, пр. Ленина, 61, 656049, Барнаул, Россия

¹ryabykh@chem.asu.ru[†], <https://orcid.org/0000-0003-3699-3932>

²maslova@chem.asu.ru, <https://orcid.org/0000-0003-3862-3687>

³bsa1953@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-4945-7197>

⁴polyntsev.chem@mail.ru, <https://orcid.org/0009-0000-7617-1584>

⁵031204dmitriy@gmail.com, <https://orcid.org/0009-0006-0474-5634>

⁶svetlanaspodareva@gmail.com, <https://orcid.org/0009-0006-0474-5634>

Аннотация. Проведено комплексное компьютерное моделирование серий производных фуллерена C_{60} , модифицированных двумя, четырьмя и шестью идентичными функциональными группами X различной природы (X = $-CH_3$, $-C_2H_5$, $-C_3H_7$, $-F$, $-Cl$, $-Br$, $-OH$, $-OCH_3$, $-OC_2H_5$, $-SH$, $-SCH_3$, $-SC_2H_5$, $-NH_2$, $-NO_2$, $-COOH$, $-COCl$, $-CONH_2$, $-CN$). Целью работы являлось установление зависимостей между строением молекул и их ключевыми электронными и реакционными дескрипторами. Расчеты выполнены с помощью программных пакетов ORCA 6.1 и Multiwfn 3.8 в рамках теории функционала плотности (DFT) с использованием гибридного функционала PBE0-D4 и базисных наборов def2-SVP (оптимизация структур) и def2-TZVPD (расчет электронных и реакционных дескрипторов). В рамках концептуальной DFT проанализированы химический потенциал μ , жесткость η , электрофильтность ω , нуклеофильтность N , энергии ионизации I и сродства к электрону A . Впервые для данных систем предложены относительные шкалы электронного химического потенциала $\langle\delta\mu\rangle$ и жесткости $\langle\eta\rangle$, позволяющие классифицировать группы по силе и направленности их влияния на донорно-акцепторные свойства фуллереновых структур. Обнаружено кумулятивное усиление влияния заместителей при переходе от ди- к тетра-производным и отклонение от линейности для гекса-замещенных структур, обусловленное стерическими эффектами. Установлено, что объемные группы с гетероатомами (S, O, N) могут становиться новыми реакционными центрами. Результаты работы позволяют прогнозировать редокс-активность и связанные с ней свойства модифицированных фуллеренов и являются основой для целенаправленного дизайна структур с заданными свойствами.

Ключевые слова: фуллерен C_{60} , функциональные группы, концептуальная теория функционала плотности, реакционные дескрипторы, граничные молекулярные орбитали, донорно-акцепторные свойства.

Благодарности: Исследование выполнено в рамках реализации Программы развития университета на 2021-2030 годы в рамках реализации программы стратегического академического лидерства «Приоритет 2030», проект «Модифицированные фуллерены в медицине и нанотехнологиях: квантово-химическое моделирование структурных, электронных и антиоксидантных свойств».

Для цитирования: Рябых А.В., Маслова О.А., Безносюк С.А., Полянцев А.С., Сподарев Д.С., Сподарева С.В. Компьютерное моделирование электронной структуры и реакционной способности модифицированных фуллеренов $C_{60}X_n$ (n = 2, 4, 6) с применением концептуальной теории функционала плотности // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. 2025. Т. 22, № 4. С. 412-421. doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2025.04.004.

Original article

COMPUTER SIMULATION OF THE ELECTRONIC STRUCTURE AND REACTIVITY OF MODIFIED $C_{60}X_n$ FULLERENES ($n = 2, 4, 6$) USING THE CONCEPTUAL DENSITY FUNCTIONAL THEORY

Andrey V. Ryabykh^{1†}, Olga A. Maslova², Sergey A. Beznosyuk³, Artem S. Polyntsev⁴,
Dmitriy S. Spodarev⁵, Svetlana V. Spodareva⁶

^{1,2,3,4,5,6}Altai State University, Lenina av., 61, 656049, Barnaul, Russia

¹ryabykh@chem.asu.ru[†], <https://orcid.org/0000-0003-3699-3932>

²maslova@chem.asu.ru, <https://orcid.org/0000-0003-3862-3687>

³bsa1953@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-4945-7197>

⁴polyntsev.chem@mail.ru, <https://orcid.org/0009-0000-7617-1584>

⁵031204dmitriy@gmail.com, <https://orcid.org/0009-0006-0474-5634>

⁶svetlanaspodareva@gmail.com, <https://orcid.org/0009-0006-0474-5634>

Abstract. A comprehensive computer simulation of a series of C_{60} fullerene derivatives modified with two, four and six identical functional groups X of different nature ($X = -CH_3, -C_2H_5, -C_3H_7, -F, -Cl, -Br, -OH, -OCH_3, -OC_2H_5, -SH, -SCH_3, -SC_2H_5, -NH_2, -NO_2, -COOH, -COCl, -CONH_2, -CN$) was performed. The aim of the work was to establish the dependencies between the structure of molecules and their key electronic and reaction descriptors. The calculations were performed using the ORCA 6.1 and Multiwfn 3.8 software packages within the framework of the density functional theory (DFT) using the PBE0-D4 hybrid functional and the def2-SVP (structure optimization) and def2-TZVPD (electron and reaction descriptor calculation) basis sets. Within the framework of the conceptual DFT, the chemical potential μ , hardness η , electrophilicity ω , nucleophilicity N , ionization energies I and electron affinities A were analyzed. For the first time, relative scales of electronic chemical potential $\langle\delta\mu\rangle$ and hardness $\langle\eta\rangle$ were proposed for these systems, allowing to classify the groups by the strength and direction of their influence on the donor-acceptor properties of fullerene structures. A cumulative increase in the influence of substituents upon transition from di- to tetra-derivatives and a deviation from linearity for hexa-substituted structures caused by steric effects were found. It was established that bulky groups with heteroatoms (S, O, N) can become new reaction centers. The results of the work allow one to predict the redox activity and related properties of modified fullerenes and are the basis for targeted design of structures with specified properties.

Keywords: fullerene C_{60} , functional groups, conceptual density functional theory, reaction descriptors, frontier molecular orbitals, donor-acceptor properties.

Acknowledgements: The research was carried out as part of the University's Development Program for 2021-2030 as part of the strategic academic leadership program "Priority 2030", the project "Modified fullerenes in medicine and nanotechnology: quantum chemical modeling of structural, electronic and antioxidant properties".

For citation: Ryabykh A.V., Maslova O.A., Beznosyuk S.A., Polyntsev A.S., Spodarev D.S. & Spodareva S.V. (2025). Computer simulation of the electronic structure and reactivity of modified $C_{60}X_n$ fullerenes ($n = 2, 4, 6$) using the conceptual density functional theory. *Fundamental'nye problemy sovremennoego materialovedeniya (Basic Problems of Material Science (BPMS))*, 22(4), 412-421. (In Russ.). doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2025.04.004.

Введение

Фуллерены – особый класс углеродных структур. Наиболее известный представитель, C_{60} , имеет форму усеченного икосаэдра с пяти- и шестичленными циклами. Уникальные физико-химические свойства и структурное разнообразие сделали фуллерены объектом интенсивных исследований [1, 2]. Особую роль в изучении фуллереновых структур играет квантово-химическое моделирование, позволяющее с высокой точностью описывать электронные

свойства и предсказывать устойчивость и реакционное поведение фуллеренов. Теоретические исследования с использованием методов теории функционала плотности (DFT) стали стандартным инструментом в данной области [3–5]. Уже первые работы показали устойчивость гидрированных и фторированных форм C_{60} и выявили закономерности изомерии при присоединении заместителей [6, 7]. Дальнейшие исследования систематизировали данные о структуре и реакционной способности галогенпроизводных фуллеренов [8, 9].

Модифицированные фуллерены представляют значительный интерес для современных материаловедения, нанотехнологий и биомедицины благодаря их уникальным электронным свойствам и широкому потенциалу применения — от электроники до систем адресной доставки лекарств. Однако целенаправленный дизайн таких материалов требует глубокого понимания взаимосвязи между природой заместителей и реакционной способностью модифицированного фуллереновых структур. Применение методов квантовой химии и концептуальной теории функционала плотности (Conceptual Density Functional Theory - CDFT) позволяет не только предсказать ключевые дескрипторы электронной структуры и реакционной способности, но и установить количественные критерии для селективного синтеза соединений с заданными свойствами [10].

Целью данного исследования является комплексный анализ средствами CDFT серий производных фуллера C₆₀, модифицированных двумя, четырьмя и шестью идентичными заместителями различной электронной природы (X), как электронодонорных, так и электроноакцепторных (X = -CH₃, -C₂H₅, -C₃H₇, -F, -Cl, -Br, -OH, -OCH₃, -OC₂H₅, -SH, -SCH₃, -SC₂H₅, -NH₂, -NO₂, -COOH, -COCl, -CONH₂, -CN), для установления количественных взаимосвязей между строением молекул и их ключевыми электронными и реакционными дескрипторами.

Методика исследования

Компьютерное моделирование проводили в программном пакете ORCA 6.1 [11] с применением в качестве метода расчета гибридный функционал плотности PBE0 [12]. В работе использовали два базисных набора функций: def2-SVP для оптимизации структуры молекул C₆₀X_n (параметры сходимости критериев TightSCF и TightOPT) и def2-TZVPD с добавлением диффузных функций (критически важных для моделирования анионов C₆₀X_n⁻) при оценке одноточечной энергии и дескрипторов CDFT оптимизированных структур [13, 14]. Для учета дисперсионных взаимодействий в дополнение к функционалу PBE0 использовали дисперсионную поправку D4 [15].

Среди всего разнообразия изомеров C₆₀X_n выбрали по одному устойчивому изомеру каждой серии [7]. Модель фуллеренового каркаса C₆₀ с использованной нумерацией атомов при-

ведена на рисунке 1. Функциональные группы присоединяли к следующим атомам С: C₆₀X₂ (2, 15); C₆₀X₄ (6, 9, 12, 15); C₆₀X₆ (4, 6, 9, 12, 15, 58).

Для описания электронной структуры и реакционной способности полученных структур C₆₀X_n применяли дескрипторы, описанные в рамках CDFT [10], которые рассчитывали через величины одноточечных энергий при T = 0 К (Final Single Point Energy – FSP):

1. **Энергетический зазор** ΔE – разница между энергиями низшей свободной молекулярной орбитали (HCMO) и высшей занятой молекулярной орбитали (ВЗМО)

$$\Delta E = E_{(HCMO)} - E_{(VZMO)} \quad (1)$$

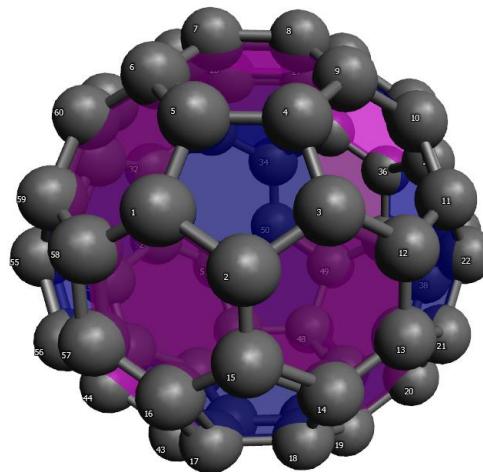


Рисунок 1. Нумерация атомов углерода в структуре фуллера C₆₀

Figure 1. Numbering of carbon atoms in the fullerene structure C₆₀

1. **Первая энергия ионизации** I – энергия, необходимая для отрыва одного электрона от структуры с сохранением геометрии:

$$I_1 = FSP(C_{60}X_n^+) - FSP(C_{60}X_n) \quad (2)$$

Этот дескриптор является мерой легкости отдачи электрона.

2. **Первая энергия сродства к электрону** A – энергия, которая выделяется или поглощается при присоединении электрона к структуре с сохранением геометрии:

$$A_1 = FSP(C_{60}X_n^-) - FSP(C_{60}X_n) \quad (3)$$

Этот дескриптор является мерой легкости принятия электрона. В данном исследовании значение A > 0 соответствует экзотермичному процессу.

3. **Химический электронный потенциал μ** – изменение энергии атомно-молекулярной системы (E) при присоединении электрона (N) при постоянстве геометрии структуры (сохранение ядерного потенциала $V_{\text{я}} = \text{const}$):

$$\mu = \left(\frac{\partial E}{\partial N} \right)_{V_{\text{я}}=\text{const}} \approx -\frac{I + A}{2} \quad (4)$$

Дескриптор показывает способность структуры участвовать в донорно-акцепторных взаимодействиях и способность смещать на себя электронную плотность от другой структуры. При образовании системы из взаимодействующих структур электронная плотность будет преимущественно перетекать к той структуре, у которой более отрицательная величина μ .

4. **Абсолютная химическая жесткость η** – скорость изменения химического электронного потенциала μ при добавлении/удалении электрона при постоянстве геометрии структуры:

$$\eta = \frac{1}{2} \cdot \left(\frac{\partial \mu}{\partial N} \right)_{V_{\text{я}}=\text{const}} = \frac{1}{2} \cdot \left(\frac{\partial^2 E}{\partial N^2} \right)_{V_{\text{я}}=\text{const}} \approx \frac{I - A}{2} \quad (5)$$

Этот показатель характеризует стабильность структуры по отношению к изменению количества электронов, то есть устойчивость к окислению/восстановлению. Чем больше η , тем больше будет устойчивость структуры к перераспределению заряда.

5. **Электрофильтность ω** – показатель, отражающий меру способности взаимодействия структуры с нуклеофилом:

$$\omega = \frac{1}{2} \cdot \frac{\mu^2}{\eta} \quad (6)$$

6. **Нуклеофильность N** – показатель, отражающий меру способности взаимодействия структуры с электрофилом. Этот дескриптор оценивали как разность между энергией ВЗМО моделируемой структуры и энергией ВЗМО тетрацианоэтилена (TCE) $C_2(CN)_4$, которая была получена на том же уровне теории (PBE0-D4 / def2-TZVPD):

$$\Delta E = E_{(\text{ВЗМО})} - E_{(\text{ВЗМО})}^{TCE} \quad (7)$$

В рамках моделирования энергия ВЗМО ТСЕ составила -9,66 эВ.

7. **Статическая поляризуемость α** – мера отклика электрического поля структуры на внешнее электрическое поле. Чем больше α , тем легче деформируется электронная оболочка моделируемой структуры, и тем легче будет происходить возможный перенос электрона. В CDFT высокая поляризуемость может указы-

вать на сильные нелинейные оптические свойства или склонность к образованию ван-дерваальсовых комплексов.

Атомные вклады групп X в ВЗМО и НСМО всей молекулярной структуры оценивали с помощью программного пакета Multiwfn 3.8 [16, 17] путем анализа атTRACTоров и бассейнов электронной плотности (Basin analysis) с последующим интегрированием орбитальной плотности по бассейнам.

Результаты и их обсуждение

3.1. Влияние природы и количества групп на электронную структуру и реакционные дескрипторы

Рассмотрим расчетные дескрипторы электронной структуры и реакционной способности по CDFT для серий моделируемых структур (таблица). Строки в таблице для каждой серии $C_{60}X_n$ расположены в порядке увеличения химического электронного потенциала μ . Также в первой строке приведены значения для фуллера C_{60} без функциональных групп.

Абсолютно для всех модификаций серий $C_{60}X_n$ характерно выделение энергии при присоединении электрона, о чем свидетельствует знак сродства к электрону A .

Данные таблицы показывают, что введение двух любых одинаковых функциональных групп X в моделируемые положения приводят к уменьшению энергетического зазора между граничными молекулярными орбиталями (2,69–2,79 эВ), тогда как у немодифицированного фуллера C_{60} он составляет 2,95 эВ. Электроноакцепторные группы (CN , NO_2 , $SOCl$) увеличивают энергию ионизации I , сродство к электрону A и электрофильтность ω , снижая при этом химический электронный потенциал μ и нуклеофильность N , что свидетельствует об усилении окислительных свойств моделируемых структур. В то же время электронодонорные группы (алкильные CH_3 , C_2H_5 , C_3H_7 , а также сероорганические SCH_3 и SC_2H_5) снижают I и A , повышая μ и N , придавая структурам восстановительные свойства. Кроме того, наблюдается рост поляризуемости (α) для объемных и легко деформируемых групп (например, SCH_3 , SC_2H_5 , Br), что отражает увеличение способности всей электронной структуры к деформации под внешним воздействием.

Таблица. Расчетные параметры электронной структуры и реакционной способности CDFT для структур $C_{60}X_n$

Table. Calculated parameters of electronic structure and CDFT reactivity for $C_{60}X_n$ structures

$C_{60}X_2$								
Группа	Зазор, эВ	I , эВ	A , эВ	μ , эВ	η , эВ	ω , эВ	N , эВ	α , \AA^3
Фуллерен	2,95	7,72	2,65	-5,19	2,54	5,30	3,07	80,43
CN	2,77	7,87	3,03	-5,45	2,42	6,13	2,90	86,42
NO ₂	2,79	7,84	2,98	-5,41	2,43	6,03	2,92	86,55
COCl	2,76	7,68	2,87	-5,28	2,41	5,79	3,07	90,48
F	2,78	7,69	2,80	-5,24	2,44	5,62	3,10	81,33
Cl	2,76	7,62	2,78	-5,20	2,42	5,59	3,15	86,55
Br	2,75	7,57	2,77	-5,17	2,40	5,56	3,18	89,72
OH	2,75	7,52	2,67	-5,09	2,42	5,35	3,27	82,83
SH	2,73	7,46	2,68	-5,07	2,39	5,39	3,29	89,10
COOH	2,74	7,47	2,66	-5,07	2,40	5,34	3,29	87,33
CONH ₂	2,71	7,44	2,68	-5,06	2,38	5,37	3,32	88,98
OCH ₃	2,75	7,44	2,62	-5,03	2,41	5,25	3,33	87,13
OC ₂ H ₅	2,75	7,40	2,60	-5,00	2,40	5,21	3,35	91,50
SCH ₃	2,71	7,34	2,62	-4,98	2,36	5,25	3,39	93,41
NH ₂	2,74	7,39	2,56	-4,97	2,41	5,13	3,39	84,52
SC ₂ H ₅	2,69	7,29	2,62	-4,95	2,34	5,25	3,42	97,77
CH ₃	2,72	7,31	2,52	-4,92	2,40	5,04	3,46	85,46
C ₂ H ₅	2,71	7,27	2,51	-4,89	2,38	5,01	3,49	89,44
C ₃ H ₇	2,70	7,23	2,50	-4,87	2,37	5,00	3,51	93,86
$C_{60}X_4$								
CN	2,70	8,29	3,60	-5,95	2,34	7,55	2,42	92,31
NO ₂	2,57	8,19	3,62	-5,90	2,28	7,64	2,53	92,90
COCl	2,77	7,78	3,04	-5,41	2,37	6,17	2,93	99,12
F	2,84	7,79	2,85	-5,32	2,47	5,73	2,99	81,84
Cl	2,80	7,67	2,86	-5,27	2,41	5,77	3,06	92,05
Br	2,77	7,60	2,86	-5,23	2,37	5,77	3,10	98,13
COOH	2,76	7,52	2,77	-5,15	2,37	5,58	3,19	93,90
CONH ₂	2,67	7,46	2,84	-5,15	2,31	5,73	3,24	97,71
OH	2,73	7,48	2,75	-5,12	2,37	5,54	3,28	85,34
OC ₂ H ₅	2,70	7,48	2,74	-5,11	2,37	5,5	3,35	101,43
OCH ₃	2,68	7,41	2,78	-5,09	2,31	5,61	3,30	93,22
SH	2,77	7,41	2,67	-5,04	2,37	5,35	3,30	96,67
SCH ₃	2,70	7,32	2,74	-5,03	2,29	5,51	3,33	106,11
SC ₂ H ₅	2,68	7,24	2,71	-4,98	2,26	5,47	3,40	115,17
C ₂ H ₅	2,77	7,26	2,41	-4,84	2,43	4,82	3,57	98,03
CH ₃	2,78	7,22	2,43	-4,82	2,39	4,86	3,52	90,37
NH ₂	2,78	7,21	2,39	-4,80	2,41	4,77	3,54	87,92
C ₃ H ₇	2,77	7,09	2,41	-4,75	2,34	4,82	3,59	106,38
$C_{60}X_6$								
CN	3,25	8,50	3,27	-5,89	2,62	6,62	2,22	95,86
NO ₂	3,16	8,39	3,26	-5,83	2,57	6,61	2,32	96,72
COCl	3,21	7,98	2,84	-5,41	2,57	5,69	2,71	107,29
F	3,12	7,99	2,78	-5,39	2,61	5,57	2,78	81,77
Cl	3,14	7,87	2,72	-5,30	2,58	5,45	2,85	96,42
Br	3,07	7,79	2,81	-5,30	2,49	5,64	2,89	105,01
SH	3,17	7,49	2,39	-4,94	2,55	4,78	3,20	103,02
OH	3,14	7,51	2,32	-4,92	2,59	4,66	3,24	86,09
COOH	3,19	7,48	2,30	-4,89	2,59	4,62	3,24	98,42
CONH ₂	3,12	7,41	2,34	-4,87	2,53	4,69	3,29	102,69
OCH ₃	3,14	7,33	2,23	-4,78	2,55	4,47	3,37	98,22
SCH ₃	3,16	7,25	2,23	-4,74	2,51	4,47	3,39	114,92
OC ₂ H ₅	3,12	7,22	2,18	-4,70	2,52	4,39	3,45	110,81
SC ₂ H ₅	3,09	7,12	2,19	-4,65	2,47	4,39	3,51	128,26
NH ₂	3,12	7,19	2,06	-4,63	2,57	4,17	3,55	90,52
CH ₃	3,19	7,11	1,92	-4,51	2,60	3,92	3,63	93,16
C ₂ H ₅	3,18	7,01	1,88	-4,45	2,57	3,85	3,70	104,32
C ₃ H ₇	3,18	6,96	1,88	-4,42	2,54	3,85	3,72	116,53

При переходе от ди-замещенных $C_{60}X_2$ к тетра-замещенным $C_{60}X_4$ производным фуллера на наблюдается кумулятивный эффект: электроноакцепторные группы CN и NO₂ значительно усиливают окислительные свойства, демонстрируя высокие значения электрофильности 7,55 эВ и 7,64 эВ соответственно и энергии ионизации выше 8 эВ. Структуры $C_{60}(CN)_4$ и $C_{60}(NO_2)_4$ можно охарактеризовать как сильные акцепторные. Электронодонорные группы (алкильные CH₃, C₂H₅, C₃H₇, аминогруппа NH₂) формируют ярко выраженные донорные системы, что показано снижением I и возрастанием μ и N. В большинстве случаев поляризуемость закономерно возрастает, так как увеличивается число групп. При этом наиболее сильно возрастает поляризуемость структур с большими функциональными группами (C₃H₇, OC₂H₅, SCH₃, SC₂H₅).

Для гекса-замещенных модификаций зависимость уже нелинейная: зазор между граничными МО не уменьшается, а возрастает (до 3,07-3,25 эВ). Модификации $C_{60}(CN)_6$, $C_{60}(NO_2)_6$, $C_{60}(COCl)_6$ и $C_{60}F_6$ сохраняют свойства сильных окислителей, но в целом их характеристики как акцепторов электронов (например, A, ω) несколько меньше, чем для тетра-замещенных производных $C_{60}(CN)_4$, $C_{60}(NO_2)_4$, $C_{60}(COCl)_4$ и $C_{60}F_4$.

Это можно объяснить стерическим взаимодействием близко расположенных функциональных групп, которое возрастает с увеличением количества заместителей.

Алкильные производные $C_{60}(CH_3)_6$, $C_{60}(C_2H_5)_6$ и $C_{60}(C_3H_7)_6$ показывают минимальные значения I и A, максимальные величины μ и N, что делает их наиболее эффективными восстановителями среди исследованных структур. Поляризуемость $C_{60}X_6$ структур выше, чем $C_{60}X_2$ и $C_{60}X_4$. Производное $C_{60}(SC_2H_5)_6$ имеет очень высокую статическую поляризуемость 128,26 Å³, так как содержит объемные тиоэтильные группировки с атомами серы, которые легко поляризуются.

Таким образом, для гекса-замещенных производных наблюдается осложнение выявленных тенденций, связанное со стерическими и электростатическими взаимодействиями между функциональными группами. Несмотря на это, общая направленность изменения свойств сохраняется.

Для количественной оценки влияния каждой функциональной группы X на электронную структуру фуллеренового остова C_{60} в рамках данного исследования ввели относительные шкалы, позволяющие сопоставить их донорно-акцепторные свойства и влияние на жесткость электронной структуры исследуемых молекул. В качестве эталонных значений выбрали параметры немодифицированного фуллера: $\mu_0 = -5,19$ эВ и $\eta_0 = 2,54$ эВ. Для каждого функционального производного $C_{60}X_n$ ($n = 2, 4, 6$) определили относительные изменения электронного химического потенциала и жесткости, деленные на количество групп n:

$$\delta\mu_i = \frac{\mu_0 - \mu_i}{n\mu_0} \cdot 100\% \quad \delta\eta_i = \frac{\eta_0 - \eta_i}{n\eta_0} \cdot 100\% \quad \text{и}$$

Далее для каждой группы X вычислили средние значения $\langle\delta\mu\rangle$ и $\langle\delta\eta\rangle$ по всем трем сериям $C_{60}X_n$. Совместно шкалы приведены на рисунке 2. Интерпретация относительных шкал в рамках изучаемых фуллереновых систем следующая:

1. Отрицательные значения $\langle\delta\mu\rangle$ соответствуют акцепторному (окислительному) действию – смещению электронного химического потенциала в сторону более низких энергий; положительные значения $\langle\delta\mu\rangle$ соответствуют донорному (восстановительному) действию функциональной группы X.

2. Увеличение $\langle\delta\eta\rangle$ соответствует снижению жесткости электронной структуры и устойчивости системы к изменению количества электронов, облегчая деформируемость электронного облака структуры, способствуя переносу заряда.

Значения μ и η демонстрируют ожидаемые тенденции: для донорных заместителей химический потенциал смещается к менее отрицательным значениям, что отражает повышенную склонность к окислению структур с этими заместителями; акцепторные группы, напротив, делают μ более отрицательным. Шкала химического потенциала $\langle\delta\mu\rangle$ формирует универсальный ряд заместителей, что дает возможность классификации донорно-акцепторных свойств этих функциональных групп.

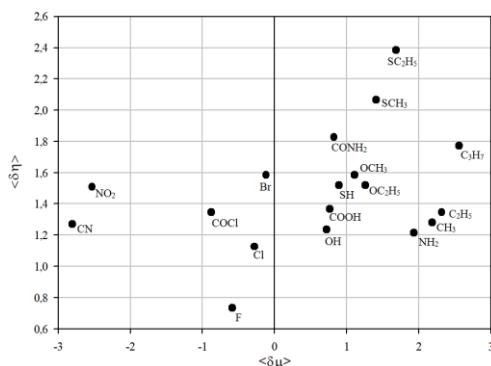


Рисунок 2. Классификация функциональных групп по шкалам $\langle\delta\mu\rangle$ и $\langle\delta\eta\rangle$

Figure 2. Classification of functional groups on the scales of $\langle\delta\mu\rangle$ and $\langle\delta\eta\rangle$

Шкала жесткости $\langle\delta\eta\rangle$ не образует единого линейного ряда, так как η является величиной второго порядка – второй производной энергии системы по числу электронов. Ее значения зависят не только от природы заместителя, но и от асимметричного влияния на граничные MO, а также от степени замещения и стерических факторов. При этом шкала η выполняет важную вспомогательную функцию, позволяя различать, какие заместители «смягчают» электронную структуру (понижают η , повышая восприимчивость к переносу заряда), а какие делают «жестче» (повышают η , увеличивая устойчивость к возмущениям). В среднем введение любой функциональной группы X снижает жесткость структуры по сравнению с устойчивой системой чистого фуллерена C_{60} . Это справедливо для малого количества заместителей ($n = 2, 4$). Для шести групп зависимость неоднозначна. Но можно отметить, что группы, для которых значения $\langle\delta\eta\rangle$ наименьшие, слегка повышают общую жесткость η , а группы, для которых значения $\langle\delta\eta\rangle$ высокие, имеют тенденцию к сохранению или снижению η .

Таким образом, шкала μ задает универсальное направление донорно-акцепторных эффектов, тогда как шкала η отражает степень электронной гибкости или стабильности производных.

Выявленные закономерности и наблюдаемые эффекты в изменении глобальных реакционных дескрипторов находят свое прямое отражение в свойствах граничных молекулярных орбиталях, анализ которых представлен в следующем разделе.

3.2. Граничные молекулярные орбитали

Энергии ВЗМО и НСМО для всех серий представлены на рисунке 3. Можно выделить следующие тенденции:

1. Введение групп, для которых $\langle\delta\mu\rangle$ отрицательно ($CN, NO_2, COCl, F, Cl, Br$), в среднем уменьшает энергию ВЗМО. С увеличением числа групп эффект значительно усиливается.
2. Введение групп, для которых $\langle\delta\mu\rangle$ положительно, в среднем увеличивает энергию ВЗМО. Эффект мало зависит от количества групп.

3. Электроноакцепторные группы оказывают на энергию ВЗМО более сильное влияние, чем электронодонорные группы.

4. Введение групп, для которых $\langle\delta\mu\rangle$ отрицательно, в среднем уменьшает энергию НСМО. С увеличением числа групп эффект незначительно усиливается.

5. Введение групп, для которых $\langle\delta\mu\rangle$ положительно, в среднем случае увеличивает энергию НСМО. С увеличением числа групп эффект усиливается.

6. Электронодонорные группы оказывают на энергию НСМО более сильное влияние, чем электроноакцепторные группы.

Рассмотрим далее вклады атомов функциональных групп X в электронную плотность ВЗМО и НСМО (рисунок 4). Можно выделить следующие тенденции:

1. Электронодонорные группы в целом вносят больше вклада в электронную плотность ВЗМО, чем электроноакцепторные группы, особенно это проявляется у легко поляризуемых групп (SH, SCH_3, SC_2H_5).

2. Для распределения электронной плотности НСМО наблюдается иная тенденция: электроноакцепторные группы вносят больше вклада, чем электронодонорные. С ростом поляризуемости группы величина атомного вклада увеличивается (NO_2, Cl, Br).

3. В многоатомных группах X наибольшие вклады вносят гетероатомы, содержащие неподеленные пары р-электронов (N, O, S). Так, в случае группы SC_2H_5 ее вклад в ВЗМО составляет 75 %. Эта ВЗМО практически полностью состоит из неподеленных 3р-пар атомов серы.

Согласно атомным вкладам групп X в ВЗМО, большие группы, такие как $CONH_2, SH, SCH_3, SC_2H_5$, могут значительно изменять профиль распределения электронной плотности при отдаче электрона, становясь реакционными центрами электрофильной атаки вместо углеродного каркаса C_{60} . Аналогичное справедливо для групп NO_2, Cl, Br , как групп с большим вкладом в НСМО, в случае нуклеофильной атаки.

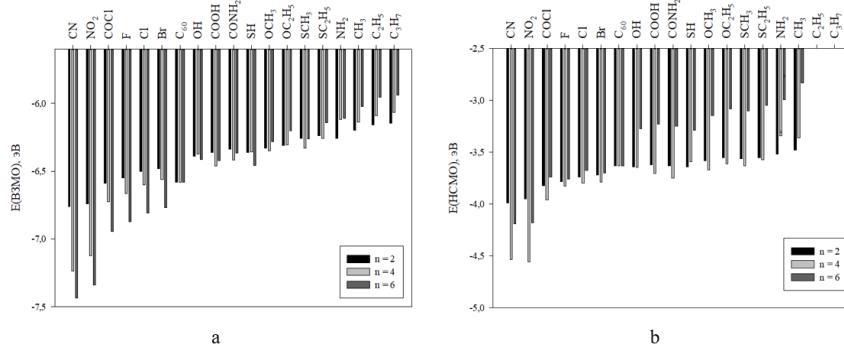


Рисунок 3. Зависимость энергии высшей В3МО (а) и НСМО (б) структур $C_{60}X_n$. Функциональные группы приведены в порядке увеличения $\langle\delta\mu\rangle$. Приведены значения энергий орбиталей для чистого фуллерена (C_{60})

Figure 3. Dependence of the energy of the higher HOMO (a) and LUMO (b) structures of $C_{60}X_n$. The functional groups are listed in increasing $\langle\delta\mu\rangle$. The values of the orbital energies for pure fullerene (C_{60}) are given

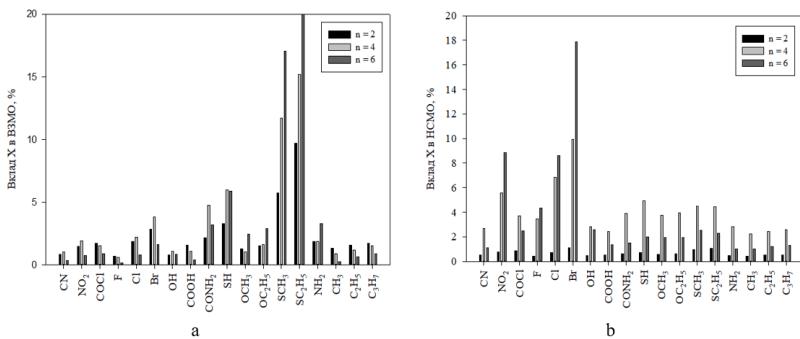


Рисунок 4. Величины вкладов атомов групп X в электронную плотность В3МО (а) и НСМО (б). Вклад группы SC_2H_5 в В3МО для $n = 6$ выходит за рамки диапазона графика и составляет 75 %

Figure 4. The values of the contributions of atoms of groups X to the electron density of HOMO (a) and LUMO (b). The contribution of the SC_2H_5 group to the HOMO for $n = 6$ is beyond the range of the graph and amounts to 75 %

Заключение

Методами DFT и CDFT проведено моделирование серий модифицированных фуллеренов $C_{60}X_n$ ($n = 2, 4, 6$) с функциональными группами различной природы. Установлены закономерности влияния природы и количества групп на электронную структуру и реакционную способность производных фуллерена.

1. Показано, что электронные и реакционные дескрипторы (химический потенциал μ , жесткость η , электрофильность ω , нуклеофильность N) систематически изменяются в зависимости от донорно-акцепторных свойств групп X.

2. Для моделируемых систем разработаны относительные шкалы $\langle\delta\mu\rangle$ и $\langle\delta\eta\rangle$, позволяющие классифицировать функциональные группы

по их влиянию на свойства фуллереновых структур и ранжировать силу этого влияния.

3. Анализ граничных молекулярных орбиталей (В3МО и НСМО) и атомных вкладов функциональных групп показал, что электронодонорные группы преимущественно влияют на В3МО путем смешивания, а электроноакцепторные таким же образом – на НСМО.

4. Установлено, что гетероатомы (N, O, S) в составе групп X в объемных заместителях с большой поляризаемостью α и малой жесткостью η могут становиться новыми реакционными центрами, внося высокий вклад в соответствующие граничные молекулярные орбитали.

Таким образом, полученные результаты предоставляют фундаментальную основу для целенаправленного дизайна модифицированных фуллеренов с заданными электронными и

реакционными свойствами для применения в материаловедении и нанотехнологиях.

Список литературы

- Пиотровский Л. Б. Фуллерены в дизайне лекарственных веществ //Российские нанотехнологии. – 2007. – Т. 2. – №. 7-8. – С. 6-18.
- Котельников А. И. и др. Гибридныеnanoструктуры на основе фуллеренов для применения в медицине //Альманах клинической медицины. – 2008. – №. 17-2. – С. 340-343.
- Zheng G., Irle S., Morokuma K. Performance of the DFTB method in comparison to DFT and semiempirical methods for geometries and energies of C₂₀–C₈₆ fullerene isomers //Chemical physics letters. – 2005. – Т. 412. – №. 1-3. – С. 210-216.
- Shao N., Gao Y., Zeng X. C. Search for lowest-energy fullerenes 2: C₃₈ to C₈₀ and C₁₁₂ to C₁₂₀ //The Journal of Physical Chemistry C. – 2007. – Т. 111. – №. 48. – С. 17671-17677.
- Paulus B. Electronic and structural properties of the cage-like molecules C₂₀ to C₃₆ //Physical Chemistry Chemical Physics. – 2003. – Т. 5. – №. 16. – С. 3364-3367.
- Bakowies D., Thiel W. Theoretical study of buckminsterfullerene derivatives C₆₀X_n (X= H, F; n= 2, 36, 60) //Chemical physics letters. – 1992. – Т. 192. – №. 2-3. – С. 236-242.
- Clare B. W., Kepert D. L. Early stages in the addition to C₆₀ to form C₆₀X_n, X= H, F, Cl, Br, CH₃, C₄H₉ //Journal of Molecular Structure: THEOCHEM. – 2003. – Т. 621. – №. 3. – С. 211-231.
- Goryunkov A. A. et al. Synthesis, structures and reactivity of polyhalo [60] fullerenes //Russian Chemical Reviews. – 2007. – Т. 76. – №. 4. – С. 289.
- Kuvychko I. V. et al. Soluble chlorofullerenes C₆₀Cl_{2, 4, 6, 8, 10}. Synthesis, purification, compositional analysis, stability, and experimental/theoretical structure elucidation, including the X-ray structure of C₁-C₆₀Cl₁₀ //Journal of the American Chemical Society. – 2010. – Т. 132. – №. 18. – С. 6443-6462.
- Chakraborty D., Chattaraj P. K. Conceptual density functional theory based electronic structure principles //Chemical Science. – 2021. – Т. 12. – №. 18. – С. 6264-6279.
- Neese F. Software update: The ORCA program system—Version 5.0 //Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science. – 2022. – Т. 12. – №. 5. – С. e1606.
- Adamo C., Barone V. Toward reliable density functional methods without adjustable parameters: The PBE0 model //The Journal of chemical physics. – 1999. – Т. 110. – №. 13. – С. 6158-6170.
- Weigend F., Ahlrichs R. Balanced basis sets of split valence, triple zeta valence and quadruple zeta valence quality for H to Rn: Design and assessment of accuracy //Physical Chemistry Chemical Physics. – 2005. – Т. 7. – №. 18. – С. 3297-3305.
- Rappoport D., Furche F. Property-optimized Gaussian basis sets for molecular response calculations //The Journal of chemical physics. – 2010. – Т. 133. – №. 13.
- Caldeweyher E. et al. A generally applicable atomic-charge dependent London dispersion correction //The Journal of chemical physics. – 2019. – Т. 150. – №. 15.
- Lu T., Chen F. Multiwfn: A multifunctional wavefunction analyzer //Journal of computational chemistry. – 2012. – Т. 33. – №. 5. – С. 580-592.
- Lu T. A comprehensive electron wavefunction analysis toolbox for chemists, Multiwfn //The Journal of chemical physics. – 2024. – Т. 161. – №. 8.

Информация об авторах

А. В. Рябых – кандидат химических наук, доцент кафедры физической и неорганической химии Алтайского государственного университета.

О. А. Маслова – кандидат физико-математических наук, доцент кафедры физической и неорганической химии Алтайского государственного университета.

С. А. Безносюк – доктор физико-математических наук, профессор, заведующий кафедрой физической и неорганической химии Алтайского государственного университета.

А. С. Полянцев – студент 4 курса бакалавриата кафедры физической и неорганической химии Алтайского государственного университета.

Д. С. Сподарев – студент 4 курса специалитета кафедры физической и неорганической химии Алтайского государственного университета.

С. В. Сподарева – студент 4 курса специалитета кафедры физической и неорганической химии Алтайского государственного университета.

References

- Piotrovsky, L. B. (2007). Fullerenes in the design of medicinal substances. Russian Nano-Technologies, 2(7-8), 6-18. (In Russ.).
- Kotelnikov, A. I., Kotelnikova, R. A., Bogdanov, G. N., Konovalova, N. P., Feingold, I. I., Mishchenko, D. V., ... & Rubtsov, A. Y. (2008). Hybrid nano-structures based on fullerenes for

- medical applications. *Almanac of Clinical Medicine*, (17-2), 340-343. (In Russ.).
3. Zheng, G., Irle, S., & Morokuma, K. (2005). Performance of the DFTB method in comparison to DFT and semiempirical methods for geometries and energies of C_{20} – C_{86} fullerene isomers. *Chemical physics letters*, 412(1-3), 210-216.
4. Shao, N., Gao, Y., & Zeng, X. C. (2007). Search for lowest-energy fullerenes 2: C_{38} to C_{80} and C_{112} to C_{120} . *The Journal of Physical Chemistry C*, 111(48), 17671-17677.
5. Paulus, B. (2003). Electronic and structural properties of the cage-like molecules C 20 to C 36. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 5(16), 3364-3367.
6. Bakowies, D., & Thiel, W. (1992). Theoretical study of buckminsterfullerene derivatives $C_{60}X_n$ ($X = H, F; n = 2, 36, 60$). *Chemical physics letters*, 192(2-3), 236-242.
7. Clare, B. W., & Kepert, D. L. (2003). Early stages in the addition to C_{60} to form $C_{60}X_n$, $X = H, F, Cl, Br, CH_3, C_4H_9$. *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*, 621(3), 211-231.
8. Goryunkov, A. A., Ovchinnikova, N. Y. S., Trushkov, I. V., & Yurovskaya, M. A. (2007). Synthesis, structures and reactivity of polyhalo [60] fullerenes. *Russian Chemical Reviews*, 76(4), 289.
9. Kuvychko, I. V., Streletskaia, A. V., Shustova, N. B., Seppelt, K., Drewello, T., Popov, A. A., ... & Boltalina, O. V. (2010). Soluble chlorofullerenes $C_{60}Cl_{2,4,6,8,10}$. Synthesis, purification, compositional analysis, stability, and experimental/theoretical structure elucidation, including the X-ray structure of C_1 - $C_{60}Cl_{10}$. *Journal of the American Chemical Society*, 132(18), 6443-6462.
10. Chakraborty, D., & Chattaraj, P. K. (2021). Conceptual density functional theory based electronic structure principles. *Chemical Science*, 12(18), 6264-6279.
11. Neese, F. (2022). Software update: The ORCA program system—Version 5.0. *Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science*, 12(5), e1606.
12. Adamo, C., & Barone, V. (1999). Toward reliable density functional methods without adjust-
able parameters: The PBE0 model. *The Journal of chemical physics*, 110(13), 6158-6170.
13. Weigend, F., & Ahlrichs, R. (2005). Balanced basis sets of split valence, triple zeta valence and quadruple zeta valence quality for H to Rn: Design and assessment of accuracy. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 7(18), 3297-3305.
14. Rappoport, D., & Furche, F. (2010). Property-optimized Gaussian basis sets for molecular response calculations. *The Journal of chemical physics*, 133(13).
15. Caldeweyher, E., Ehlert, S., Hansen, A., Neugebauer, H., Spicher, S., Bannwarth, C., & Grimme, S. (2019). A generally applicable atomic-charge dependent London dispersion correction. *The Journal of chemical physics*, 150(15).
16. Lu, T., & Chen, F. (2012). Multifn: A multifunctional wavefunction analyzer. *Journal of computational chemistry*, 33(5), 580-592.
17. Lu, T. (2024). A comprehensive electron wavefunction analysis toolbox for chemists, Multifn. *The Journal of chemical physics*, 161(8).

Information about the authors

A. V. Ryabykh - Candidate of Chemical Sciences, Associate Professor of the Department of Physical and Inorganic Chemistry of Altai State University.

O. A. Maslova – Candidate of Physico-Mathematical Sciences, Associate Professor of the Department of Physical and Inorganic Chemistry of Altai State University.

S. A. Beznosyuk – Doctor of Physico-Mathematical Sciences, Professor, Head of the Department of Physical and Inorganic Chemistry of Altai State University.

A. S. Polyntsev - 4th-year student of the Bakalavrat Department of Physical and Inorganic Chemistry of Altai State University.

D. S. Spodarev - 4th-year student of the Specialty Department of Physical and Inorganic Chemistry of Altai State University.

S. V. Spodareva - 4th-year student the specialty course of the Department of Physical and Inorganic Chemistry of Altai State University.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.
The authors declare that there is no conflict of interest.

Статья поступила в редакцию 01.09.2025; одобрена после рецензирования 24.11.2025; принята к публикации 01.12.2025.

The article was received by the editorial board on 01 Sep. 2025; approved after reviewing 24 Nov. 2025; accepted for publication 01 Dec. 2025.

ОСОБЕННОСТИ ПЕРЕНОСА ТЕПЛА В УГЛЕРОДНЫХ АЛМАЗОПОДОБНЫХ ТОНКИХ ПЛЕНКАХ

Александр Сергеевич Богданов¹, Денис Григорьевич Богданов²,
Владимир Александрович Плотников³, Сергей Викторович Макаров⁴,
Евгения Владимировна Кустова⁵, Ольга Сергеевна Мельникова⁶

Алтайский государственный университет, пр. Ленина, 61, 656049, Барнаул, Россия

¹ alexsandr-bogdanov@mail.ru

² bogdanov.d.g@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-5890-4393>

³ plotnikov@phys.asu.ru, <https://orcid.org/0000-0001-7051-1082>

⁴ makarov@phys.asu.ru, <https://orcid.org/0000-0003-1323-4343>

⁵ kustova@mail.asu.ru

⁶ melnikovaos@mail.asu.ru

Аннотация. Считается, что теплопроводность неметаллических, в том числе и алмазных материалов осуществляется в основном фононами. Однако в углеродных алмазоподобных пленках ситуация сложнее. Казалось бы, что в монофазных алмазных пленках фононный механизм теплопроводности очевиден. Однако множественность границ раздела и наличие большой концентрации водорода снижают коэффициент теплопроводности до 0,2 – 3,0 Вт/(мК) в алмазных пленках, то есть на три, четыре порядка по сравнению с теплопроводностью алмазного монокристалла. Лишь в микронных алмазных пленках коэффициент теплопроводности приближается к теплопроводности алмазного монокристалла. Сложность обоснования механизма теплопроводности в углеродных тонких (нанометровых) пленках заключается в особенностях структуры, представляющей собой фактически тонкопленочный композит из алмазоподобных и графитоподобных кластеров, размер которых составляет 0,5 – 1,0 нм. Таким образом, такой композит представляет собой совокупность областей, обладающих разными механизмами теплопроводности – в алмазоподобных кластерах существует фононный механизм, в графитоподобных кластерах преобладает электронный механизм переноса тепла. То есть на границе раздела наблюдается смена переноса тепла с фононного на электронный. Однако в углеродных алмазоподобных пленках границы раздела отсутствуют, алмазоподобные и графитоподобные кластеры связаны sp³- и sp²- связями, что сопровождается появлением локализованных электронных состояний в запрещенной зоне алмазоподобного кластера вплоть до ее полного заполнения. Фактически алмазоподобный кластер становится электропроводящим кластером. Такой эффект значительно усложняет механизм теплопроводности.

Ключевые слова: углеродные пленки, алмазоподобные кластеры, графитоподобные кластеры, sp²-, sp³-гибридизация.

Для цитирования: Богданов А.С., Богданов Д.Г., Плотников В.А., Макаров С.В., Кустова Е.В., Мельникова О.С. Особенности переноса тепла в углеродных алмазоподобных тонких пленках // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. 2025. Т. 22, № 4. С. 422-429. doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2025.04.005.

Original article

FEATURES OF HEAT TRANSFER IN CARBON DIAMOND-LIKE THIN FILMS

**Alexander S. Bogdanov¹, Denis G. Bogdanov², Vladimir A. Plotnikov³, Sergey V. Makarov⁴,
Evgeniya V. Kustova⁵, Olga S. Melnikova⁶**

Altai State University, 61 Lenin Ave., 656049, Barnaul, Russia

¹ alexsandr-bogdanov@mail.ru

² bogdanov.d.g@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-5890-4393>

3 plotnikov@phys.asu.ru, <https://orcid.org/0000-0001-7051-1082>4 makarov@phys.asu.ru, <https://orcid.org/0000-0003-1323-4343>

5 kustova@mail.asu.ru

6 melnikovaos@mail.asu.ru

Abstract. It is believed that the thermal conductivity of non-metallic materials, including diamonds, is carried out mainly by phonons. However, the situation is more complicated in carbon diamond-like films. It would seem that in single-phase diamond films the phonon mechanism of thermal conductivity is obvious. However, the multiplicity of interfaces and the presence of a high concentration of hydrogen reduce the thermal conductivity coefficient to 0.2 - 3.0 W / (mK) in diamond films, that is, by three to four orders of magnitude compared to the thermal conductivity of a diamond single crystal. Only in micron diamond films does the thermal conductivity coefficient approach the thermal conductivity of a diamond single crystal. The complexity of substantiating the mechanism of thermal conductivity in carbon thin (nanometer) films lies in the features of the structure, which is actually a thin-film composite of diamond-like and graphite-like clusters, the size of which is 0.5 - 1.0 nm. Thus, such a composite is a set of regions with different mechanisms of thermal conductivity - in diamond-like clusters, the phonon mechanism operates, in graphite-like clusters, the electronic mechanism of heat transfer prevails. That is, at the interface, a change in heat transfer from phonon to electronic is observed. However, in carbon diamond-like films, there are no interfaces, diamond-like and graphite-like clusters are linked by sp₃- and sp₂-bonds, which is accompanied by the appearance of localized electronic states in the forbidden zone of the diamond-like cluster until it is completely filled. In fact, the diamond-like cluster becomes an electrically conductive cluster. This effect significantly complicates the mechanism of thermal conductivity.

Keywords: carbon films, diamond-like clusters, graphite-like clusters, sp₂, sp₃-hybridization.

For citation: Bogdanov A. S., Bogdanov D. G., Plotnikov V. A., Makarov S. V., Kustova E.V. & Melnikova O.S. (2025). Features of heat transfer in carbon diamond-like thin films. *Fundamental'nye problemy sovremenennogo materialovedeniya (Basic Problems of Material Science (BPMS))*, 22(4), 422-429. (In Russ.). doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2025.04.005.

Введение

Теплопроводность углеродных алмазоподобных пленок (DLC-пленок) активно изучается в связи с возможностью их применения в современной электронике. Однако представленные данные о теплопроводности углеродных алмазоподобных пленок толщиной около 70 – 300 нм свидетельствуют о крайне низкой величине коэффициента теплопроводности (0,3-1,0 Вт/мК) [1]. В работе [2] установлено, что теплопроводность углеродных гидрогенизованных аморфных пленок а-C:H самая низкая и составляет 0,2–0,3 Вт/мК, в то время как гидрогенизованные ta-C:H пленки имеют теплопроводность около 1 Вт/мК, а тетрагональные ta-C пленки имеют самую высокую теплопроводность – около 3,5 Вт/мК. В алмазных пленках а-C:H, толщиной от примерно 100 и до 500 нм теплопроводность при комнатной температуре

составляет 0,20 Вт м⁻¹К⁻¹, увеличение доли sp₃ связанного углерода увеличивает теплопроводность до 2,2 Вт м⁻¹К⁻¹ [3].

В то же время в микронных алмазных пленках толщиной 18 и 13 мкм [4] и в пленках толщиной 5 мкм [5], выращенных из разбавленной смеси метана в водороде, теплопроводность при комнатной температуре составила около 1000 - 1200 Вт/мК, т. е. столько же, сколько у природных монокристаллических алмазов. Нанокристаллические алмазные пленки толщиной 0,5, 1,0 и 5,6 мкм, теплопроводность варьируется от 100 Вт м⁻¹К⁻¹ до более чем 1300 Вт м⁻¹К⁻¹ [6]. В пленках миллиметровой толщины (толщиной 1,68 мм) теплопроводность 1916 и 1739 Вт м⁻¹К⁻¹ соответственно, то есть близка к теплопроводности монокристалла алмаза при комнатной температуре [2].

Столь большая разница в теплопроводности (фактически на четыре порядка), очевидно,

обусловлена особенностями механизма переноса тепла в нанометровых и микронной толщины пленках. Известно, что в неметаллических кристаллах теплопроводность осуществляется в основном за счет переноса тепла фононами [7]. Отмечается низкая (430-730 К) температура Дебая DLC-пленок по сравнению с температурой Дебая монокристаллического алмаза (2230 К) [1]. Среднее расстояние, на которое фононы проходят между событиями рассеяния в объемной решетке алмаза, очень велико - более 200 нм при комнатной температуре, перенося до 80% тепла, что делает роль границ зерен особенно важной [8]. Показано, что фононы со средним значением свободного пробега около 350 нм обеспечивают около 90% переноса тепла. Подчеркивается преимущественный вклад баллистических фононов в перенос тепла, что имеет важное значение для объяснения высокой теплопроводности алмазных пленок толщина 5,6 μm [6]. Характерно, что при увеличении температуры измерения теплопроводность алмазных пленок снижается, демонстрируя обратную зависимость по сравнению с высококачественным монокристаллическим алмазом выше 500 К, где рассеянием фононов на границах зерен и на дефектах можно пренебречь, что может быть связано с влиянием примесей и границ зерен на теплопроводность алмазных пленок при повышении температуры [2].

Известно, что структурное состояние углеродных алмазоподобных пленок, полученных конденсацией углерода из лазерной парогазовой фазы может быть определено как композит из алмазоподобных и графитоподобных кластеров размером 0,5 – 1,0 нм [9]. В этой связи проблема низкой теплопроводности может быть связана с другим механизмом распространения тепла, при котором в самой частице фононы движутся квазибаллистически, а главный вклад в теплосопротивление дает теплопередача через границу алмазоподобный-графитоподобный кластеры, определяющая теплосопротивление Капицы [10]. В рассматриваемом случае механизм теплопроводности границы алмазоподобные-графитоподобные кластеры фактически является механизмом теплопроводности границы металл-диэлектрик [10]. При тепловом потоке через границу металла и диэлектрика температуры электронов и фононов различны. Это приводит к дополнительному вкладу в сопротивление Капицы из-за того, что электроны, переносящие тепло в металле, не переносят его через границу, а вовлечены в перенос тепла только на некотором расстоянии от нее, что снижает эффективность переноса тепла вблизи границы.

Разные температуры электронов и фононов имеют место и в углеродных наноструктурах,

состоящих из алмазоподобных областей с sp^3 гибридизованными атомами углерода, являющихся диэлектриком, и графитоподобных областей с sp^2 гибридизацией атомов, являющихся полуметаллом [11]. На границах раздела sp^2 -и sp^3 -наночастиц перенос фононов происходит в основном в одном направлении и имеет баллистический характер. [12]. Электроны не могут переходить из области sp^2 (полуметалл) в область sp^3 (диэлектрик), то есть тепло переносится через такую границу лишь в виде потока фононов. В этой связи на sp^2/sp^3 границы существует перепад температуры.

В связи с большим влиянием sp^2/sp^3 границы раздела между областями, с существенно различающимися свойствами (диэлектрик/полуметалл), на теплопроводность композита необходимо провести анализ состояния границы между sp^2 и sp^3 кластерами в углеродных алмазоподобных пленках, полученных лазерным методом.

2. Методика получения углеродных пленок

Для получения углеродных алмазоподобных пленок применялся способ прямого испарения графитовых мишеней при воздействии лазерного излучения с длиной волны 1064 нм от неодимового лазера NTS-300 и последующей конденсацией углерода на аморфные подложки из силикатного стекла. Структурное состояние углеродных алмазоподобных пленок зависит от режима конденсации атомов углерода на подложку. Изменяя режим можно управлять свойствами пленки в широком диапазоне значений.

Лазерный пучок вводился в вакуумную камеру вакуумной установки (остаточное давление не хуже 10^{-5} торр), где располагались графитовые мишени ниже фокусного пятна и подложки из силикатного стекла. На графитовой мишени диаметром 5 мм и толщиной около 2 мм фактически расфокусированный лазерный пучок, энергию которого меняли в интервале 1,1 - 7 Дж, создавал пятно диаметром около 3 мм. Время экспозиции составляло около 5 минут. Полученный поток испаряемого углерода осаждался на стеклянные подложки, которые располагались на расстоянии примерно 10 см от мишени и под углом около 30 градусов к оси паро-газового факела, формируя углеродную пленку.

Структура углеродных алмазоподобных пленок была изучена с помощью высокоразрешающей просвечивающей микроскопии (с помощью просвечивающего электронного микроскопа *Philips CM-30*) в Материаловедческом центре коллективного доступа при Томском государственном университете. Спектры комбинационного рассеяния света (КРС) при ком-

натной температуре получены в Институте геологии и минералогии СО РАН. Использовался конфокальный Рамановский спектрометр *LabRAM HR*; возбуждение в пятне диаметром около 5 микрон производилось Не-Cd лазером, излучающим на длине волны 325 нм.

3. Экспериментальные результаты

3.1. Электронная микроскопия углеродных тонких пленок

На рис. 1 приведены светлопольное изображение структуры углеродной алмазоподобной пленки и дифракция электронов от этой структуры, полученные с помощью просвечивающего электронного микроскопа.

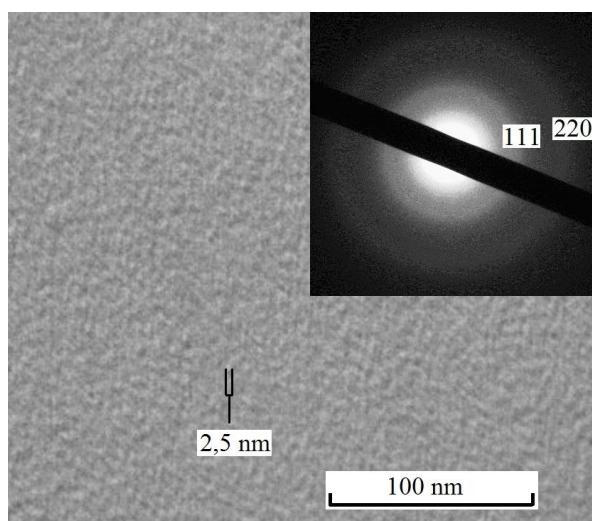


Рис. 1. Светлопольное изображение углеродной алмазоподобной пленки (а) и дифракция электронов (рефлексы (111) и (220)) от этой пленки (б).

Fig. 1. Bright-field image of a diamond-like carbon film (a) and electron diffraction (reflections (111) and (220)) from this film (b).

Отметим, что светлопольное и темнопольное изображения структуры тонкой пленки совпадают, что свидетельствует о высокой однородном в распределении структурных составляющих и наличии преимущественно одной структурной составляющей. Выделенная область размером 2,5 нм содержит цепочку объектов, которые (как ранее было определено [2]) представляют собой кластеры, размер которых составляет около 0,5 нм, а максимальный размер - около 1,0 нм. Электронограмма (вставка на рис. 1) представляет собой сильно уширенные, но четко идентифицируемые дифракционные максимумы, что указывает на кристаллическую структуру материала пленки. Кольцевая форма электронограмм свидетельствует о взаимной кристаллографической разориентации структурных составляющих (кластеров), то есть пленка не является монокристаллической. Радиальное размытие колец связано с малым размером зерен. Расшифровка электронограммы показала, что материал пленки имеет решетку алмаза, кольца соответствуют дифракции от плоскостей (111) и (220). Межплоскостные расстояния имеют значения $d_{111}=0,207$ нм, $d_{220}=0,119$ нм. Полученные величины близки к табличным значениям макроскопических кристаллов алмаза ($d_{111}=0,205$ нм и $d_{220}=0,125$ нм) [2].

Таким образом, электронная микроскопия и дифракция электронов позволяет нам однозначно трактовать структурное состояние углеродной пленки как алмазоподобная. Но сильно размытые рефлексы свидетельствуют о крайне малых размерах алмазных кластеров и сильном искажении межатомных расстояний.

3.2. КРС-спектроскопия алмазоподобных тонких пленок

Спектры КРС, измеренные в 14 точках, расположенных равномерно с интервалом 5мм вдоль прямой, параллельной длинному ребру стеклянной подложки, приведены на Рис.2

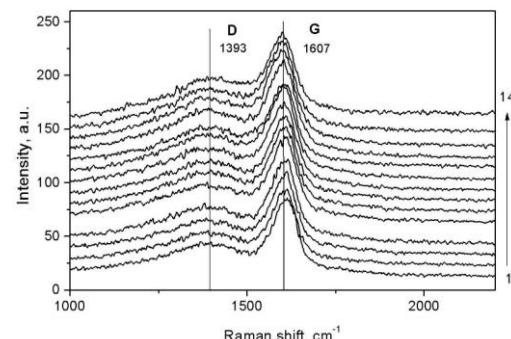


Рис. 2. Спектры КРС, полученные при возбуждении лазерным излучением с длиной волны 325 нм в 14 точках вдоль алмазоподобной тонкой пленки.

Хорошо идентифицируются G- и D-линии с максимумами 1610 и 1393 cm^{-1} .

Fig 2. Raman spectra obtained with excitation by laser radiation with a wavelength of 325 nm at 14 points along a diamond-like thin film. G- and D-lines with maxima at 1610 and 1393 cm^{-1} are well identified.

Как следует из приведенных данных, спектра КРС свидетельствуют о наличии как линии D, соответствующей разупорядоченному графиту, так и линия G от бездефектного кристаллического графита. Более того, анализ спектров КРС свидетельствует о равномерном распределении структурных составляющих (кластеров), то есть пленка не является монокристаллической. Радиальное размытие колец связано с малым размером зерен. Расшифровка электронограммы показала, что материал пленки имеет решетку алмаза, кольца соответствуют дифракции от плоскостей (111) и (220). Межплоскостные расстояния имеют значения $d_{111}=0,207$ нм, $d_{220}=0,119$ нм. Полученные величины близки к табличным значениям макроскопических кристаллов алмаза ($d_{111}=0,205$ нм и $d_{220}=0,125$ нм) [2].

лении углеродных неискаженных (линия G) и искаженных (линия D) sp^2 -связей по поверхности алмазоподобной пленки. Линия КРС, характерная для алмаза ($1332,5 \pm 0,5 \text{ см}^{-1}$), отсутствует. Однако считается, что уширенная D-линия (D-полоса) в алмазоподобных ta-C (тетраэдрический аморфный углерод) пленках характеризует наличие sp^3 -связей [13].

Известно, что высокая симметрия решетки алмаза определяют простоту колебательного спектра. В спектре КРС нет колебательной моды первого порядка, но присутствует одно трижды вырожденное фундаментальное колебание, которое для структурно совершенной алмазной решетки при 300 К существует для $1332,5 \pm 0,5 \text{ см}^{-1}$ [14]. При переходе же к нанокристаллическому алмазу ширина данного пика увеличивается, а в тетрагональных и аморфных пленках этот пик не проявляется совсем [14]. Действительно, для нанокристаллов детонационного алмаза в спектре КРС на рис. 3 присутствует уширенная линия 1322 см^{-1} , которая наложена на широкополосный спектр графита с основными максимумами 1317 и 1613 см^{-1} (D и G, соответственно). Положение максимумов этих полос существенно зависит от конфигурации sp^2 углерода [15] и размеров зерен графита.

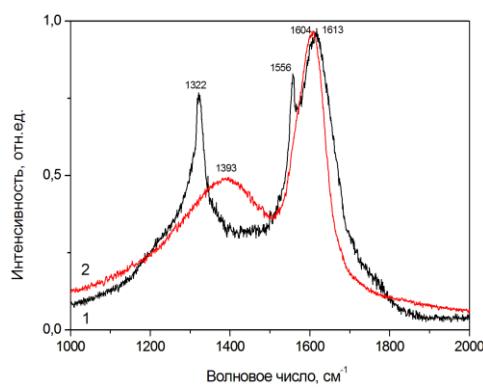


Рис. 3. Спектр КРС для детонационного наноалмаза (1) и алмазоподобной пленки (2).

Fig 3. Raman spectrum for detonation nanodiamond (1) and diamond-like film (2).

Таким образом, данные электронной микроскопии и спектров комбинационного рассеяния света свидетельствуют о равновероятном

распределении алмазоподобных и графитоподобных кластеров в структуре углеродных пленок.

4. Обсуждение

Проблема низкой теплопроводности кластерного композита углеродной алмазоподобной пленки может быть связана с другим механизмом распространения тепла через границу алмазоподобный-графитоподобный кластеры, определяемым теплосопротивлением Капицы [10]. В рассматриваемом случае механизм теплопроводности границы алмазоподобные-графитоподобные кластеры фактически является механизмом теплопроводности границы металл-диэлектрик [10]. При тепловом потоке через границу металла и диэлектрика температуры электронов и фононов различны. Это приводит к дополнительному вкладу в сопротивление Капицы из-за того, что электроны, переносящие тепло в металле, не переносят его через границу, а вовлечены в перенос тепла только на некотором расстоянии от нее. Поэтому перенос тепла вблизи границы оказывается менее эффективным.

Однако в наших работах было показано, что границы раздела между алмазоподобными и графитоподобными кластерами отсутствует. Связь между кластерами осуществляется как sp^3 -, так и sp^2 -связями [16]. Такая ситуация неминуемо приводит к появлению в запрещенной зоне алмазоподобного кластера локализованных электронных состояний, по которым могут быть распределены π -электроны [17]. Концентрация локализованных электронных состояний в запрещенной зоне алмазоподобного кластера может быть велика, вплоть до ее полного заполнения [18]. Таким образом, алмазоподобный кластер представляет собой не совсем диэлектрик, запрещенная зона которого может быть заполнена электронными состояниями, а электроны из графитоподобной области после распада электрон-фононной пары все-таки проникают в алмазоподобный кластер, еще более уменьшая теплопроводность кластерного композита.

Учтем (добавим) в таблице теплопроводности алмазных материалов [19] теплопроводность углеродных алмазоподобных пленок.

Таблица 1. Теплопроводность алмазных материалов.

Table 1. Thermal conductivity of diamond materials.

Монокристалл алмаза системы Fe-Al-C	Монокристалл алмаза системы Fe-Ni-C	Металлоалмазный композит	Композит на основе детонационного наноалмаза	Алмазоподобный-графитоподобный кластерный композит углеродных пленок [1-3]
2089 Вт/мК	606,7 Вт/мК	485,6 Вт/мК	9 - 18 Вт/мК	0,3 – 1,0 Вт/мК [1] 0,2 – 3,5 Вт/мК [2] 0,2 – 2,2 Вт/мК [3]

Выводы

Приведенные обзорные данные свидетельствуют о существенно низкой теплопроводности углеродных алмазоподобных пленок, достигающей $0,2 - 2,0 \text{ Вт/(мК)}$, что на три и даже четыре порядка ниже теплопроводности алмазных монокристаллов. Столь низкая теплопроводность, очевидно, обусловлена особенностями структуры углеродных тонких пленок, представляющей собой фактически композит из алмазоподобных и графитоподобных кластеров размером от 0,5 до 1,0 нм. Сильная связь между кластерами приводит к появлению локализованных электронных состояний в запрещенной зоне алмазоподобного кластера. Наличие локализованных электронных состояний естественно приводит к усложнению механизма теплопроводности в углеродном тонкопленочном композите. Наряду с преимущественно электронной проводимостью графитоподобного кластера, в алмазоподобном кластере фоновый механизм усложняется наличием локализованных электронных состояний.

Список литературы

- [1]. Christopher J. Morath and Humphrey J. Maris Jerome J. Cuomo, David L. Pappas, Alfred Grill, Vkhnubhai V. P'atel, James P. Doyle, and Katherine L. Saenger. Picosecond optical studies of amorphous diamond and diamo carbon: Thermal conductivity and longitudinal sound velocity. *J. Appl. Phys.* 76, 2636 (1994); doi: 10.1063/1.357560
- [2]. M. Shamsa, W. L. Liu, and A. A. Balandin, C. Casiraghi, W. I. Milne, and A. C. Ferrari. Thermal conductivity of diamond-like carbon films. *Appl. Phys. Lett.* 89, 161921 (2006). DOI: 10.1063/1.2362601
- [3]. Andrew J. Bullen, Keith E. O'Hara, and David G. Cahill. Thermal conductivity of amorphous carbon thin films. *Cond-mat. mtral-sci* 5 aug. 2000.
- [4]. D. T. Morelli, C. P. Beetz, and T. A Perry. Thermal conductivity of synthetic diamond films. *Journal of Applied Physics* 64, 3063 (1988); doi: 10.1063/1.341571
- [5]. Kazuhiro Baba, Yumi Aikawa, and Nobuaki Shohata. Thermal conductivity of diamond films. *Journal of Applied Physics* 69, 7313 (1991); (*J. Appl. Phys.*, Vol. 69, No. 10, 15 May (1991). doi: 10.1063/1.347580
- [6]. Elah Bozorg-Grayeli, Aditya Sood, Mehdi Asheghi, Vincent Gambin, Rajinder Sandhu, Tatyana I. Feygelson, Bradford B. Pate, Karl Hobart, and Kenneth E. Goodson. *Applied Physics Letters* 102, 111907 (2013); doi: 10.1063/1.4796168
- [7]. K.M. Leung, A.C. Cheung, B.C. Liu, H.K. Woo, C. Sun a, X.Q. Shi, S.T. Lee. Measuring thermal conductivity of CVD diamond and diamond-like films on silicon substrates by holographic interferometry. *Diamond and Related Materials* 8 (1999) 1607±1610
- [8]. R.H. Zhua, J.Y. Miaob, J.L. Liua, L.X. Chena, J.C. Guoa, C.Y. Huaa, T. Dingb, H.K. Lianb, C.M. Lia. High temperature thermal conductivity of free-standing diamond films prepared by DC arc plasma jet CVD. *Diamond & Related Materials* (2014), doi: 10.1016/j.diamond.2014.09.007
- [9]. В.А. Плотников, С.В. Макаров, О.О. Еремеенкова, А.А. Шуткин. Распределение кластеров, сформированных sp^2 - и sp^3 -связями, в углеродной алмазоподобной тонкой пленке. *Журнал технической физики*, 2021, том 91, вып. 4. DOI: 10.21883/0000000000
- [10]. Ф.М. Шахов, А.П. Мейлахс, Е.Д. Эйдельман. Изменение механизма распространения тепла при переходе от микро к наночастицам. *Письма в ЖТФ*, 2016, том 42, вып. 5
- [11]. А. П. Мейлахс, Е. Д. Эйдельман, Переход или перехлаждение электронов в металле из-за влияния границы с диэлектриком, *Письма в ЖЭТФ*, 2014, том 100, выпуск 2, 89–93. DOI: 10.7868/S0370274X14140033
- [12]. Е.В. Эйдельман. Термоэлектрический эффект и термоэлектрический генератор на основе углеродных наноструктур: достижения и перспективы. *УФН*, 2021, т. 191, № 6. DOI: <https://doi.org/10.3367/UFNr.2020.06.038795>
- [13]. N. Dwivedi, S. Kumar, H.K. Malik, Superhard behaviour, low residual stress, and unique structure in diamond-like carbon films by simple bilayer approach. *J. Appl. Phys.*, 112 (2012) 023518.
- [14]. Hardy J. R., Smith S. D. Two-phonon IR lattice absorption in diamond. *Philos Mag.* N6 (1961) 1163-1172.
- [15]. S. Bhargava, H. D. Bist, S. Sahli, M. Aslam, & H. B. Tripathi, *Appl. Phys. Lett.* 67 (1995) 1706-1709.
- [16]. V.A. Plotnikova, B.F. Dem'yanovb, S.V. Makarov. Atomic structure of carbon clusters laser-produced diamond-like carbon films. *Diamond*

& Related Materials. 114 (2021) 108334.
<https://doi.org/10.1016/j.diamond.2021.108334>

[17]. В.А. Плотников, С.В. Макаров, Е.В. Кустова, О.С. Мельникова. Локальные электронные состояния в углеродных алмазоподобных пленках. Письма в ЖТФ, 2025, том 51, вып. 5. С. 33-36. DOI: 10.21883/000000000000.

[18]. J. Robertrson, Phil. Mag. B, 76 (3), 335 (1997). DOI: 10.1080/01418639708241098.

[19]. V. A. Plotnikov, D. G. Bogdanov, A. S. Bogdanov, A. A. Chepurov, S. V. Makarov, A. P. Yelisseyev, E. I. Zhimulev, V. G. Vins. Heat-conducting properties of thermobarically-sintered detonation nanodiamond. Letters on Materials 12 (4), 2022 pp. 350-353. <https://doi.org/10.22226/2410-3535-2022-4-350-353>

Информация об авторах

Богданов Александр Сергеевич, аспирант кафедры общей и экспериментальной физики Алтайского государственного университета, alexandr-bogdanov@mail.ru

Богданов Денис Григорьевич, кандидат физико-математических наук, доцент кафедры общей и экспериментальной физики Алтайского государственного университета, bogdanov.d.g@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-5890-4393>

Плотников Владимир Александрович, доктор физико-математических наук, профессор, профессор кафедры общей и экспериментальной физики Алтайского государственного университета, plotnikov@phys.asu.ru, <https://orcid.org/0000-0001-7051-1082>

Макаров Сергей Викторович, доктор физико-математических наук, директор ИЦТЭФ и

заведующий кафедрой общей и экспериментальной физики Алтайского государственного университета, makarov@phys.asu.ru, <https://orcid.org/0000-0003-1323-4343>

Кустова Евгения Владимировна, аспирант кафедры общей и экспериментальной физики Алтайского государственного университета, kustova@mail.asu.ru

Мельникова Ольга Сергеевна, аспирант кафедры общей и экспериментальной физики Алтайского государственного университета, melnikovaos@mail.asu.ru

References

[1]. Christopher J. Morath and Humphrey J. Maris Jerome J. Cuomo, David L. Pappas, Alfred Grill, Vkhnubhai V. P'atel, James P. Doyle, and Katherine L. Saenger. Picosecond optical studies of amorphousdiamond and diamo carbon: Thermal conductivity and longitudinal sound velocity. J. Appl. Phys. 76, 2636 (1994); doi: 10.1063/1.357560

[2]. M. Shamsa, W. L. Liu, and A. A. Balandin, C. Casiraghi, W. I. Milne, and A. C. Ferrari. Thermal conductivity of diamond-like carbon films. Appl. Phys. Lett. 89, 161921 (2006). DOI: 10.1063/1.2362601

[3]. Andrew J. Bullen, Keith E. O'Hara, and David G. Cahill. Thermal conductivity of amorphous carbon thin films. Cond-mat. mtral-sci 5 aug. 2000.

[4]. D. T. Morelli, C. P. Beetz, and T. A Perry. Thermal conductivity of synthetic diamond films. Journal of Applied Physics 64, 3063 (1988); doi: 10.1063/1.341571

[5]. Kazuhiro Baba, Yumi Aikawa, and Nobuaki Shohata. Thermal conductivity of diamond films. Journal of Applied Physics 69, 7313 (1991); (J. Appl. Phys., Vol. 69, No. 10, 15 May (1991).doi: 10.1063/1.347580

[6]. Elah Bozorg-Grayeli, Aditya Sood, Mehdi Asheghi, Vincent Gamin, Rajinder Sandhu, Tatyana I. Feygelson, Bradford B. Pate, Karl Hobart, and Kenneth E. Goodson. Applied Physics Letters 102, 111907 (2013); doi: 10.1063/1.4796168

[7]. K.M. Leung, A.C. Cheung, B.C. Liu, H.K. Woo, C. Sun a, X.Q. Shi, S.T. Lee. Measuring thermal conductivity of CVD diamond and diamond-like films on silicon substrates by holographic interferometry. Diamond and Related Materials 8 (1999) 1607±1610

[8]. R.H. Zhua, J.Y. Miaob, J.L. Liua, L.X. Chena, J.C. Guoa, C.Y. Huaa, T. Dingb, H.K. Lianb, C.M. Lia. High temperature thermal conductivity of free-standing diamond films prepared by DC arc plasma jet CVD. Diamond & Related Materials (2014), doi:10.1016/j.diamond.2014.09.007

[9]. V.A. Plotnikov, S.V. Makarov, O.O. Ereminenkov, A.A. Shutkin. Distribution of clusters formed by sp₂ and sp₃ bonds in a carbon diamond-

like thin film. Journal of Technical Physics, 2021, volume 91, issue 4. DOI: 10.21883/00000000000

[10]. F.M. Shakhov, A.P. Meilakhs, E.D. Eidelman. Changing the mechanism of heat propagation during the transition from micro to nanoparticles. Letters to the Journal of Technical Physics, 2016, volume 42, issue 5

[11]. A. P. Meilakhs, E. D. Eidelman, Overheating or supercooling of electrons in a metal due to the influence of the boundary with a dielectric, Letters to the Journal of Experimental and Theoretical Physics, 2014, volume 100, issue 2, 89-93. DOI:10.7868/S0370274X14140033

[12]. E.V. Eidelman. Thermoelectric effect and thermoelectric generator based on carbon nanostructures: achievements and prospects. Successes of Physical Sciences, 2021, vol. 191, No. 6. DOI:<https://doi.org/10.3367/UFNr.2020.06.038795>

[13]. N. Dwivedi, S. Kumar, H.K. Malik, Superhard behaviour, low residual stress, and unique structure in diamond-like carbon films by simple bilayer approach. *J. Appl. Phys.*, 112 (2012) 023518.

[14]. Hardy J. R., Smith S. D. Two-phonon IR lattice absorption in diamond. *Philos Mag.* N6 (1961) 1163-1172.

[15]. S. Bhargava, H. D. Bist, S. Sahli, M. Aslam, & H. B. Tripathi, *Appl. Phys. Lett.* 67 (1995) 1706-1709.

[16]. V.A. Plotnikova, B.F. Dem'yanov, S.V. Makarov. Atomic structure of carbon clusters laser-produced diamond-like carbon films. *Diamond & Related Materials.* 114 (2021) 108334. <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2021.108334>

[17]. V.A. Plotnikov, S.V. Makarov, E.V. Kustova, O.S. Melnikova. Local electronic states in carbon diamond-like films. Letters to the Journal of Technical Physics, 2025, volume 51, issue 5. pp. 33-36. DOI: 10.21883/00000000000.

[18]. J. Robertson, *Phil. Mag. B*, 76 (3), 335 (1997). DOI: 10.1080/01418639708241098.

[19]. V. A. Plotnikov, D. G. Bogdanov, A. S. Bogdanov, A. A. Chepurov, S. V. Makarov, A. P. Yelisseyev, E.I. Zhimulev, V. G. Vins. Heat-conducting properties of thermobarically-sintered detonation nanodiamond. *Letters on Materials* 12 (4), 2022 pp. 350-353. <https://doi.org/10.22226/2410-3535-2022-4-350-353>

Information about the authors

Bogdanov Alexander Sergeevich, Postgraduate student of the Department of General and Experimental Physics Altai State University, alexandr-bogdanov@mail.ru

Bogdanov Denis Grigorievich, Candidate of Physico-Mathematical Sciences, Associate Professor of the Department of General and Experimental Physics of Altai State University, bogdanov.d.g@mail.ru, https://orcid.org/0000-0001-5890-4393

Plotnikov Vladimir Alexandrovich, Doctor of Physico-Mathematical Sciences, Professor, Professor of the Department of General and Experimental Physics of Altai State University, plotnikov@phys.asu.ru , https://orcid.org/0000-0001-7051-1082

Makarov Sergey Viktorovich, Doctor of Physico-Mathematical Sciences, Director of ICTEF and Head of the Department of General and Experimental Physics of Altai State University, makarov@phys.asu.ru , https://orcid.org/0000-0003-1323-4343

Kustova Evgeniya Vladimirovna, Postgraduate student of the Department of General and Experimental Physics Altai State University, kustova@mail.asu.ru

Melnikova Olga Sergeevna, Postgraduate student of the Department of General and Experimental Physics Altai State University, melnikovaos@mail.asu.ru

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.
The authors declare that there is no conflict of interest.

Статья поступила в редакцию 21.08.2025; одобрена после рецензирования 24.11.2025; принятая к публикации 01.12.2025.

The article was received by the editorial board on 21 Aug. 2025; approved after reviewing 24 Nov. 2025; accepted for publication 01 Dec. 2025.

Научная статья
1.3.8. Физика конденсированного состояния (физико-математические науки)
УДК 691.175.5/8 + 669.891
doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2025.04.006

КОМПОЗИЦИОННЫЕ БИОСОВМЕСТИМЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ХИТОЗАНА И ФОСФАТОВ КАЛЬЦИЯ ДЛЯ РЕКОНСТРУКЦИИ КОСТЕЙ

Рустам Талгатович Садыков¹, Дарья Николаевна Лыткина²,
Ирина Александровна Курзина³

Национальный исследовательский Томский государственный университет, пр. Ленина, 36, 634050, Томск, Россия

¹nate_river_2017@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-0821-3292>

²lytkinadn@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0002-7458-6265>

³kurzina99@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0003-4976-2295>

Аннотация. Материалы для костных имплантатов играют значительную роль в современном биомедицинском материаловедении в связи с ростом заболеваний костей. Одним из перспективных материалов в этой области являются биокомпозиты на основе фосфатов кальция. Однако эти материалы в чистом виде имеют ряд недостатков, таких как недостаточная биологическая активность, что открывает возможность модификации кальций-фосфатных цементов полимерными материалами, способными улучшить физико-химические и биологические свойства этих материалов. Таким образом, в данной работе был синтезирован композиционный материал на основе брушиита/хитозана и гидроксиапатита/хитозана с массовым содержанием хитозана 0,05 мас.%; 0,2 мас.%; 0,4 мас.%. Фазовый и компонентный составы определяли методами рентгенофазового анализа (РФА) и инфракрасной Фурье-спектроскопии (ИК-Фурье). Морфологию и структуру композитов характеризовали с помощью сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). Краевой угол смачивания и поверхностную энергию измеряли методом лежащей капли. Растворимость оценивали путем инкубации образцов в физиологическом растворе с последующим титрованием. Биосовместимость проверяли на моноцитах человека.

Ключевые слова: брушиит, гидроксиапатит, хитозан, морфология, фазовый состав, материалы для регенерации костей

Благодарности: Исследования были поддержаны Министерством науки и высшего образования (FSWM-2020-0037).

Для цитирования: Садыков Р.Т., Лыткина Д.Н., Курзина И.А. Композиционные биосовместимые материалы на основе хитозана и фосфатов кальция для реконструкции костей // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. 2025. Т. 22, № 4. С. 430-444. doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2025.04.006.

Original article

COMPOSITE BIOCOMPATIBLE MATERIALS BASED ON CHITOSAN AND CALCIUM PHOSPHATES FOR BONE RECONSTRUCTION

Rustam T. Sadykov¹, Daria N. Lytkina², Irina A. Kurzina³

National Research Tomsk State University, Lenin Ave., 36, 634050, Tomsk, Russia

¹nate_river_2017@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-0821-3292>

²lytkinadn@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0002-7458-6265>

³kurzina99@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0003-4976-2295>

Abstract. Bone implant materials play a significant role in modern biomedical materials science due to the increasing incidence of bone diseases. Calcium phosphate-based biocomposites are one of the promising materials in this field. However, these materials in their pure form have a number of drawbacks, such as insufficient biological activity, which opens up the possibility of modifying calcium phosphate cements with polymeric materials that can improve the physicochemical and biological properties of these materials. Thus, in this work, a composite material based on brushite/chitosan and hydroxyapatite/chitosan with a chitosan mass content of 0.05 wt.%; 0.2 wt.%; 0.4 wt.% was synthesized. The phase and component compositions were determined by X-ray diffraction analysis (XRD) and Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR). The morphology and structure of the composites were characterized using scanning electron microscopy (SEM). The contact angle and surface energy were measured using the sessile drop method. Solubility was assessed by incubating samples in saline followed by titration. Biocompatibility was tested using human monocytes.

Keywords: brushite, hydroxyapatite, chitosan, morphology, phase composition, materials for bone regeneration

Acknowledgements: Studies were supported by the Ministry of Science and Higher Education (FSWM-2020-0037).

For citation: Sadykov R.T., Lytkina D.N. & Kurzina I.A. (2025). Composite biocompatible materials based on chitosan and calcium phosphates for bone reconstruction. *Fundamental'nye problemy sovremennoego materialovedeniya (Basic Problems of Material Science (BPMS))*, 22(4), 430-444. (In Russ.). doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2025.04.006.

Введение

Изучение биоматериалов на основе фосфата кальция [1-3] активно развивалось в области тканевой инженерии из-за их высокой биосовместимости [4], биорезорбируемости [5] и биоактивности [6]. Например, для разработки костных цементов [7,8], покрытий для имплантатов [9-11] и систем доставки лекарств [12, 13]. Гидроксиапатит – это встречающийся в природе минерал, который является членом группы апатита с общей химической формулой $A_5[XO_4]_3Z$ и принадлежит к той же гексагональной пространственной группе Р63/m [14]. Проводятся исследования по контролю пористости, механической прочности, биоактивности и простоты использования [15,16]. Имплантаты на основе ГА медленно или частично резорбируются при физиологическом уровне pH 7,4, что подтверждает, что ГА является наиболее стабильным фосфатом кальция [17,18]. Брушит $CaHPO_4 \cdot 2H_2O$ – это кислый ортофосфат кальция, который метастабилен в физиологических условиях. По этой причине брушитовые

цементы резорбируются и схватываются гораздо быстрее, чем апатитовые, хотя было показано, что *in vivo* брушит имеет тенденцию превращаться в апатит [19, 20].

Различные методы модификации поверхности, ионной обработки и создания фосфатно-полимерных композитов позволяют получать функционализированные фосфаты [6, 21, 22]. В последнем случае композиты приобретают функциональные преимущества как полимера, так и фосфата. Свойства цементов можно улучшить, добавив полимерную фазу и тем самым изменив время схватывания, когезию/сопротивление выщелачиванию, инъектируемость, макропористость, механические свойства, долгосрочную деградацию, свойства высвобождения лекарственных средств и биологическую реакцию. Однако необходимо изучить концентрацию, тип полимера и т. д., чтобы определить его влияние на герметизирующий композит [23]. Полимеры, используемые для достижения биосовместимости и биоразлагаемости в процессах ремоделирования костей, включают природные полимеры [24], такие как

коллаген [25,26], хитозан [27], желатин [28], фибронин шелка [29], альгинат [30], целлюлоза [31,32] и крахмал [33]. Хитозан, деацетилированное производное хитина, представлен в качестве полимера для широкого спектра применений вместо хитина благодаря своей растворимости в кислых водных растворах [34]. Будучи линейным катионным полизелектролитом с высокой плотностью заряда, состоящим из D-глюкозамина и N-ацетил-D-глюкозамина, связанных β (1 → 4) гликозидными связями, он может взаимодействовать с отрицательно заряженными поверхностями, такими как белки и анионные полисахариды [35]. Биомедицинские свойства, такие как противовоспалительные и антибактериальные, определили дальнейшее применение хитозана [36-38]. Биосовместимость композитов на основе фосфата кальция и хитозана была исследована *in vitro* и *in vivo* путем варьирования массовых соотношений компонентов [39], условий синтеза [40, 41], добавления биоактивных молекул [42, 43] и легирования гидроксиапатита ионами [44]. Такие подходы могут улучшить остеогенез, уменьшить воспаление и усилить прикрепление и пролиферацию клеток. Свойства композитов сильно зависят от ряда факторов, таких как: форма наполнителя, размер и распределение по размерам, свойства наполнителя и его объемная доля, свойства матрицы (например, молекулярная масса), дисперсия частиц наполнителя в полимерной матрице и состояние интерфейса наполнитель/матрица. Образование композитов на основе гидроксиапатита (ГА) и полимерной матрицы обычно сопровождается агрегацией частиц ГА и потерей адгезии между двумя фазами. Гомогенность диспергированных частиц в полимерной матрице играет ключевую роль в механических свойствах [45]. Проблема агрегации частиц ГА в полимерной матрице решалась методами гибридизации *in situ* [46] (т.е. в полимерной матрице), *ex situ* [47], а также микрофлюидной технологии и прямого щелочного гелеобразования [48].

Исследовано влияние изменения соотношения твёрдая/жидкая фаза (Т/Ж), концентрации и молекулярной массы хитозана на механическую прочность композитов на основе гидроксиапатита. В работе автора [49] увеличение соотношения приводило к увеличению прочности на сжатие, а увеличение количества (от 1 до 5 мас.%) и молекулярной массы полимера увеличивало механическую прочность композита. В работе [50] соотношение Ж/Ж не влияло на формирование структуры, тогда как добавление полимерного комплекса приводило к образованию новых макропор внутри цемента. В идеале скорость биодеградации брушиловых цементов должна соответствовать скорости

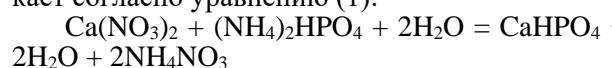
новообразованной кости [51, 52], и этот аспект брушиловых цементов в основном изучается наряду с механической прочностью [53] и температурно-временным профилем схватывания этих материалов [54]. В настоящее время существует несколько методов контроля скорости деградации брушиловых цементов: изменение соотношения твердой и жидкой фаз, увеличение пористости и ингибирование фазового превращения [55]. Исследования композитов на основе гидроксиапатита, брушила и хитозана остаются актуальными, поскольку позволяют оптимизировать свойства композитов и определить оптимальное применение каждого из них в медицинских изделиях: для долгосрочных имплантатов или для временных матриц для заживления кости [56]. Мы фокусируемся на морфологии и структурных параметрах как брушила, так и композитов на основе гидроксиапатита, поскольку эти характеристики определяют их функциональные свойства и биосовместимость. Исследования композитов фосфат/полимерного типа для гидроксиапатита обычно фокусируются на проблемах агрегации частиц, тогда как для брушила основное внимание уделяется скорости деградации. Однако комплексные исследования, рассматривающие оба материала одновременно, редки, несмотря на их важность для разработки композитов с оптимальными свойствами.

Поэтому данное исследование было направлено на синтез композитных материалов на основе гидроксиапатита и брушила, модифицированных хитозаном. Также были изучены фазовый и компонентный состав, морфология поверхности и элементный состав, растворимость и поверхностная энергия композитов.

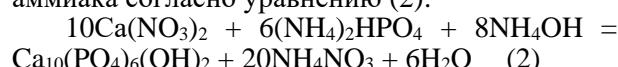
Методы и материалы

Для синтеза кальцийфосфатных цементов использовали $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ и $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, закупленные у Sigma-Aldrich. Для поддержания кислой среды при синтезе брушила использовали азотную кислоту HNO_3 (15 %). Хитозан был закуплен у Xi'an Pincredit Bio-tech Co., Ltd, степень деацетилирования хитина составила 85 %. Дистиллиированную воду получали из медицинского аквадистиллятора «Liquam». Синтез композиционных материалов проводили в лабораторных условиях. Для синтеза композита хитозан/брушил готовили растворы гидрофосфата аммония $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ (0,25 моль/л) и нитрата кальция $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ (0,25 моль/л) по 100 мл каждого при температуре 25 °C. Синтез композиционных материалов проводили в лабораторных условиях. Для синтеза композита хитозан/брушил готовили растворы гидрофосфата аммония $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ (0,25 моль/л) и нитрата

кальция $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ (0,25 моль/л) объёмом по 100 мл при температуре 25 °C. В колбы с раствором гидрофосфата аммония добавляли соответственно 0,1, 0,4, 0,8 г хитозана. pH доводили до 5,5 15%-ным раствором HNO_3 . Реакция протекает согласно уравнению (1):



Композит хитозан/гидроксиапатит получали аналогичным образом: к раствору $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ (0,2 моль/л) добавляли раствор $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ той же концентрации, масса добавленного полимера составляла 0,1, 0,4 и 0,8 г, но pH доводили до 12 добавлением 25% раствора аммиака согласно уравнению (2):



Растворы $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ и $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ смешивали, затем к полученным растворам гидроксиапатита и брушита добавляли суспензию хитозана и перемешивали магнитной мешалкой в течение 15 мин. Образовавшийся белый осадок выдерживали в течение 72 часов, затем фильтровали, промывали и высушивали в экскаторе при температуре 80 °C до полного удаления воды. В результате были получены образцы с массовой долей хитозана 0,05, 0,2 и 0,4 мас.% соответственно. Образцы высушивали до постоянной массы и измельчали в порошок, для целей исследования вводили сокращенное наименование образцов.

Табл.1. Обозначение образцов

Tab.1. Designation of samples

Образец	Обозначение
$\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ / хитозан 0,05 мас.%	$\text{CaHPO}_4/\text{X}-0.05$
$\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ / хитозан 0,2 мас.%	$\text{CaHPO}_4/\text{X}-0.2$
$\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ / хитозан 0,4 мас.%	$\text{CaHPO}_4/\text{X}-0.4$
$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ / хитозан 0,05 мас.%	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2/\text{X}-0.05$
$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ / хитозан 0,2 мас.%	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2/\text{X}-0.2$
$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ / хитозан 0,4 мас.%	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2/\text{X}-0.4$

Исследование фазового состава и структурных параметров образцов проводили на дифрактометре XRD-6000 (Япония) на CuK_α -излучении. Анализ фазового состава осуществляли с использованием базы данных PDF 4+ и программы полнопрофильного анализа POWDER CELL. Условия съемки: диапазон углов отражения $2\theta=3\div100$, шаг съемки 3°/мин,

напряжение 40 кВ. По данным рентгенофазового анализа рассчитывали средний размер кристаллитов (OKР) по формуле Шеррера (3).

$$L_{hkl} = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (3)$$

Морфологию и элементный состав полученных композитов исследовали с помощью системы электронно-фокусированных ионных пучков Quanta 200 3D (США) при напряжении 5 кВ, размеры частиц рассчитывали методом «секущих» по уравнению (4):

$$D = \frac{a_1 + a_2 + a_3 + \dots + a_n}{N} \quad (4)$$

ИК-спектры исследуемых образцов регистрировали на ИК-Фурье-спектрометре Bruker Tensor 27 (США) в диапазоне 370–6000 cm^{-1} (на приставке «Алмаз на КРС-5»), $D=4 \text{ cm}^{-1}$, 128 накоплений методом нарушенного полного внутреннего отражения. Краевой угол смачивания и поверхностную энергию измеряли на приборе для измерения краевого угла смачивания DSA25 фирмы KRUSS (Германия) с использованием программного обеспечения ADVANCE. Измерения проводили методом сидящей капли, суть которого заключается в нанесении капель жидкости на поверхность образцов и измерении краевого угла смачивания. Поверхностную энергию рассчитывали после измерения краевого угла смачивания водой и глицерином. Удельную поверхность анализировали методом низкотемпературной газовой адсорбции на приборе TriStar 3020 (США). В качестве адсорбционного газа использовали азот. Температура измерения составляла 100 °C, анализ проводили в течение двух часов в вакууме. Исследование растворимости проводили путем инкубации образцов в физиологическом растворе (0,9 мас.% раствор NaCl) в течение 4 недель при температуре 37°C в термостате. Для расчета средней концентрации ионов кальция ($\text{C}(\text{Ca}^{2+})$ моль/л) и доверительного интервала (при $RD = 0,95$) измерения проводили каждые семь дней в трех параллелях методом трилометрического титрования. Титрование проводили 0,01 молярным раствором динатриевой соли этилендиаминтетрауксусной кислоты (трилоном Б) в присутствии аммиачного буфера с pH = 9–10. В качестве индикатора использовали эриохром черный Т.

Оценку жизнеспособности клеток иммунной системы после инкубации на поверхности исследуемых материалов проводили следующим образом: в ходе анализа на образцы сначала высевали моноциты, выделенные из крови

человека. Моноциты выделяли из крови 5 доноров. Осадок клеток ресуспендировали в бессыроточной среде Macrophage или X-Vivo в концентрации 1×10^6 клеток/мл. Клетки высевали в 12-луночные планшеты с образцами (2 мл на лунку). Затем образцы инкубировали при температуре 37 °C в течение 6 суток. После этого из каждой лунки отбирали супернатант, оставляя в лунке по 500 мкл среды с клетками. В лунки добавляли реагент AlamarBlue (соотношение объемов AlamarBlue/клеточной среды 1/10 по 50 мкл). Клетки с AlamarBlue инкубировали в течение 3 ч при температуре 37 °C в темном месте. После инкубации клеточную среду с AlamarBlue добавляли в 96-луночный планшет (по три лунки для каждого образца). Интенсивность флуоресцентного сигнала измеряли с помощью микроридера Tecan Infinite 200

(Tecan Group Ltd., Маннедорф, Швейцария) при длине волны 540 нм.

Результаты эксперимента и обсуждение

По результатам рентгенофазового анализа установлено, что в двух образцах композиционных материалов основными фазами являются брушит/хитозан и гидроксиапатит/хитозан соответственно (рис. 1). Независимо от изменения концентрации хитозана фазовый состав не меняется, следовательно, в образцах отсутствуют другие соединения, кроме указанных выше. Однако для композита хитозан/брушит наблюдается смещение рефлексов, что может свидетельствовать об изменении межплоскостного расстояния за счет встраивания хитозана в структуру брушита с образованием твердого раствора заполнения.

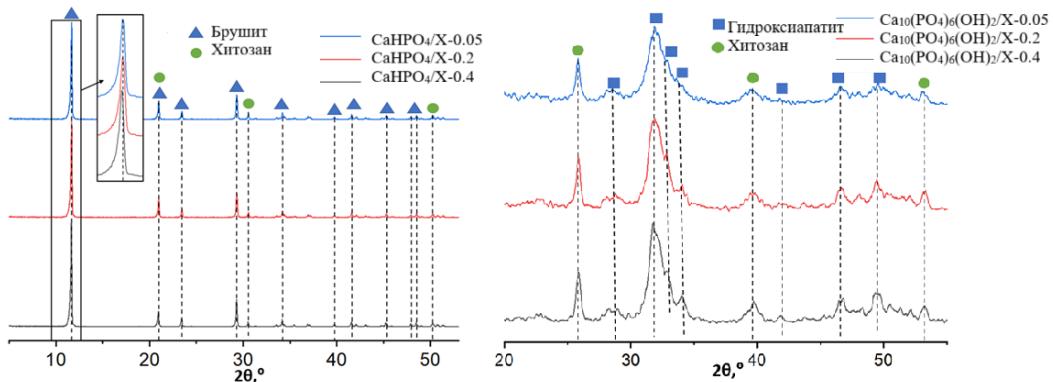


Рис.1. Дифрактограммы образцов а) хитозан/брушит б) хитозан/гидроксиапатит

Fig. 1. Diffraction patterns of samples a) chitosan/brushite b) chitosan/hydroxyapatite

Зависимость значения областей когерентного рассеяния от состава композитов хитозан/гидроксиапатит показала, что средний размер кристаллитов изменяется с увеличением содержания полимера; мы предполагаем, что это может быть связано с тем, что хитозан способствует образованию большего количества центров кристаллизации, что способствует уменьшению размера кристаллитов. В случае образцов хитозан/гидроксиапатит ОКР существенно не меняется с концентрацией хитозана (таблица 2).

Табл. 2. Зависимость размеров кристаллитов от состава композитов

Tab.2. Dependence of crystallite size on the composition of composites

Образец	ОКР, нм
CaHPO ₄ /X-0.05	102
CaHPO ₄ /X-0.2	91
CaHPO ₄ /X-0.4	84
Ca ₁₀ (PO ₄) ₆ (OH) ₂ /X-0.05	16
Ca ₁₀ (PO ₄) ₆ (OH) ₂ /X-0.2	18
Ca ₁₀ (PO ₄) ₆ (OH) ₂ /X-0.4	23

Исследование показало, что все полученные композиты имеют характерные полосы поглощения, обусловленные антисимметричными валентными колебаниями (1024 и 1154 cm^{-1}) связей O-P-O. Полосы при 530 cm^{-1} и 574 cm^{-1} соответствуют колебаниям в тетраэдрах. Широкая полоса в области 3489–3583 cm^{-1} и пик при 3142 cm^{-1} могут быть отнесены к валентным колебаниям связей H-O-H и OH- соответственно (рисунок 2).

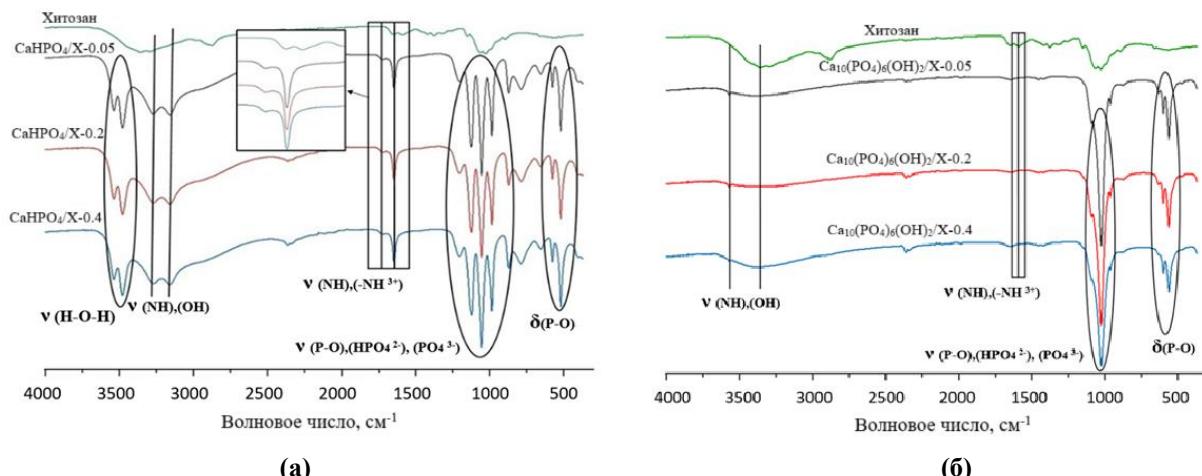


Рис.2. ИК-спектры композитов а) хитозан/брушилт, б) хитозан/гидроксиапатит

Fig. 2. IR spectra of composites a) chitosan/brushite, b) chitosan/hydroxyapatite

Для хитозана широкая полоса поглощения при 3290 cm^{-1} может быть отнесена к валентным и деформационным колебаниям групп $-\text{OH}$ и $-\text{NH}_2$, которые участвуют во внутри- и межмолекулярных связях. Антисимметричные валентные колебания связи $\text{C}-\text{H}$ в метиленовых компонентах хитозана проявляются при 2876 cm^{-1} . Деформационные колебания связанный аминогруппы NH_3^+ в молекулах хитозана соответствуют частоте 1663 cm^{-1} . Для образцов хитозан/гидроксиапатит колебания связи $\text{O}-\text{C}-\text{O}$ проявляются при 877 cm^{-1} (рис. 2б). По смещению полос, соответствующих аминогруппам хитозана в композитах хитозан/брушилт, можно предположить, что происходит фосфорилирование хитозана фосфат-ионами, схема представлена на рисунке 3.

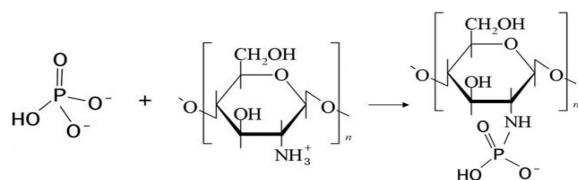


Рис.3. Схема фосфорилирования хитозана ионами фосфата в композитах хитозан/брушилт

Fig. 3. Scheme of chitosan phosphorylation by phosphate ions in chitosan/brushite composites

В композиционных материалах на основе гидроксиапатита фосфорилирование не происходит, так как среда щелочная, а в результате депротонирования аминогрупп хитозана возможно образование хелатного комплекса гидроксиапатита кальция с NH_2 -группами полимера (рис. 4).

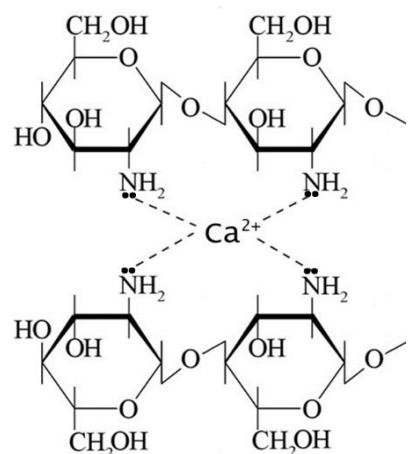


Рис.4. Хелатное соединение кальция с аминогруппами в композитах хитозан/гидроксиапатит

Fig. 4. Calcium chelate compound with amino groups in chitosan/hydroxyapatite composites

Исследование показало, что образцы хитозана/брушиита представлены пластинчатыми частицами (рисунок 5). Средний размер частиц находится в диапазоне 5–6 мкм. Распределение частиц мономодальное.

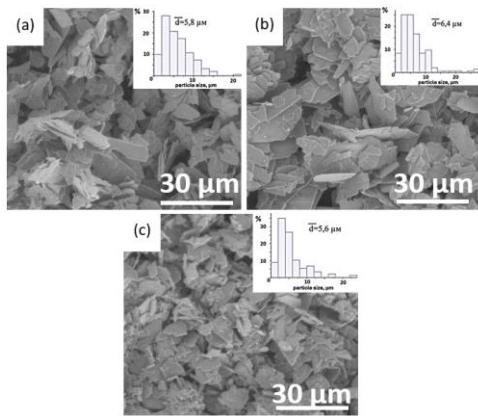


Рис. 5. СЭМ-изображения поверхности композитов хитозан/брушит
а) CaHPO₄/X-0.05; б) CaHPO₄/X-0.2;
в) CaHPO₄/X-0.4

Fig. 5. SEM surface images of chitosan/brushite composites a) CaHPO₄/X-0.05; б) CaHPO₄/X-0.2; в) CaHPO₄/X-0.4

Образцы композитов хитозан/гидроксиапатит представлены агломератами частиц неопределенной формы, что можно увидеть на рисунке 6. Размеры частиц находятся в диапазоне 5–8 мкм.

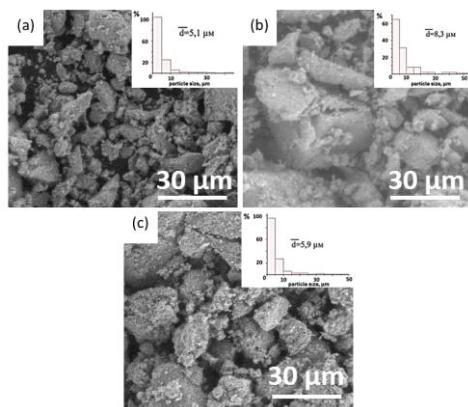


Рис. 6. СЭМ-изображения поверхности композитов хитозан/гидроксиапатит а) Ca₁₀(PO₄)₆(OH)₂/X-0.05; б) Ca₁₀(PO₄)₆(OH)₂/X-0.2; в) Ca₁₀(PO₄)₆(OH)₂/X-0.4

Fig. 6. SEM images of the surface of chitosan/hydroxyapatite composites
а) Ca₁₀(PO₄)₆(OH)₂/X-0.05; б) Ca₁₀(PO₄)₆(OH)₂/X-0.2;
в) Ca₁₀(PO₄)₆(OH)₂/X-0.4

Атомное содержание элементов в образцах обоих типов изменяется в зависимости от соотношения компонентов материалов. С увеличением содержания хитозана в материалах увеличивается содержание углерода и уменьшается содержание кальция.

Поверхностную энергию композиционных материалов рассчитывали через начальные углы смачивания (табл. 3), поскольку образцы являются гидрофильными и капли жидкости не успевают стабилизироваться на поверхности образцов.

Табл. 3. Угол смачивания θ для чистых образцов и композитных материалов

Table 3. Wetting edge angle θ for pure samples and composite materials

Образец	Θ вода, °	Θ глицерин, °
Хитозан	80,57	74,04
CaHPO ₄	15,19	28,16
CaHPO ₄ /X-0.05	21,53	32,37
CaHPO ₄ /X-0.2	15,49	20,05
CaHPO ₄ /X-0.4	20,31	23,51
Ca ₁₀ (PO ₄) ₆ (OH) ₂	17,9	29,22
Ca ₁₀ (PO ₄) ₆ (OH) ₂ /X-0.05	14,09	18,35
Ca ₁₀ (PO ₄) ₆ (OH) ₂ /X-0.2	15,9	21,6
Ca ₁₀ (PO ₄) ₆ (OH) ₂ /X-0.4	15,37	23,7

Значения поверхностной энергии, полярной и дисперсионной составляющих представлены в таблице 4. В образцах CaHPO₄/X значение поверхностной энергии уменьшается с ростом концентрации полимера в композитах, а дисперсионная составляющая энергии увеличивается, что может быть связано с увеличением числа неполярных углеродных цепей хитозана в материалах. Следовательно, согласно соотношениям, значения составляющих стремятся к значениям исходного хитозана, что говорит о полноте покрытия минеральных частиц полимером.

Табл. 4. Поверхностная энергия компонентов и композитов

Table 4. Surface energy of components and composites

Образец	σ^D , мДж/м ²	σ^P , мДж/м ²	σ , мДж/м ²
Хитозан	13,32	12,58	25,89
CaHPO ₄	9,03	64,82	73,85
CaHPO ₄ /X-0.05	8,46	62,99	71,45
CaHPO ₄ /X-0.2	13,62	57,7	71,32

CaHPO ₄ /X-0.4	13,54	55,82	69,36
Ca ₁₀ (PO ₄) ₆ (OH) ₂	9,19	63,45	72,64
Ca ₁₀ (PO ₄) ₆ (OH) ₂ /X-0.05	14,02	57,65	71,67
Ca ₁₀ (PO ₄) ₆ (OH) ₂ /X-0.2	12,94	58,48	71,42
Ca ₁₀ (PO ₄) ₆ (OH) ₂ /X-0.4	11,62	60,57	72,19

В композиционных материалах на основе гидроксиапатита значения поверхностной энергии практически не меняются с изменением количества добавленного полимера. Однако наблюдается увеличение полярной составляю-

щей энергии, что свидетельствует об ионных взаимодействиях в полученных композитах.

Методом трилонометрического титрования установлено, что с увеличением концентрации хитозана в композитах на основе брушиита увеличивается количество высвобождающихся ионов кальция, что представлено на рисунке 7. Предполагается, что увеличение растворимости может быть связано с протонированием аминогрупп хитозана кислой солью гидрофосфата кальция.

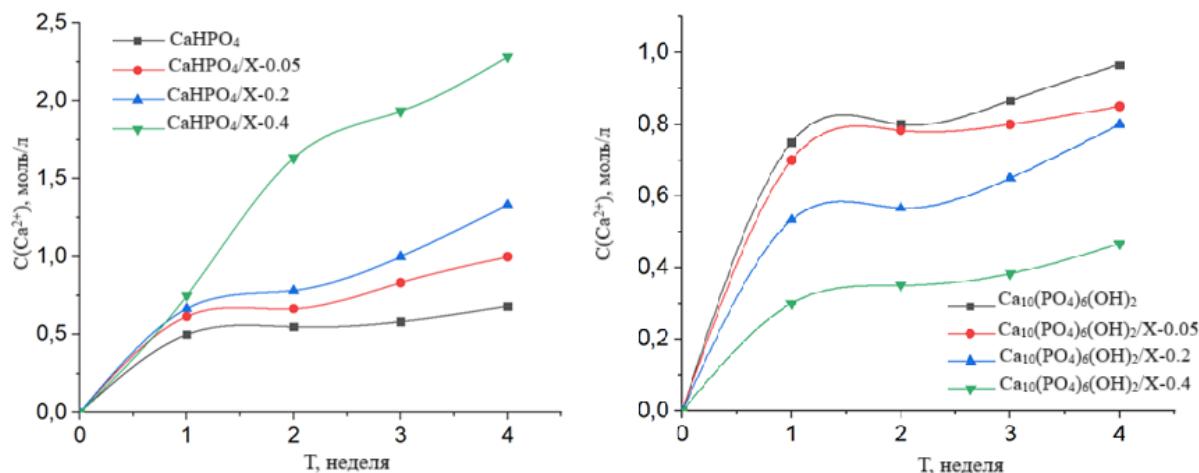


Рис. 7. Изменение концентрации Ca^{2+} в композиционных материалах а) хитозан/брушиит, б) хитозан/гидроксиапатит

Fig. 7. Change in the concentration of Ca^{2+} in composite materials a) chitosan/brushite, b) chitosan/hydroxyapatite

На рисунке 7б представлен график изменения концентрации ионов кальция, высвобождающихся в процессе измерения растворимости образцов на основе гидроксиапатита. Исследование показало, что композиты хитозан/гидроксиапатит снижают растворимость с увеличением содержания полимера. При этом хитозан не протонирован, а представляет собой полимерное покрытие гидроксиапатита, что затрудняет диффузию в структуре композитов, что приводит к снижению выхода ионов кальция.

Для всех образцов была рассчитана площадь удельной поверхности $S_{уд}$ (таблица 5). В композитах на основе гидроксиапатита $S_{уд}$ уменьшается с увеличением содержания полимера. Это можно объяснить тем, что полимер заполняет поры в фосфате кальция. В образцах на основе брушиита величина $S_{уд}$ также уменьшается с увеличением концентрации хитозана. В композитном материале на основе брушиита с

максимальным содержанием хитозана поры не обнаружены, поэтому рассчитать $S_{уд}$ не представляется возможным.

Табл. 5. Площадь удельной поверхности $S_{уд}$

Table 5. Specific surface area of composite materials

Образец	$S_{уд}$, $\text{м}^2/\text{г}$
Ca ₁₀ (PO ₄) ₆ (OH) ₂	82.4626 \pm 0.2714
Ca ₁₀ (PO ₄) ₆ (OH) ₂ /X-0.05	81.5073 \pm 0.1864
Ca ₁₀ (PO ₄) ₆ (OH) ₂ /X-0.2	82.1257 \pm 0.1940
Ca ₁₀ (PO ₄) ₆ (OH) ₂ /X-0.4	67.8303 \pm 0.1334
CaHPO ₄	15.5804 \pm 0.0753
CaHPO ₄ /X-0.05	6.9261 \pm 0.0427
CaHPO ₄ /X-0.2	4.7343 \pm 0.0701
CaHPO ₄ /X-0.4	-

Исследование жизнеспособности макрофагов в присутствии материалов показало, что добавление хитозана улучшает биосовместимость

минерального компонента (рисунок 8). Особенно это заметно в случае гидроксиапатита.

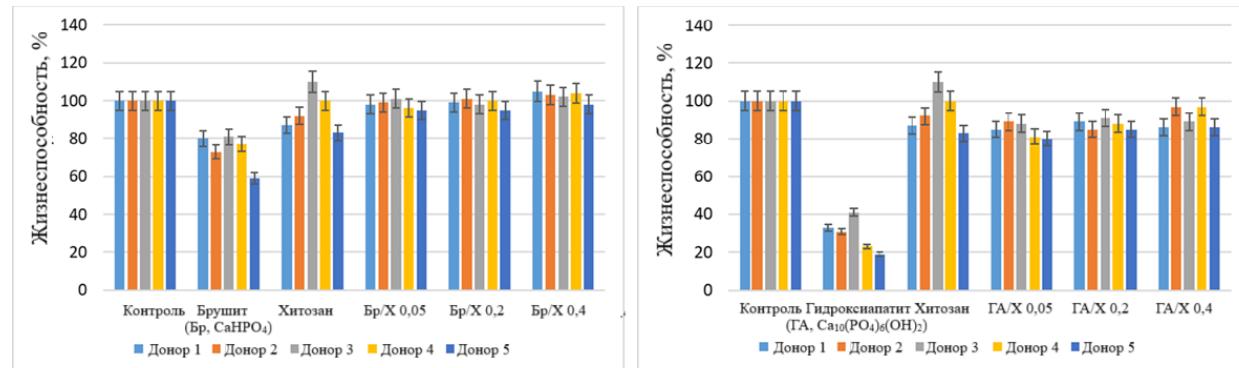


Рис.8. Изменение концентрации Ca^{2+} в композиционных материалах а) хитозан/брушит, б) хитозан

Fig. 8. Viability of macrophages in the presence of materials a) chitosan/brushite, b) chitosan/hydroxyapatite

Жизнеспособность клеток в присутствии чистого хитозана является самой высокой среди всех материалов, а у некоторых доноров даже выше, чем в контрольном образце. Чистый брушит показывает значения 60–80 %, однако добавление хитозана в концентрации 0,05–0,4% повышает жизнеспособность клеток до значений, сопоставимых с контрольным образцом. Внутри серии наблюдается увеличение жизнеспособности с увеличением концентрации хитозана, образец $\text{CaHPO}_4/\text{X}-0.4$ показывает самые высокие значения 98–105%. Чистый гидроксиапатит демонстрирует низкую жизнеспособность макрофагов. В наших предыдущих исследованиях с гидроксиапатитом мы получили схожие результаты: в присутствии чистого ГА большинство макрофагов погибало, но покрытие поверхности ГА полимером значительно улучшало его биосовместимость [57, 58]. В данном случае мы имеем схожий результат: добавление хитозана даже в минимальной концентрации позволяет повысить показатель жизнеспособности до 80–90 %. При сравнении двух групп материалов можно отметить, что материалы на основе гидроксиапатита обладают более низкой жизнеспособностью клеток, чем материалы на основе брушита. Это может быть связано с характером химического взаимодействия компонентов системы на поверхности образцов, поскольку концентрации исходных компонентов и элементный состав материалов близки. Однако при разных значениях рН среды взаимодействие происходит по-разному. С точки зрения биосовместимости образование

брушита и фосфорилирование являются более предпочтительным процессом, однако растворимость таких материалов происходит значительно быстрее, чем у материалов на основе гидроксиапатита, и в некоторых случаях этот фактор может быть более существенным, при разнице в жизнеспособности в пределах 10–15 %.

Заключение

Получены композиционные материалы на основе брушита и гидроксиапатита с добавлением хитозана с содержанием 0,05, 0,2, 0,4 мас.%. Установлено, что добавление хитозана не влияет на фазовую структуру материалов, появления посторонних рефлексов не наблюдается, однако наблюдается смещение рефлексов, что может свидетельствовать об образовании твердого раствора внедрения за счет встраивания хитозана в структуру брушита. Также с увеличением содержания хитозана в брушите уменьшается средний размер кристаллитов. По данным ИК-спектров, в образце хитозан/брушит наблюдается смещение полос, соответствующих аминогруппам хитозана, что может свидетельствовать о фосфорилировании аминогрупп хитозана фосфат-ионами брушита, для образца с гидроксиапатитом также наблюдается смещение полос аминогрупп, что может свидетельствовать об образовании хелатного комплекса между ионами кальция гидроксиапатита и аминогруппами хитозана. Морфология композитов на основе брушита представле-

на пластинчатыми частицами со средним размером в диапазоне 5-6 мкм, композиты на основе гидроксиапатита представлены частицами без определенной геометрической формы, со средним размером в диапазоне 5-8 мкм. Исследование $S_{уд}$ показало, что с увеличением содержания хитозана в образце с брушиком происходит уменьшение размера пор, для образца хитозан/гидроксиапатит размер пор изменяется незначительно. Измерение краевого угла и потенциальной энергии показало, что с увеличением концентрации хитозана в композитах на основе брушика компоненты поверхностной энергии стремятся к значениям исходного хитозана, тогда как в композитах на основе ГА с ростом концентрации хитозана увеличивается полярная компонента поверхностной энергии, что свидетельствует об увеличении числа ионных взаимодействий в образцах. Высвобождение ионов кальция с ростом концентрации хитозана в композитах на основе брушика увеличивается за счет протонирования аминогрупп хитозана, тогда как в образцах на основе ГА оно уменьшается из-за покрытия гидроксиапатита полимерной пленкой хитозана. Исследование жизнеспособности макрофагов в присутствии материалов показывает, что добавление хитозана значительно повышает биосовместимость этих материалов, особенно гидроксиапатита. Чистый хитозан демонстрирует наибольшую жизнеспособность клеток, часто превосходящую контрольный образец, в то время как чистые брушик и гидроксиапатит демонстрируют сравнительно более низкую жизнеспособность. Однако включение хитозана в эти материалы, даже в низких концентрациях, значительно улучшает жизнеспособность клеток, а более высокие концентрации хитозана дают еще лучшие результаты. Например, композиты брушика-хитозана с 0,4 % хитозана достигли показателей жизнеспособности 98–105 %, что сопоставимо или превышает контроль. Материалы на основе гидроксиапатита, как правило, демонстрируют более низкую жизнеспособность, чем материалы на основе брушика, вероятно, из-за различий в поверхностных взаимодействиях и химическом поведении при различных условиях pH. Хотя брушик обеспечивает лучшую биосовместимость благодаря своим химическим свойствам и процессам фосфорилирования, его более быстрая растворимость по сравнению с гидроксиапатитом может быть ограничивающим фактором в некоторых при-

ложениях. В целом, результаты подчеркивают важность хитозана в улучшении биосовместимости материалов на основе минералов, особенно при разработке материалов для биомедицинских применений, где жизнеспособность клеток и стабильность материала должны быть сбалансированы.

Список литературы

1. Chen X. Calcium Phosphate-Based Nanomaterials: Preparation, Multifunction, and Application for Bone Tissue Engineering / X. Chen, H. Li, Y. Ma, Y. Jiang // Molecules. – 2023. – Vol. 28. – P. 4790.
2. Zhang Y. The Osteoinductivity of Calcium Phosphate-Based Biomaterials: A Tight Interaction With Bone Healing / Y. Zhang, T. Shu, S. Wang, Z. Liu, Y. Cheng, A. Li, D. Pei // Front Bioeng Biotechnol. – 2022. – Vol. 10. – P. 911180.
3. Tang Z. The material and biological characteristics of osteoinductive calcium phosphate ceramics / Z. Tang, X. Li, Y. Tan, H. Fan, X. Zhang // Regen. Biomater. – 2018. – Vol. 5. – P. 43-59.
4. Díaz-Cuenca A. Biocompatible calcium phosphate-based ceramics and composites / A. Díaz-Cuenca, D. Rabadjieva, K. Sezanova, R. Gergulova, R. Ilieva, S. Tepavitcharova // Mater. Today. – 2022. – Vol. 61. – P. 1217-1225.
5. Gallo M. Resorption of calcium phosphate materials: Considerations on the in vitro evaluation / M. Gallo, S. Tadier, S. Meille, J. Chevalier // J. Eur. Ceram. – 2018. – Vol. 38. – P. 899-914.
6. Jeong J. Bioactive calcium phosphate materials and applications in bone regeneration / J. Jeong, J.H. Kim, J.H. Shim, N.S. Hwang, C.Y. Heo // Biomater. Res. – 2019. – Vol. 23. – P. 4.
7. Hou X. Calcium phosphate-based biomaterials for bone repair / X. Hou, L. Zhang, Z. Zhou, X. Luo, T. Wang, X. Zhao, L. Zheng // J. Funct. Biomater. – 2022. – Vol. 13. – P. 187.
8. Fosca M. Factors influencing the drug release from calcium phosphate cements / M. Fosca, J.V. Rau, V. Uskoković // Bioact. Mater. – 2022. – Vol. 7. – P. 341-363.
9. Su Y. Biofunctionalization of metallic implants by calcium phosphate coatings / Y. Su, I. Cockerill, Y. Zheng, L. Tang, Y.X. Qin, D. Zhu // Bioact. Mater. – 2019. – Vol. 4. – P. 196-206.
10. Nikolova M. P. Advances in multifunctional bioactive coatings for metallic bone implants / M.P. Nikolova, M.D. Apostolova // Materials. – 2022. – Vol. 16. – P. 183.
11. Dehghanhadikolaei A. Coating techniques for functional enhancement of metal implants for bone replacement: a review / A. Dehghanhadikolaei, B. Fotovvati // Materials. – 2019. – Vol. 12. – P. 1795.

12. Qiu C. Preparation and application of calcium phosphate nanocarriers in drug delivery / C. Qiu, Y. Wu, Q. Guo, Q. Shi, J. Zhang, Y. Meng, J. Wang // Materials Today Bio. – 2022. – Vol. 17. – P. 100501.
13. Huang D. Calcium phosphate nanocarriers for drug delivery to tumors: imaging, therapy and theranostics / D. Huang, B. He, P. Mi // Biomater. Sci. – 2019. – Vol. 7. – P. 3942-3960.
14. Dorozhkin S. V. Biological and medical significance of calcium phosphates / S.V. Dorozhkin, M. Epple // Angew. Chem. Int. Ed. – 2002. – Vol. 41. – P. 3130-3146.
15. Osuchukwu O. A. Synthesis techniques, characterization and mechanical properties of natural derived hydroxyapatite scaffolds for bone implants: A review / O.A. Osuchukwu, A. Salihi, I. Abdullahi, B. Abdulkareem, C.S. Nwannenna // SN Applied Sciences. – 2021. – Vol. 3. – P. 1-23.
16. Kumar R. Hydroxyapatite: a versatile bioceramic for tissue engineering application / R. Kumar, S. Mohanty // J. Inorg. Organomet. Polym. Mater. – 2022. – Vol. 32. – P. 4461-4477.
17. Sakai S. Comparative study on the resorbability and dissolution behavior of octacalcium phosphate, β -tricalcium phosphate, and hydroxyapatite under physiological conditions / S. Sakai, T. Anada, K. Tsuchiya, H. Yamazaki, H.C. Margolis, O. Suzuki // Dent. Mater. J. – 2016. – Vol. 35. – P. 216-224.
18. Kuranov G. Solubility of hydroxyapatite as a function of solution composition (experiment and modeling) / G. Kuranov, K. Mikhelson, A. Puzyk // Springer International Publishing. – 2020. – P. 39-58.
19. Ginebra M. P. Cements as bone repair materials / M.P. Ginebra, E.B. Montufar // Bone repair biomaterials. – 2019. – P. 233-271.
20. Theiss F. Biocompatibility and resorption of a brushite calcium phosphate cement / F. Theiss, D. Apelt, B. Brand, A. Kutter, K. Zlinszky, M. Bohner, B. Von Rechenberg // Biomaterials. – 2005. – Vol. 26. – P. 4383-4394.
21. Shi H. Hydroxyapatite based materials for bone tissue engineering: A brief and comprehensive introduction / H. Shi, Z. Zhou, W. Li, Y. Fan, Z. Li, J. Wei // Crystals. – 2021. – Vol. 11. – P. 149.
22. Ielo I. Recent advances in hydroxyapatite-based biocomposites for bone tissue regeneration in orthopedics / I. Ielo, G. Calabrese, G. De Luca, S. Conoci // Int. J. Mol. Sci. – 2022. – Vol. 23. – P. 9721.
23. Eliaz N. Calcium phosphate bioceramics: a review of their history, structure, properties, coating technologies and biomedical applications / N. Eliaz, N. Metoki // Materials. – 2017. – Vol. 10. – P. 334.
24. Guo L. The role of natural polymers in bone tissue engineering / L. Guo, Z. Liang, L. Yang, W. Du, T. Yu, H. Tang, H. Qiu // J. Control Release. – 2021. – Vol. 338. – P. 571-582.
25. Zhang D. The development of collagen based composite scaffolds for bone regeneration / D. Zhang, X. Wu, J. Chen, K. Lin // Bioact. Mater. – 2018. – Vol. 3. – P. 129-138.
26. Mallick M. An overview of collagen/bioceramic and synthetic collagen for bone tissue engineering / M. Mallick, R.P. Are, A.R. Babu // Materialia. – 2022. – Vol. 22. – P. 101391.
27. Soundarya S. P. Bone tissue engineering: Scaffold preparation using chitosan and other biomaterials with different design and fabrication techniques / S.P. Soundarya, A.H. Menon, S.V. Chandran, N. Selvamurugan // Int. J. Biol. Macromol. – 2018. – Vol. 119. – P. 1228-1239.
28. Hussin M. S. F. A bibliometric analysis of the global trend of using alginate, gelatine, and hydroxyapatite for bone tissue regeneration applications / M.S.F. Hussin, A. Mohd Serah, K.A. Azlan, H.Z. Abdullah, M.I. Idris, I. Ghazali, A.A. Zakaria // Polymers. – 2021. – Vol. 13. – P. 647.
29. Farokhi M. Silk fibroin/hydroxyapatite composites for bone tissue engineering / M. Farokhi, F. Mottaghitalab, S. Samani, M.A. Shokrgozar, S.C. Kundu, R.L. Reis, D.L. Kaplan // Biotechnol. Adv. – 2018. – Vol. 36. – P. 68-91.
30. Sahoo D. R. Alginate and its application to tissue engineering / D.R. Sahoo, T. Biswal // SN Applied Sciences. – 2021. – Vol. 3. – P. 30.
31. Janmohammadi M. Cellulose-based composite scaffolds for bone tissue engineering and localized drug delivery / M. Janmohammadi, Z. Nazemi, A.O.M. Salehi, A. Seyfoori, J.V. John, M.S. Nourbakhsh, M. Akbari // Bioact. Mater. – 2023. – Vol. 20. – P. 137-163.
32. Torgbo S. Bacterial cellulose-based scaffold materials for bone tissue engineering / S. Torgbo, P. Sukyai // Appl. Mater. Today. – 2018. – Vol. 11. – P. 34-49.
33. Mohd Roslan M. R. The state of starch/hydroxyapatite composite scaffold in bone tissue engineering with consideration for dielectric measurement as an alternative characterization technique / M.R. Mohd Roslan, N.L. Mohd Kamal, M.F. Abdul Khalid, N.F. Mohd Nasir, E.M. Cheng, C.Y. Beh, M.S. Mohamed // Materials. – 2021. – Vol. 14. – P. 1960.
34. Salama A. Recent progress in preparation and applications of chitosan/calcium phosphate composite materials / A. Salama // Int. J. Biol. Macromol. – 2021. – Vol. 178. – P. 240-252.
35. Pighinelli L. Chitosan-hydroxyapatite composites / L. Pighinelli, M. Kucharska // Carbohydr. Polym. – 2013. – Vol. 93. – P. 256-262.
36. Kedir W. M. Pharmaceutical and drug delivery applications of chitosan biopolymer and its

- modified nanocomposite: A review / W.M. Kedir, G.F. Abdi, M.M. Goro, L.D. Tolesa // *Heliyon*. – 2022. – Vol. 8. – P. e10174.
37. Islam M. M. Chitosan based bioactive materials in tissue engineering applications-A review / M.M. Islam, M. Shahruzzaman, S. Biswas, M.N. Sakib, T.U. Rashid // *Bioact. Mater.* – 2020. – Vol. 5. – P. 164-183.
38. Ressler A. Chitosan-based biomaterials for bone tissue engineering applications: a short review / A. Ressler // *Polymers*. – 2022. – Vol. 14. – P. 3430.
39. He X. Enhanced healing of rat calvarial defects with MSCs loaded on BMP-2 releasing chitosan/alginate/hydroxyapatite scaffolds / X. He, Y. Liu, X. Yuan, L. Lu // *PLoS One*. – 2014. – Vol. 9. – P. e104061.
40. Oliveira J. M. Novel hydroxyapatite/chitosan bilayered scaffold for osteochondral tissue-engineering applications: Scaffold design and its performance when seeded with goat bone marrow stromal cells / J.M. Oliveira, M.T. Rodrigues, S.S. Silva, P.B. Malafaya, M.E. Gomes, C.A. Viegas, R.L. Reis // *Biomaterials*. – 2006. – Vol. 27. – P. 6123-6137.
41. Biazar E. Bone reconstruction in rat calvarial defects by chitosan/hydroxyapatite nanoparticles scaffold loaded with unrestricted somatic stem cells / E. Biazar, S. Heidari Keshel, M.R. Tavirani, R. Jahandideh // *Artif. cells nanomed. biotechnol.* – 2015. – Vol. 43. – P. 112-116.
42. Li L. Synergistic anti-inflammatory and osteogenic n-HA/resveratrol/chitosan composite microspheres for osteoporotic bone regeneration / L. Li, M. Yu, Y. Li, Q. Li, H. Yang, M. Zheng, L. Gui // *Bioact. Mater.* – 2021. – Vol. 6. – P. 1255-1266.
43. Xue Z. Rapid construction of polyether-etherketone (PEEK) biological implants incorporated with brushite and antibiotics for anti-infection and enhanced osseointegration / Z. Xue, Z. Wang, J. Huang, W. Wu, M. Chen, X. Hao, S. Weng // *Mater. Sci. Eng. C*. – 2020. – Vol. 111. – P. 110782.
44. Ghorbani F. M. PCL/chitosan/Zn-doped nHA electrospun nanocomposite scaffold promotes adipose derived stem cells adhesion and proliferation / F.M. Ghorbani, B. Kaffashi, P. Shokrollahi, E. Seyedjafari, A. Ardestirylajimi // *Carbohydr. Polym.* – 2015. – Vol. 118. – P. 133-142.
45. Šupová M. Problem of hydroxyapatite dispersion in polymer matrices: a review / M. Šupová // *J. Mater. Sci.: Mater. Med.* – 2009. – Vol. 20. – P. 1201-1213.
46. Hu Q. Preparation and characterization of biodegradable chitosan/hydroxyapatite nanocomposite rods via in situ hybridization: a potential material as internal fixation of bone fracture / Q. Hu, B. Li, M. Wang, J. Shen // *Biomaterials*. – 2004. – Vol. 25. – P. 779-785.
47. Chacon E. L. Collagen-chitosan-hydroxyapatite composite scaffolds for bone repair in ovariectomized rats / E.L. Chacon, M.R.V. Bertolo, A.M. de Guzzi Plepis, V. da Conceição Amaro Martins, G.R. Dos Santos, C.A.L. Pinto, M.R. da Cunha // *Sci. Rep.* – 2023. – Vol. 13. – P. 28.
48. Dorozhkin S. V. Biological and medical significance of calcium phosphates / S.V. Dorozhkin, M. Epple // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2002. – Vol. 41. – P. 3130-3146.
49. Sakai S. Comparative study on the resorbability and dissolution behavior of octacalcium phosphate, β -tricalcium phosphate, and hydroxyapatite under physiological conditions / S. Sakai, T. Anada, K. Tsuchiya, H. Yamazaki, H.C. Margolis, O. Suzuki // *Dent. Mater.* J. – 2016. – Vol. 35. – P. 216-234.
50. Lee H. J. Incorporation of chitosan-alginate complex into injectable calcium phosphate cement system as a bone graft material / H.J. Lee, B. Kim, A.R. Padalhin, B.T. Lee // *Mater. Sci. Eng. C*. – 2019. – Vol. 94. – P. 385-392.
51. Liu D. Biodegradable cements for bone regeneration / D. Liu, C. Cui, W. Chen, J. Shi, B. Li, S. Chen // *biot. Biomater.* – 2023. – Vol. 14. – P. 134.
52. Bohner M. Calcium orthophosphates in medicine: from ceramics to calcium phosphate cements / M. Bohner // *Injury*. – 2000. – Vol. 31. – P. 37-47.
53. Tripathi G. Fabrication and characterization of cellulose nano crystal and soya modified injectable brushite bone cement for enhanced bone regeneration / G. Tripathi, M. Park, M. Hossain, S.B. Im, B.T. Lee // *Int. J. Biol. Macromol.* – 2022. – Vol. 221. – P. 1536-1544.
54. de Franca Silva Azevedo A. C. Brushite bone cement containing polyethylene glycol for bone regeneration / A.C. de Franca Silva Azevedo, O.C. Morúa, G.G. de Lima, H.N. da Silva, J. da Silva Ferreira, M.V.L. Fook, M.J.C. de Sá // *Bio-med Mater Eng.* – 2022. – Vol. 33. – P. 221-233.
55. Lodoso-Torrecilla I. Calcium phosphate cements: Optimization toward biodegradability / I. Lodoso-Torrecilla, J.J. van den Beucken, J.A. Jansen // *Acta Biomater.* – 2021. – Vol. 119. – P. 1-12.
56. Golovanova O. A. Preparation of calcium phosphate/chitosan granules / O.A. Golovanova // *Inorg. Mater.* – 2021. – Vol. 57. – P. 950-957.
57. Lytkina D. Biocompatible Composite Materials Based on Porous Hydroxyapatite Ceramics and Copolymer of Lactide and Glycolide / D. Lytkina, L. Heinrich, E. Churina, I. Kurzina // *Materials*. – 2021. – Vol. 14. – P. 2168.
58. Lytkina D. Obtaining Biocompatible Porous Composite Material Based on Zinc-

Modified Hydroxyapatite and Lactide-Glycolide Copolymer / D. Lytkina, A. Gutsalova, D. Fedorishin, I. Kurzina // Crystals. – 2021. – Vol. 11. – P. 1519.

Информация об авторах

И. А. Курзина – доктор физико-математических наук, доцент, заведующий кафедрой природных соединений, фармацевтической и медицинской химии НИ ТГУ.

Д. Н. Лыткина – кандидат технических наук, доцент кафедры природных соединений, фармацевтической и медицинской химии НИ ТГУ.

Р. Т. Садыков – аспирант кафедры высокомолекулярных соединений, младший научный сотрудник НИ ТГУ.

References

1. Chen X. Calcium Phosphate-Based Nanomaterials: Preparation, Multifunction, and Application for Bone Tissue Engineering / X. Chen, H. Li, Y. Ma, Y. Jiang // Molecules. – 2023. – Vol. 28. – P. 4790.
2. Zhang Y. The Osteoinductivity of Calcium Phosphate-Based Biomaterials: A Tight Interaction With Bone Healing / Y. Zhang, T. Shu, S. Wang, Z. Liu, Y. Cheng, A. Li, D. Pei // Front Bioeng Biotechnol. – 2022. – Vol. 10. – P. 911180.
3. Tang Z. The material and biological characteristics of osteoinductive calcium phosphate ceramics / Z. Tang, X. Li, Y. Tan, H. Fan, X. Zhang // Regen. Biomater. – 2018. – Vol. 5. – P. 43-59.
4. Díaz-Cuenca A. Biocompatible calcium phosphate-based ceramics and composites / A. Díaz-Cuenca, D. Rabadjieva, K. Sezanova, R. Gergulova, R. Ilieva, S. Tepavitcharova // Mater. Today. – 2022. – Vol. 61. – P. 1217-1225.
5. Gallo M. Resorption of calcium phosphate materials: Considerations on the in vitro evaluation / M. Gallo, S. Tadier, S. Meille, J. Chevalier // J. Eur. Ceram. – 2018. – Vol. 38. – P. 899-914.
6. Jeong J. Bioactive calcium phosphate materials and applications in bone regeneration / J. Jeong, J.H. Kim, J.H. Shim, N.S. Hwang, C.Y. Heo // Biomater. Res. – 2019. – Vol. 23. – P. 4.
7. Hou X. Calcium phosphate-based biomaterials for bone repair / X. Hou, L. Zhang, Z. Zhou, X. Luo, T. Wang, X. Zhao, L. Zheng // J. Funct. Biomater. – 2022. – Vol. 13. – P. 187.
8. Fosca M. Factors influencing the drug release from calcium phosphate cements / M. Fosca, J.V. Rau, V. Uskoković // Bioact. Mater. – 2022. – Vol. 7. – P. 341-363.
9. Su Y. Biofunctionalization of metallic implants by calcium phosphate coatings / Y. Su, I. Cockerill, Y. Zheng, L. Tang, Y.X. Qin, D. Zhu // Bioact. Mater. – 2019. – Vol. 4. – P. 196-206.
10. Nikolova M. P. Advances in multifunctional bioactive coatings for metallic bone implants / M.P. Nikolova, M.D. Apostolova // Materials. – 2022. – Vol. 16. – P. 183.
11. Dehghanghadikolaei A. Coating techniques for functional enhancement of metal implants for bone replacement: a review / A. Dehghanghadikolaei, B. Fotovvati // Materials. – 2019. – Vol. 12. – P. 1795.
12. Qiu C. Preparation and application of calcium phosphate nanocarriers in drug delivery / C. Qiu, Y. Wu, Q. Guo, Q. Shi, J. Zhang, Y. Meng, J. Wang // Materials Today Bio. – 2022. – Vol. 17. – P. 100501.
13. Huang D. Calcium phosphate nanocarriers for drug delivery to tumors: imaging, therapy and theranostics / D. Huang, B. He, P. Mi // Biomater. Sci. – 2019. – Vol. 7. – P. 3942-3960.
14. Dorozhkin S. V. Biological and medical significance of calcium phosphates / S.V. Dorozhkin, M. Epple // Angew. Chem. Int. Ed. – 2002. – Vol. 41. – P. 3130-3146.
15. Osuchukwu O. A. Synthesis techniques, characterization and mechanical properties of natural derived hydroxyapatite scaffolds for bone implants: A review / O.A. Osuchukwu, A. Salihi, I. Abdullahi, B. Abdulkareem, C.S. Nwannenna // SN Applied Sciences. – 2021. – Vol. 3. – P. 1-23.
16. Kumar R. Hydroxyapatite: a versatile bioceramic for tissue engineering application / R. Kumar, S. Mohanty // J. Inorg. Organomet. Polym. Mater. – 2022. – Vol. 32. – P. 4461-4477.
17. Sakai S. Comparative study on the resorbability and dissolution behavior of octacalcium phosphate, β -tricalcium phosphate, and hydroxyapatite under physiological conditions / S. Sakai, T. Anada, K. Tsuchiya, H. Yamazaki, H.C. Margolis, O. Suzuki // Dent. Mater. J. – 2016. – Vol. 35. – P. 216-224.
18. Kuranov G. Solubility of hydroxyapatite as a function of solution composition (experiment and modeling) / G. Kuranov, K. Mikhelson, A. Puzyk // Springer International Publishing. – 2020. – P. 39-58.
19. Ginebra M. P. Cements as bone repair materials / M.P. Ginebra, E.B. Montufar // Bone repair biomaterials. – 2019. – P. 233-271.
20. Theiss F. Biocompatibility and resorption of a brushite calcium phosphate cement / F. Theiss, D. Apelt, B. Brand, A. Kutter, K. Zlinszky, M. Bohner, B. Von Rechenberg // Biomaterials. – 2005. – Vol. 26. – P. 4383-4394.
21. Shi H. Hydroxyapatite based materials for bone tissue engineering: A brief and comprehensive introduction / H. Shi, Z. Zhou, W. Li, Y. Fan, Z. Li, J. Wei // Crystals. – 2021. – Vol. 11. – P. 149.

22. Ielo I. Recent advances in hydroxyapatite-based biocomposites for bone tissue regeneration in orthopedics / I. Ielo, G. Calabrese, G. De Luca, S. Conoci // *Int. J. Mol. Sci.* – 2022. – Vol. 23. – P. 9721.
23. Eliaz N. Calcium phosphate bioceramics: a review of their history, structure, properties, coating technologies and biomedical applications / N. Eliaz, N. Metoki // *Materials.* – 2017. – Vol. 10. – P. 334.
24. Guo L. The role of natural polymers in bone tissue engineering / L. Guo, Z. Liang, L. Yang, W. Du, T. Yu, H. Tang, H. Qiu // *J. Control Release.* – 2021. – Vol. 338. – P. 571-582.
25. Zhang D. The development of collagen based composite scaffolds for bone regeneration / D. Zhang, X. Wu, J. Chen, K. Lin // *Bioact. Mater.* – 2018. – Vol. 3. – P. 129-138.
26. Mallick M. An overview of collagen/bioceramic and synthetic collagen for bone tissue engineering / M. Mallick, R.P. Are, A.R. Babu // *Materialia.* – 2022. – Vol. 22. – P. 101391.
27. Soundarya S. P. Bone tissue engineering: Scaffold preparation using chitosan and other biomaterials with different design and fabrication techniques / S.P. Soundarya, A.H. Menon, S.V. Chandran, N. Selvamurugan // *Int. J. Biol. Macromol.* – 2018. – Vol. 119. – P. 1228-1239.
28. Hussin M. S. F. A bibliometric analysis of the global trend of using alginate, gelatine, and hydroxyapatite for bone tissue regeneration applications / M.S.F. Hussin, A. Mohd Serah, K.A. Azlan, H.Z. Abdullah, M.I. Idris, I. Ghazali, A.A. Zakaria // *Polymers.* – 2021. – Vol. 13. – P. 647.
29. Farokhi M. Silk fibroin/hydroxyapatite composites for bone tissue engineering / M. Farokhi, F. Mottaghitalab, S. Samani, M.A. Shokrgozar, S.C. Kundu, R.L. Reis, D.L. Kaplan // *Biotechnol. Adv.* – 2018. – Vol. 36. – P. 68-91.
30. Sahoo D. R. Alginate and its application to tissue engineering / D.R. Sahoo, T. Biswal // *SN Applied Sciences.* – 2021. – Vol. 3. – P. 30.
31. Janmohammadi M. Cellulose-based composite scaffolds for bone tissue engineering and localized drug delivery / M. Janmohammadi, Z. Nazemi, A.O.M. Salehi, A. Seyfoori, J.V. John, M.S. Nourbakhsh, M. Akbari // *Bioact. Mater.* – 2023. – Vol. 20. – P. 137-163.
32. Torgbo S. Bacterial cellulose-based scaffold materials for bone tissue engineering / S. Torgbo, P. Sukyai // *Appl. Mater. Today.* – 2018. – Vol. 11. – P. 34-49.
33. Mohd Roslan M. R. The state of starch/hydroxyapatite composite scaffold in bone tissue engineering with consideration for dielectric measurement as an alternative characterization technique / M.R. Mohd Roslan, N.L. Mohd Kamal, M.F. Abdul Khalid, N.F. Mohd Nasir, E.M. Cheng, C.Y. Beh, M.S. Mohamed // *Materials.* – 2021. – Vol. 14. – P. 1960.
34. Salama A. Recent progress in preparation and applications of chitosan/calcium phosphate composite materials / A. Salama // *Int. J. Biol. Macromol.* – 2021. – Vol. 178. – P. 240-252.
35. Pighinelli L. Chitosan-hydroxyapatite composites / L. Pighinelli, M. Kucharska // *Carbohydr. Polym.* – 2013. – Vol. 93. – P. 256-262.
36. Kedir W. M. Pharmaceutical and drug delivery applications of chitosan biopolymer and its modified nanocomposite: A review / W.M. Kedir, G.F. Abdi, M.M. Goro, L.D. Tolesa // *Heliyon.* – 2022. – Vol. 8. – P. e10174.
37. Islam M. M. Chitosan based bioactive materials in tissue engineering applications-A review / M.M. Islam, M. Shahruzzaman, S. Biswas, M.N. Sakib, T.U. Rashid // *Bioact. Mater.* – 2020. – Vol. 5. – P. 164-183.
38. Ressler A. Chitosan-based biomaterials for bone tissue engineering applications: a short review / A. Ressler // *Polymers.* – 2022. – Vol. 14. – P. 3430.
39. He X. Enhanced healing of rat calvarial defects with MSCs loaded on BMP-2 releasing chitosan/alginate/hydroxyapatite scaffolds / X. He, Y. Liu, X. Yuan, L. Lu // *PLoS One.* – 2014. – Vol. 9. – P. e104061.
40. Oliveira J. M. Novel hydroxyapatite/chitosan bilayered scaffold for osteochondral tissue-engineering applications: Scaffold design and its performance when seeded with goat bone marrow stromal cells / J.M. Oliveira, M.T. Rodrigues, S.S. Silva, P.B. Malafaya, M.E. Gomes, C.A. Viegas, R.L. Reis // *Biomaterials.* – 2006. – Vol. 27. – P. 6123-6137.
41. Biazar E. Bone reconstruction in rat calvarial defects by chitosan/hydroxyapatite nanoparticles scaffold loaded with unrestricted somatic stem cells / E. Biazar, S. Heidari Keshel, M.R. Tavirani, R. Jahandideh // *Artif. cells nanomed. biotechnol.* – 2015. – Vol. 43. – P. 112-116.
42. Li L. Synergistic anti-inflammatory and osteogenic n-HA/resveratrol/chitosan composite microspheres for osteoporotic bone regeneration / L. Li, M. Yu, Y. Li, Q. Li, H. Yang, M. Zheng, L. Gui // *Bioact. Mater.* – 2021. – Vol. 6. – P. 1255-1266.
43. Xue Z. Rapid construction of polyether-etherketone (PEEK) biological implants incorporated with brushite and antibiotics for anti-infection and enhanced osseointegration / Z. Xue, Z. Wang, J. Huang, W. Wu, M. Chen, X. Hao, S. Weng // *Mater. Sci. Eng. C.* – 2020. – Vol. 111. – P. 110782.
44. Ghorbani F. M. PCL/chitosan/Zn-doped nHA electrospun nanocomposite scaffold promotes adipose derived stem cells adhesion and proliferation / F.M. Ghorbani, B. Kaffashi, P. Shokrollahi,

- E. Seyedjafari, A. Ardestirylajimi // Carbohydr. Polym. – 2015. – Vol. 118. – P. 133-142.
45. Šupová M. Problem of hydroxyapatite dispersion in polymer matrices: a review / M. Šupová // J. Mater. Sci.: Mater. Med. – 2009. – Vol. 20. – P. 1201-1213.
46. Hu Q. Preparation and characterization of biodegradable chitosan/hydroxyapatite nanocomposite rods via in situ hybridization: a potential material as internal fixation of bone fracture / Q. Hu, B. Li, M. Wang, J. Shen // Biomaterials. – 2004. – Vol. 25. – P. 779-785.
47. Chacon E. L. Collagen-chitosan-hydroxyapatite composite scaffolds for bone repair in ovariectomized rats / E.L. Chacon, M.R.V. Bertolo, A.M. de Guzzi Plepis, V. da Conceição Amaro Martins, G.R. Dos Santos, C.A.L. Pinto, M.R. da Cunha // Sci. Rep. – 2023. – Vol. 13. – P. 28.
48. Dorozhkin S. V. Biological and medical significance of calcium phosphates / S.V. Dorozhkin, M. Epple // Angew. Chem. Int. Ed. – 2002. – Vol. 41. – P. 3130-3146.
49. Sakai S. Comparative study on the resorbability and dissolution behavior of octacalcium phosphate, β -tricalcium phosphate, and hydroxyapatite under physiological conditions / S. Sakai, T. Anada, K. Tsuchiya, H. Yamazaki, H.C. Margolis, O. Suzuki // Dent. Mater. J. – 2016. – Vol. 35. – P. 216-234.
50. Lee H. J. Incorporation of chitosan-alginate complex into injectable calcium phosphate cement system as a bone graft material / H.J. Lee, B. Kim, A.R. Padalhin, B.T. Lee // Mater. Sci. Eng. C. – 2019. – Vol. 94. – P. 385-392.
51. Liu D. Biodegradable cements for bone regeneration / D. Liu, C. Cui, W. Chen, J. Shi, B. Li, S. Chen // biot. Biomater. – 2023. – Vol. 14. – P. 134.
52. Bohner M. Calcium orthophosphates in medicine: from ceramics to calcium phosphate cements / M. Bohner // Injury. – 2000. – Vol. 31. – P. 37-47.
53. Tripathi G. Fabrication and characterization of cellulose nano crystal and soya modified injectable brushite bone cement for enhanced bone regeneration / G. Tripathi, M. Park, M. Hossain, S.B. Im, B.T. Lee // Int. J. Biol. Macromol. – 2022. – Vol. 221. – P. 1536-1544.
54. de Franca Silva Azevedo A. C. Brushite bone cement containing polyethylene glycol for bone regeneration / A.C. de Franca Silva Azevedo, O.C. Morúa, G.G. de Lima, H.N. da Silva, J. da Silva Ferreira, M.V.L. Fook, M.J.C. de Sá // Biomed Mater Eng. – 2022. – Vol. 33. – P. 221-233.
55. Lodoso-Torrecilla I. Calcium phosphate cements: Optimization toward biodegradability / I. Lodoso-Torrecilla, J.J. van den Beucken, J.A. Jansen // Acta Biomater. – 2021. – Vol. 119. – P. 1-12.
56. Golovanova O. A. Preparation of calcium phosphate/chitosan granules / O.A. Golovanova // Inorg. Mater. – 2021. – Vol. 57. – P. 950-957.
57. Lytkina D. Biocompatible Composite Materials Based on Porous Hydroxyapatite Ceramics and Copolymer of Lactide and Glycolide / D. Lytkina, L. Heinrich, E. Churina, I. Kurzina // Materials. – 2021. – Vol. 14. – P. 2168.
58. Lytkina D. Obtaining Biocompatible Porous Composite Material Based on Zinc-Modified Hydroxyapatite and Lactide-Glycolide Copolymer / D. Lytkina, A. Gutsalova, D. Fedorishin, I. Kurzina // Crystals. – 2021. – Vol. 11. – P. 1519.

Information about the authors

I. A. Kurzina – Doctor of Physical and Mathematical Sciences, Associate Professor, Head of the Department of Natural Compounds, Pharmaceutical and Medical Chemistry at TSU.

D. N. Lytkina – Candidate of Technical Sciences, Associate Professor of the Department of Natural Compounds, Pharmaceutical and Medical Chemistry at TSU.

R. T. Sadykov – Postgraduate Student of the Department of Macromolecular Compounds, Junior Researcher at TSU.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.
The authors declare that there is no conflict of interest.

Статья поступила в редакцию 23.10.2025; одобрена после рецензирования 24.11.2025; принятая к публикации 01.12.2025.

The article was received by the editorial board on 23 Oct. 2025; approved after reviewing 24 Nov. 2025; accepted for publication 01 Dec. 2025.

МОЛЕКУЛЯРНО-ДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ КОНЦЕНТРАЦИИ ВАКАНСИЙ НА МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА α -Ti, АРМИРОВАННОГО УГЛЕРОДНЫМИ НАНОТРУБКАМИ, ПРИ ОДНООСНОМ РАСТЯЖЕНИИ

Устина Ильдусовна Янковская¹, Михаил Дмитриевич Старостенков²,
Александр Сергеевич Нарасеев³, Сергей Владимирович Ганин⁴, Павел Васильевич Захаров⁵

^{1, 3, 4, 5} Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, ул. Политехническая, д.29 литер Б, вн. тер. г. муниципальный округ Академическое, г. Санкт-Петербург, 195251, Россия.

² Алтайский государственный технический университет им. И.И. Ползунова, проспект Ленина, д. 46, г. Барнаул, 656038, Россия.

¹ zalaevau@gmail.com (ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-6434-0747>)

² genphys@mail.ru (ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-6326-7613>)

³ narseev.as@mail.ru

⁴ ganin_sv@spbstu.ru (ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-2307-9319>)

⁵ zakharovpvl@rambler.ru (ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-6410-1594>)

Аннотация. Целью данного исследования являлось проведение сравнительного анализа влияния концентрации точечных дефектов (вакансий) и армирования углеродными нанотрубками (УНТ) на деформационное поведение и механические свойства монокристалла титана (α -Ti) при одноосном растяжении. Исследование выполнено методом молекулярной динамики в программном комплексе LAMMPS. Для всех моделей проведено одноосное растяжение с постоянной скоростью деформации при температуре 300 К. Определены ключевые механические характеристики: предел прочности, предел текучести и модуль Юнга. Установлено немонотонное влияние вакансий на прочность α -Ti. Показано, что концентрация вакансий равная 0,5% приводит к дисперсионному упрочнению матрицы (предел прочности = 14.75 ГПа, для бездефектного кристалла = 14.43 ГПа). Введение УНТ стабилизирует предел прочности на уровне ~12 ГПа для всех концентраций вакансий, нивелируя их влияние. Обнаружено, что модуль Юнга композита возрастает с увеличением доли вакансий (до 103.13 ГПа при 1.0%), что свидетельствует о доминирующей роли УНТ в упругой деформации. Выявлено, что разрушение композита происходит по механизму интерфазного отслоения на границе раздела, что приводит к снижению предела текучести. Для моделей с внедренной УНТ ключевым фактором, определяющим механические свойства композита, является прочность границы раздела «матрица-УНТ».

Ключевые слова: углеродные нанотрубки, армирование, моделирование, механические свойства, метод молекулярной динамики, вакансии, предел прочности, одноосное растяжение, титан, LAMMPS

Благодарности. Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 24-22-20038 (<https://rscf.ru/project/24-22-20038/>) и гранта Санкт-Петербургского научного фонда № 24-22-20038.

Для цитирования: Янковская У.И., Старостенков М.Д., Нарасеев А.С., Ганин С.В., Захаров П.В. Молекулярно-динамическое моделирование влияния концентрации вакансий и углеродных нанотрубок на механические свойства Ti при одноосном растяжении // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. 2025. Т. 22, № 4. С. 445-455. doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2025.04.007.

Original article

MOLECULAR DYNAMICS MODELING OF THE EFFECT OF VACANCY CONCENTRATION ON THE MECHANICAL PROPERTIES OF CNT-REINFORCED α -TI UNDER UNIAXIAL TENSION

**Ustina I. Yankovskaya¹, Michael D. Starostenkov², Alexander S. Naraseev³, Sergey V. Ganin⁴
Pavel V. Zakharov⁵**

^{1, 3, 4, 5} Peter the Great St.Petersburg Polytechnic University, 195251, Saint Petersburg, Russia

² Altai State Technical University named after I.I. Polzunov, 656038, Barnaul, Russia

¹ zalaevau@gmail.com (ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-6434-0747>)

² genphys@mail.ru (ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-6326-7613>)

³ narseev.as@mail.ru

⁴ ganin_sv@spbstu.ru (ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-2307-9319>)

⁵ zakharovpvl@rambler.ru (ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-6410-1594>)

Abstract. The aim of this study was to conduct a comparative analysis of the influence of point defect (vacancy) concentration and carbon nanotube (CNT) reinforcement on the deformation behavior and mechanical properties of a titanium single crystal under uniaxial tension. The study was performed using the molecular dynamics method in the LAMMPS software package. For all models, uniaxial stretching was performed with a constant strain rate at a temperature of 300 K. Key mechanical characteristics were determined: tensile strength, yield strength, and Young's modulus. A non-monotonic effect of vacancies on the strength of α -Ti has been established. It has been shown that a vacancy concentration of 0.5% leads to dispersion strengthening of the matrix (ultimate strength = 14.75 GPa, for a defect-free crystal = 14.43 GPa). The introduction of CNTs stabilizes the ultimate strength at a level of ~12 GPa for all vacancy concentrations, leveling their influence. It was found that the Young's modulus of the composite increases with an increase in the proportion of vacancies (up to 103.13 GPa at 1.0%), which indicates the dominant role of CNTs in elastic deformation. It was found that the composite destruction occurs by the mechanism of interphase delamination at the interface, which leads to a decrease in the yield strength. For models with embedded CNT, the key factor determining the mechanical properties of the composite is the strength of the matrix-CNT interface.

Keywords: carbon nanotubes, reinforcement, modeling, mechanical properties, molecular dynamics method, vacancies, tensile strength, uniaxial tension, titanium, LAMMPS.

Acknowledgments. The study was supported by the Russian Science Foundation grant No. 24-22-20038 (<https://rscf.ru/project/24-22-20038/>) and the St. Petersburg Science Foundation grant No. 24-22-20038.

For citation: Yankovskaya U.I., Starostenkov M.D., Naraseev A.S., Ganin S.V. & Zakharov P.V. (2025). Molecular Dynamics Simulation of the Effect of Vacancy and Carbon Nanotube Concentration on Mechanical Properties of Ti under Uniaxial Tension. *Fundamental'nye problemy sovremenennogo materialovedeniya (Basic Problems of Material Science (BPMS))*, 22(4), 445-455. (In Russ.). doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2025.04.007.

Введение

Титан и его сплавы являются критически важными конструкционными материалами в аэрокосмической, медицинской и энергетической отраслях благодаря уникальному сочетанию высокой удельной прочности, коррозионной стойкости и биосовместимости [1]. Однако эксплуатация титановых деталей в экстремальных условиях – под действием высоких механических нагрузок, повышенных температур и радиационного облучения – приводит к накоплению структурных дефектов, в первую очередь, точечных (вакансий) [2]. Высокая концентрация вакансий служит источником зарож-

дения дислокаций, микропор и трещин, что в конечном итоге инициирует преждевременное разрушение материала и ограничивает срок его службы [3].

Традиционными методами повышения прочности и радиационной стойкости металлов являются легирование и термомеханическая обработка. Однако эти подходы зачастую недостаточно эффективны для подавления негативного влияния высокой концентрации точечных дефектов. Одним из наиболее перспективных путей создания материалов нового поколения является дисперсное упрочнение за счет введения наноразмерных армирующих элементов, таких как углеродные нанотрубки [4]. Они об-

ладают исключительными прочностными характеристиками и модулем упругости, что делает их идеальными кандидатами для создания металл-матричных нанокомпозитов с улучшенными механическими свойствами [5].

В работах [6, 7] демонстрируется механизм миграции вакансий к УНТ и их "захват". Ряд экспериментальных и теоретических работ был посвящен исследованию композитов на основе алюминия, меди и никеля, армированных УНТ [8 - 13]. Молекулярно-динамическое моделирование для этих систем показало, что УНТ не только эффективно перераспределяют нагрузку, но и могут влиять на поведение дефектов кристаллической решетки, например, способствуя миграции вакансий к своей поверхности [11-13]. В отличие от хорошо изученных систем (таких как Al или Cu), взаимодействие дефектной титановой матрицы с углеродными нанотрубками исследовано в значительно меньшей степени. Особую сложность представляет прогнозирование механических свойств такого композита в зависимости от исходной дефектности матрицы, что требует детального изучения на атомарном уровне. Авторами [14, 15] исследована система Ti-УНТ, особое внимание уделено дефектности матрицы.

Целью данной работы является молекулярно-динамическое исследование влияния концентрации вакансий и армирования углеродными нанотрубками на механические свойства и механизм деформации монокристалла титана

при одноосном растяжении. Для достижения этой цели были смоделированы процессы одноосного растяжения бездефектного монокристалла α -Ti и определены его эталонные механические характеристики. Далее исследованы влияния различной концентрации вакансий (от 0,1% до 1%) на предел прочности, предел текучести и модуль Юнга титановой матрицы.

Материалы и методы

Имитационная модель. В рамках данного исследования методом молекулярной динамики были изучены три группы атомистических моделей на основе α -Ti с гексагональной плотноупакованной (ГПУ) кристаллической решеткой:

1. Бездефектный монокристалл Ti.

2. Кристалл с точечными дефектами, в котором атомы были случайным образом удалены для создания заданной объемной концентрации вакансий: 0,1%, 0,2%, 0,3%, 0,4%, 0,5%, 0,6%, 0,7%, 0,8%, 0,9% и 1,0%.

3. Композитная система, состоящая из дефектной титановой матрицы (с концентрацией вакансий, указанной выше), армированной одной однослойной углеродной нанотрубкой (УНТ) типа «зигзаг» с хиральными индексами (10,0).

Все начальные атомарные конфигурации, созданные с использованием программного пакета собственной разработки [16], представлены на рисунке 1.

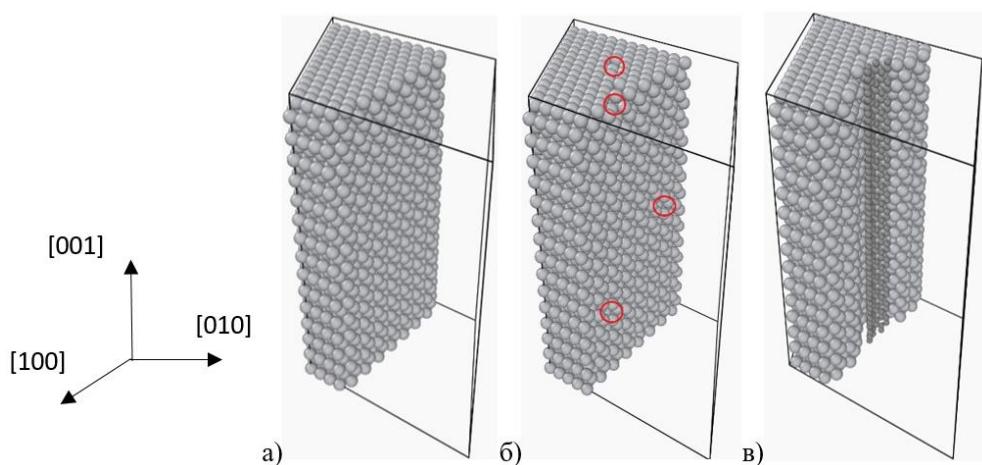


Рис.1. Срез модели α -Ti: а) идеальный кристалл; б) с точечными дефектами (вакансии 0,5%, вакансии обозначены красными кругами); в) с точечными дефектами (вакансии – 0,5%) и внедренной УНТ.

Fig. 1. Section of the α -Ti model: a) ideal crystal; b) with point defects (vacancies 0.5%, vacancies are indicated by red circles); c) with point defects (vacancies – 0.5%) and embedded CNT.

Все расчеты были выполнены в программном комплексе LAMMPS [17]. Визуализация результатов осуществлялась с помощью программного обеспечения OVITO [18].

Выбор потенциалов взаимодействия.

Для описания межатомных взаимодействий использовались следующие потенциалы:

- для титановой матрицы — потенциал EAM (Embedded Atom Method), адекватно описывающий металлическую связь и пластическую деформацию [19].
- для углеродной нанотрубки — потенциал AIREBO, хорошо воспроизводящий упруго-прочностные характеристики ковалентных углеродных структур.
- взаимодействие на границе раздела «титан–углерод» описывалось потенциалом Леннард–Джонса, параметры которого были подобраны в соответствии с данными работ авторов [20, 21].

Процедура одноосной нагрузки для каждой модели состояла из трех последовательных этапов. Минимизация энергии системы проводилась алгоритмом сопряженных градиентов для достижения равновесного состояния и снятия начальных внутренних напряжений. Далее изотермо-изобарическая (NPT) релаксация, в ко-

торой система релаксировала в течение 50 пс при температуре 300 К и нулевом давлении для стабилизации термодинамического состояния. И уже далее следовало одноосное растяжение, в котором к релаксированной модели вдоль заданного кристаллографического направления ([001]) прикладывалась одноосная деформация с постоянной скоростью 10^{-9} пс⁻¹ при температуре 300 К (контролируемой термостатом Нозе–Гувера). Временной шаг интегрирования уравнений движения составлял 0,5 фс.

Для анализа результатов фиксировались параметры деформации, на основе которых строились диаграммы «напряжение–деформация». Атомарная конфигурация визуализировалась и анализировалась в OVITO при помощи DXA анализа.

Результаты и обсуждение

Для количественной оценки влияния дефектов и армирования на механический отклик материала были построены кривые зависимости напряжения от деформации при одноосном растяжении. На рисунке 2 представлены сравнительные кривые для рассматриваемых моделей.

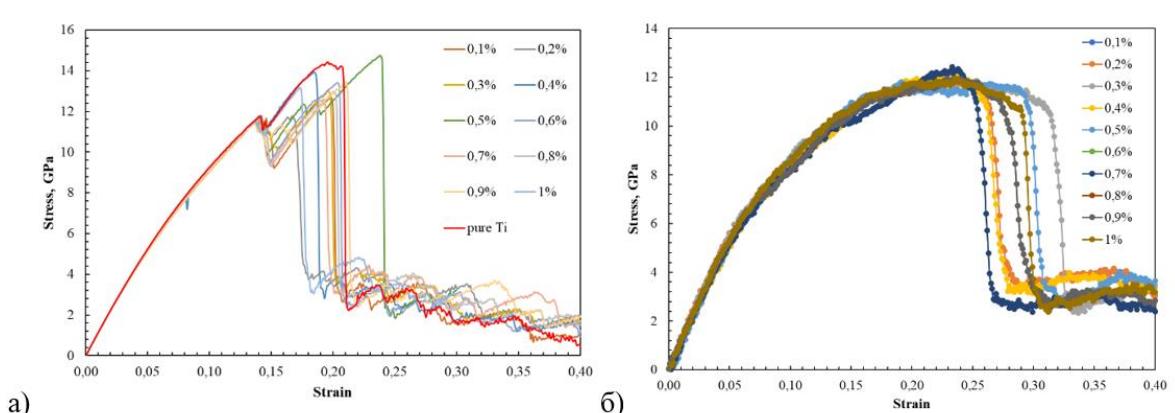


Рис. 2. Кривые напряжения-деформации а) «чистый» α -Ti в сравнении с моделями с различным процентным содержанием вакансий; б) модель Ti с различным процентным содержанием вакансий, армированная УНТ.

Fig. 2. Stress-strain curves of a) “pure” α -Ti compared to models with different percentages of vacancies; b) Ti model with different percentages of vacancies, reinforced with CNTs.

Кривые демонстрируют классическое поведение: упругий участок, переход в пластическую область и последующее разрушение. Визуальный анализ графиков позволяет выявить существенные различия в поведении моделей. В результате исследования было отмечено, что введение 0,5% вакансий приводит к увеличению

прочности исследуемого кристалла. Наблюдаемое увеличение предела текучести и предела прочности при концентрации вакансий 0,5% согласуется с общепринятыми представлениями о дисперсионном упрочнении [22]. Согласно классической теории, точечные дефекты и их наноразмерные кластеры создают

поля упругих напряжений, которые являются эффективными барьерами для движения дислокаций [23]. Для преодоления этих барьеров требуется повышение прикладываемого напряжения, что макроскопически проявляется как рост предела текучести. Данный эффект широко документирован в контексте радиационного упрочнения материалов [24], а также подтвержден атомистическим моделированием [25]. При низких концентрациях дефектов упрочняющий эффект преобладает над процессом зарождения повреждений, в то время как при более высоких концентрациях ($>0.5\%$) начинает доминировать механизм объединения вакансий в поры, что и приводит к последующему падению прочности.

Сравнивая результаты одноосного нагружения модели с вакансиями и внедренными УНТ отмечается падение прочности металлической матрицы. Исследования показывают, что УНТ могут повышать твёрдость и прочность [11, 13], но их эффективность зависит от дис-

персности и качества интерфейса, а дефекты потенциально снижают эффективность УНТ, создавая локальные точки напряжения. Предполагается, что в данном случае доминирующим механизмом разрушения является декогезия на границе раздела фаз «матрица-УНТ». Нанотрубка выступает как концентратор напряжений, инициирующий преждевременное зарождение трещины в условиях слабой адгезии. Наличие вакансий в матрице усугубляет этот процесс, мигрируя к интерфейсу и дополнительно ослабляя его. Полученный результат наглядно демонстрирует, что ключевым фактором, определяющим эффективность армирования, является не столько прочность самого наполнителя, сколько прочность его сцепления с матрицей.

Для детальной характеристики были определены ключевые механические свойства: модуль Юнга, предел текучести и предел прочности. Значения этих параметров для всех исследованных систем суммированы в таблице 1.

Таблица 1. Механические свойства α -Ti и α -Ti с различной процентной долей вакансий.

Table 1. Mechanical properties of α -Ti and α -Ti with different percentages of vacancies

	Чистый α -Ti	α -Ti с вакансиями									
		0,1%	0,2%	0,3%	0,4%	0,5%	0,6%	0,7%	0,8%	0,9%	1%
Предел прочности, ГПа	14,43	12,65	11,77	12,99	13,95	14,75	13,34	12,59	12,98	13,42	13,16
Предел текучести, ГПа	11,27	11,08	10,67	10,98	11,13	12,20	10,52	10,44	10,63	10,43	10,81
Модуль Юнга, ГПа	94,41	91,82	91,78	91,28	90,23	93,28	90,18	90,54	90,28	90,43	90,28

По данным таблицы отмечается наличие нелинейного влияния вакансий на предел прочности. Наблюдается немонотонная зависимость предела прочности от концентрации вакансий. При концентрации 0,1–0,2% наблюдается ожидаемое снижение прочности. Однако последующий рост значения предела прочности с достижением максимума 14,75 ГПа при концентрации 0,5%, с последующим спадом, может свидетельствовать о сложной конкуренции двух процессов, таких как упрочняющий механизм (при низких и средних концентрациях (~0,3–0,5%) вакансии и их мелкие кластеры эффективно блокируют движение дислокаций, играя роль дисперсионных упрочнителей, что требует приложения большего напряжения для продолжения деформации) и разупрочняющий механизм (при высоких концентрациях ($>0.6\%$)

преобладает процесс объединения вакансий в субнаноразмерные поры, которые становятся зародышами трещин и инициируют преждевременное разрушение) [22].

Значения модуля Юнга для всех исследованных моделей с вакансиями остаются в узком диапазоне ~90–93 ГПа, демонстрируя незначительное снижение по сравнению с бездефектным кристаллом.

Предел текучести монотонно снижается при увеличении концентрации вакансий, за исключением 0,5%. Это указывает на то, что точечные дефекты облегчают начало пластической деформации, выступая в качестве центров зарождения дислокаций. Локальное увеличение предела текучести при 0,5% также коррелирует с пиком предела прочности, что дополнительно подтверждает гипотезу об упрочняющей роли вакансий в этой точке.

Механические свойства моделей с вакансиями и внедренной УНТ представлены в таблице 2.

Таблица 2. Механические свойства α -Ti различной процентной долей вакансий+УНТ

Table 2. Mechanical properties of α -Ti with different percentages of vacancies + CNTs

α -Ti(вакансии)+УНТ	Предел прочности, ГПа	Предел текучести, ГПа	Модуль Юнга, ГПа
0,1%	11,96	11,35	94,92
0,2%	11,80	11,39	98,38
0,3%	11,87	11,13	92,3
0,4%	12,11	11,19	93,17
0,5%	11,80	11,2	95,65
0,6%	12,42	10,11	96,29
0,7%	12,42	10,15	97,97
0,8%	11,94	10,07	100,47
0,9%	11,94	10,04	100,87
1%	11,96	10,55	103,13

По данным таблицы 2 наблюдается стабилизация значений предела прочности для всех исследованных концентраций вакансий. В отличие от значений таблицы 1, где предел прочности варьировался от $\sim 11,77$ до $\sim 14,75$ ГПа, система с УНТ демонстрирует значительно меньший разброс данных. Это указывает на то, что УНТ нивелирует влияние концентрации вакансий, выступая как стабилизирующий структурный элемент. Система перестает быть чувствительной к колебаниям содержания точечных дефектов. Модуль Юнга системы увеличивается при росте концентрации вакансий. Зна-

чение для системы с 1% вакансий превышает модуль упругости бездефектного образца. На основании данного результата можно утверждать, что углеродная нанотрубка играет ключевую роль в восприятии упругой нагрузки. Высокий модуль упругости УНТ "компенсирует" разупрочняющее влияние вакансий в матрице и доминирует в упругой деформации композита, повышая общую жесткость системы.

Механизмы разрушения. На рисунке 3 приведена эволюция дислокаций для моделей без УНТ и с УНТ под действием растягивающей нагрузки.

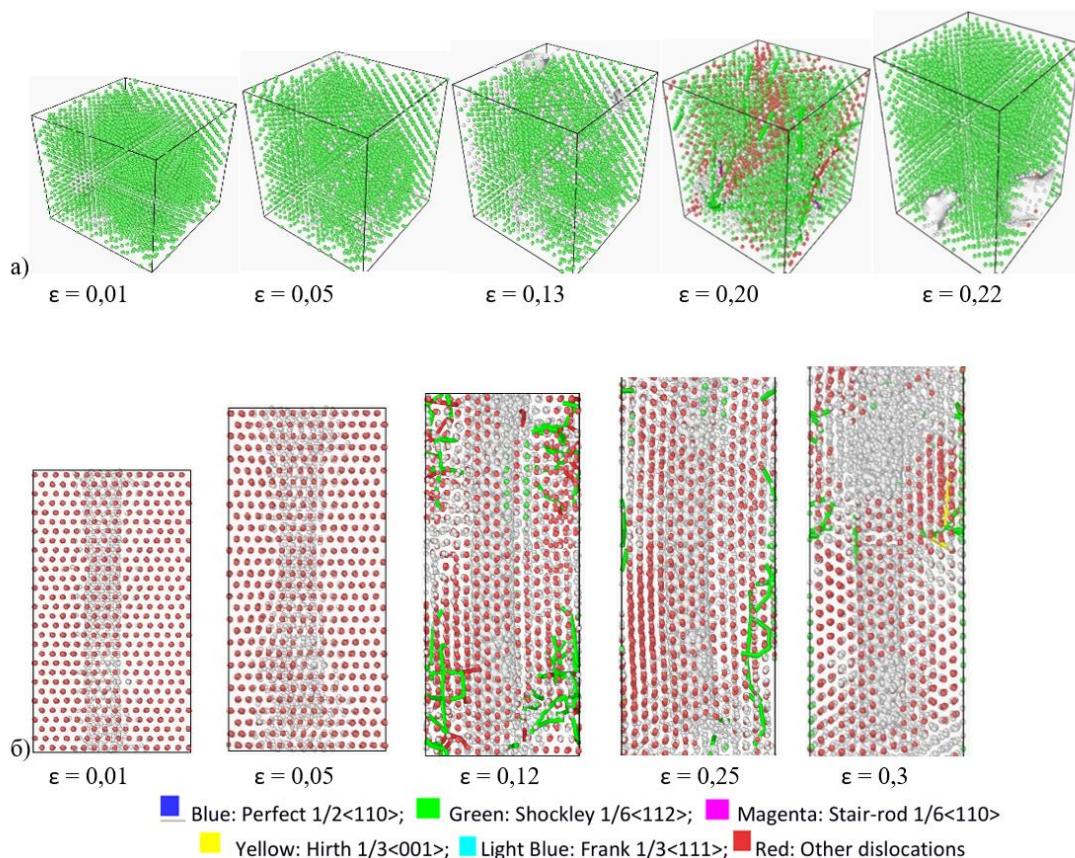


Рис. 3. Этапы одноосного растяжения кристалла а) α - Ti с 0,5% вакансиями; б) α - Ti с 0,5% вакансиями+УНТ под действием растягивающей нагрузки.

Fig. 3. Stages of uniaxial tension of a crystal a) α - Ti with 0.5% vacancies; b) α - Ti with 0.5% vacancies + CNT under the action of a tensile load

Из рисунка 3 (а) отмечается, что приложение нагрузки вызывает упругую деформацию решетки. Вакансии, как несовершенства решетки, создают вокруг себя локальные поля упругих напряжений. Механизм дисперсионного упрочнения, обусловленный вакансиями, заключается в блокировке движения дислокаций и затруднении их зарождения. Это требует повышения напряжения для пластической деформации, что и вызывает наблюдаемый при концентрации $\sim 0,5\%$ рост предела текучести и прочности. При дальнейшем увеличении концентрации вакансий ($>0,6\%$) их роль меняется на противоположную: они начинают способствовать зарождению дислокаций. Образование дислокационной петли в идеальной решетке требует значительных энергетических затрат. Дислокации, пришедшие в движение, взаимодействуют с вакансиями. Они могут поглощать

их, менять свою структуру (например, формировать ступеньки) или обходить их, изгинаясь. Под действием нагрузки и благодаря повышенной подвижности атомов вакансии мигрируют, образуют поры. Растущие поры служат концентриаторами напряжений, что приводит к локальному зарождению новых дислокаций и их скоплению вокруг пор. Дислокационная активность вокруг трещины обеспечивает ее рост. Разрушение происходит путем слияния микропор и распространения трещины через весь кристалл.

Что касается модели с УНТ, то мы получаем доминирующий элемент – границу раздела. Вакансии концентрируются в местах начального утончения УНТ при деформации. Пластическая деформация начинается не в объеме матрицы, а на интерфейсе. При сравнительно низком напряжении происходит отслоение – разрыв связи между атомами Ti и C . Это объясняет

снижение и стабилизацию предела текучести в композитных системах – разрушение интерфейса требует меньшего напряжения, чем пластическое течение упрочненной дисперсными частицами матрицы. Образовавшиеся в этих местах полости (зоны отслоения) являются сверхэффективными концентраторами напряжений. Дислокации, зародившиеся в матрице, движутся к этим зонам и не могут передать нагрузку на УНТ. Происходит быстрое слияние зон отслоения вдоль всей поверхности нанотрубки, формируя непрерывную трещину. Вакансии в матрице, мигрируя к этой трещине, ускоряют ее рост.

Выводы

На основе проведенного молекулярно-динамического моделирования одноосного растяжения дефектного монокристалла α -Ti, армированного углеродной нанотрубкой, были сформулированы следующие выводы:

1. Установлено сложное нелинейное влияние концентрации вакансий на механические свойства монокристалла α -Ti. Обнаружено, что при концентрации 0,5% вакансии и их кластеры выступают в роли дисперсионных упрочнителей, повышая предел прочности и предел текучести, что превышает аналогичные показатели бездефектного кристалла. Этот эффект объясняется блокировкой движения дислокаций полями упругих напряжений вокруг дефектов.
2. Введение УНТ в дефектную матрицу приводит к стабилизации предела прочности для всех исследованных концентраций вакансий. Это свидетельствует о том, что УНТ нивелирует влияние вакансий, и механические свойства системы начинают определяться не объемом матрицы, а прочностью границы раздела.
3. Показано, что высокий модуль упругости УНТ доминирует в упругой деформации композита, что проявляется в росте модуля Юнга системы с увеличением концентрации вакансий. Этот результат доказывает, что УНТ эффективно воспринимает упругую нагрузку, однако для реализации ее упрочняющего потенциала необходимо обеспечить прочное сцепление с матрицей.

Определены конкурирующие механизмы влияния вакансий. В объеме матрицы вакансии могут как упрочнить материал (образуя барьеры для дислокаций), так и разупрочнить его. На границе с УНТ мигрирующие вакансии высту-

пают исключительно как ослабители интерфейса, снижая адгезию и способствуя интерфазному разрушению.

Список литературы

1. Leyens C., Peters M. Titanium and Titanium Alloys: Fundamentals and Applications. Wiley-VCH. 2003. DOI: 10.1002/9783527678125
2. Zafari A., Xia K., Ghasemi A. Mechanical properties of titanium through various manufacturing processes // Progress in Materials Science. 2022. V. 129. P. 100972. DOI: 10.1016/j.pmatsci.2022.100972
3. Zheng H., Li Y., Wang H. The formation and evolution of vacancy defects in α -Ti under irradiation: A molecular dynamics study // Journal of Nuclear Materials. 2021. V. 543. P. 152577. DOI: 10.1016/j.jnucmat.2020.152577
4. Chen D., Wang J., Wang Y. Effect of vacancy defects on the mechanical properties of titanium: A molecular dynamics study // Computational Materials Science. 2020. V. 171. P. 109254. DOI: 10.1016/j.commatsci.2019.109254.
5. Bakshi S. R., Agarwal A. An analysis of the factors affecting strengthening in carbon nanotube reinforced aluminum composites // Carbon. 2021. V. 174. P. 292-304. DOI: 10.1016/j.carbon.2020.12.023.
6. Zhang Y., Li X. Carbon nanotubes as vacancy traps in nickel-based superalloys: A molecular dynamics study // Computational Materials Science. V. 183. P. 109798. DOI: 10.1016/j.commatsci.2020.109798
7. Wang L. Revealing the healing effect of carbon nanotubes on the damaged aluminum matrix: A molecular dynamics study // Nanotechnology. V. 32(15). P. 155701. DOI: 10.1088/1361-6528/abd6f2
8. Srinivasan V., Kunjiappan S., Palanisamy P. A brief review of carbon nanotube reinforced metal matrix composites for aerospace and defense applications. // International Nano Letters. 2021. V. 11(6). P. 381–386. DOI: 10.1007/s40089-021-00328-y.
9. Monteiro B. Simões S. Recent Advances in Hybrid Nanocomposites for Aerospace Applications // Metals. 2024. V. 14. P. 1283. DOI: 10.3390/met14111283.
10. Zecchi S., Cristoforo G., Piatti E., Torsello D., Ghigo G., Tagliaferro A., Rosso C., Bartoli M. Review of Recent Advancements in Carbon Nanotubes for Aerospace Applications // Microm-

- achines. 2025. V. 16. P. 53. DOI: 10.3390/mi16010053.
11. Янковская У.И., Захаров П.В. Молекулярно-динамическое моделирование одноосной нагрузки на композит при различных углах ориентации УНТ // Измерения, автоматизация и моделирование в промышленности и научных исследованиях. 2024. с. 38-39.
12. Янковская У.И., Старostenков М.Д., Медведев Н.Н., Захаров П.В. Методы моделирования композитов, армированных углеродными нанотрубками: обзор и перспективы // Компьютерные исследования и моделирование. 2024. т. 16. № 5. с. 1143-1162.
13. Yankovskaya U.I., Starostenkov M.D., Markidonov A.V., Kazakov A.M., Korznikova E.A., Zakharov P.V. Enhanced mechanical properties of Ni3Al composites reinforced with single-walled and multi-walled carbon nanotubes: An atomistic modeling study // Journal of Micromechanics and Molecular Physics. 2024. V. 09, No. 02n03. pp. 99-105.
14. Deng C. Interfacial strengthening and mechanical properties of carbon nanotube reinforced titanium matrix composites: A molecular dynamics study // Materials Today Communications. 2023. V. 34. P. 105098. DOI: 10.1016/j.mtcomm.2022.105098
15. He L., Zhao Y. Tensile behavior and strengthening mechanisms of carbon nanotube reinforced titanium nanocomposites: Insights from molecular dynamics simulations // Applied Surface Science. V. 578. P. 151936. DOI: 10.1016/j.apsusc.2021.151936
16. Захаров П.В., Нарсеев А.С., Янковская У.И. Программа создания структуры металломатричного композита армированного углеродными нанотрубками Свидетельство о регистрации программы для ЭВМ RU 2025611925, 23.01.2025
17. Plimpton S. Fast parallel algorithms for short-range molecular dynamics // J. Comput. Phys. 1995. V. 117. P. 1-19
18. Stukowski A. Visualization and analysis of atomistic simulation data with OVITO—the Open Visualization Tool // Model. Simul. Mater. Sci. Eng. 2010. V. 18. P. 015012.
19. Mendeleev M.I., Underwood T.L., Ackland G.J. Development of an interatomic potential for the simulation of defects, plasticity, and phase transformations in titanium // J. Chem. Phys. 2016. V. 145(15). P. 154102. DOI: 10.1063/1.4964654.
20. Hwang J. Y., Lim B., Tiley J., Banerjee R., Hong S. Interface analysis of ultra-high strength carbon nanotube/nickel composites processed by molecular level mixing // Carbon. 2013. V. 57. P. 282-287. DOI: 10.1016/j.carbon.2013.01.075.
21. Rong Z.C., Hao P.D., Tang M., Chen P., Li F., Yi J., Şopu D., Eckert Jürgen, Liu Y.C. First-Principles Study of the Intrinsic Properties of the fcc /hcp-Ti Boundary in CNT/Ti Composites Prepared by High Pressure Torsion // Physica status solidi (b). P. 258. DOI: 10.1002/pssb.202100093.
22. Cottrell A. H., Bilby B. A. Dislocation theory of yielding and strain ageing of iron // Proceedings of the Physical Society. Section A. 1949. V. 62, № 1. P. 49.
23. Odette G. R., Lucas G. E. Embrittlement of nuclear reactor pressure vessels // J.O.M. 2001. V. 53, № 7. P. 18-22.
24. Meslin E. Characterization of neutron-irradiated ferritic model alloys and a RPV steel from combined APT, SANS, TEM and PAS analyses // Journal of Nuclear Materials. 2010. V. 406, № 1. P. 73-83.
25. Osetsky Y. N., Bacon D. J. Void and precipitate strengthening in α -iron: what can we learn from atomic-level modelling? // Materials Science and Engineering: A. 2003. V. 357(1-2). P. 1-11.

Информация об авторах

У.И. Янковская – аспирант Алтайского государственного технического университета, старший преподаватель кафедры высшей математики Санкт-Петербургского политехнического университета.

М.Д. Старostenков – доктор физико-математических наук, профессор, главный научный сотрудник Алтайского государственного технического университета

А.С. Нарсеев – лаборант-исследователь кафедры физики Санкт-Петербургского политехнического университета.

С.В. Ганин – кандидат технических наук, доцент, директор - Высшая школа физики и технологий материалов Санкт-Петербургского политехнического университета.

П.В. Захаров – доктор физико-математических наук, доцент, директор института физики и математики Санкт-Петербургского политехнического университета.

References

1. Bakshi, S. R., & Agarwal, A. (2021). An analysis of the factors affecting strengthening in carbon nanotube reinforced aluminum composites. *Carbon*, 174, 292–304. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2020.12.023>.
2. Chen, D., Wang, J., & Wang, Y. (2020). Effect of vacancy defects on the mechanical properties of titanium: A molecular dynamics study. *Computational Materials Science*, 171, 109254. <https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2019.109254>.
3. Cottrell, A. H., & Bilby, B. A. (1949). Dislocation theory of yielding and strain ageing of iron. *Proceedings of the Physical Society. Section A*, 62(1), 49. <https://doi.org/10.1088/0370-1298/62/1/308>.
4. Deng, C. (2023). Interfacial strengthening and mechanical properties of carbon nanotube reinforced titanium matrix composites: A molecular dynamics study. *Materials Today Communications*, 34, 105098. <https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2022.105098>.
5. He, L., & Zhao, Y. (2022). Tensile behavior and strengthening mechanisms of carbon nanotube reinforced titanium nanocomposites: Insights from molecular dynamics simulations. *Applied Surface Science*, 578, 151936. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2021.151936>.
6. Hwang, J. Y., Lim, B., Tiley, J., Banerjee, R., & Hong, S. (2013). Interface analysis of ultra-high strength carbon nanotube/nickel composites processed by molecular level mixing. *Carbon*, 57, 282–287. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2013.01.075>.
7. Leyens, C., & Peters, M. (2003). Titanium and titanium alloys: Fundamentals and applications. Wiley-VCH. <https://doi.org/10.1002/9783527678125>.
8. Mendeleev, M. I., Underwood, T. L., & Ackland, G. J. (2016). Development of an interatomic potential for the simulation of defects, plasticity, and phase transformations in titanium. *The Journal of Chemical Physics*, 145(15), 154102. <https://doi.org/10.1063/1.4964654>.
9. Meslin, E. (2010). Characterization of neutron-irradiated ferritic model alloys and a RPV steel from combined APT, SANS, TEM and PAS analyses. *Journal of Nuclear Materials*, 406(1), 73–83. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2010.05.017>.
10. Monteiro, B., & Simões, S. (2024). Recent advances in hybrid nanocomposites for aerospace applications. *Metals*, 14(11), 1283. <https://doi.org/10.3390/met14111283>.
11. Odette, G. R., & Lucas, G. E. (2001). Embrittlement of nuclear reactor pressure vessels. *JOM*, 53(7), 18–22. <https://doi.org/10.1007/s11837-001-0081-0>.
12. Osetsky, Y. N., & Bacon, D. J. (2003). Void and precipitate strengthening in α -iron: what can we learn from atomic-level modelling? *Materials Science and Engineering: A*, 357(1–2), 1–11. [https://doi.org/10.1016/S0921-5093\(03\)00180-1](https://doi.org/10.1016/S0921-5093(03)00180-1).
13. Plimpton, S. (1995). Fast parallel algorithms for short-range molecular dynamics. *Journal of Computational Physics*, 117(1), 1–19. <https://doi.org/10.1006/jcph.1995.1039>.
14. Rong, Z. C., Hao, P. D., Tang, M., Chen, P., Li, F., Yi, J., Şopu, D., Eckert, J., & Liu, Y. C. (2021). First-principles study of the intrinsic properties of the fcc /hcp-Ti boundary in CNT/Ti composites prepared by high pressure torsion. *Physica Status Solidi (B)*, 258(8), 2100093. <https://doi.org/10.1002/pssb.202100093>.
15. Srinivasan, V., Kunjiappan, S., & Palanisamy, P. (2021). A brief review of carbon nanotube reinforced metal matrix composites for aerospace and defense applications. *International Nano Letters*, 11(6), 381–386. <https://doi.org/10.1007/s40089-021-00328-y>.
16. Stukowski, A. (2010). Visualization and analysis of atomistic simulation data with OVITO—the Open Visualization Tool. *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering*, 18(1), 015012. <https://doi.org/10.1088/0965-0393/18/1/015012>.
17. Wang, L. (2021). Revealing the healing effect of carbon nanotubes on the damaged aluminum matrix: A molecular dynamics study. *Nanotechnology*, 32(15), 155701. <https://doi.org/10.1088/1361-6528/abd6f2>.
18. Yankovskaya, U. I., & Zakharov, P. V. (2024). Molecular dynamics simulation of uniaxial loading on a composite at different angles of CNT orientation [Молекулярно-динамическое моделирование одноосной нагрузки на композит при различных углах ориентации УНТ]. *Measurements, Automation and Modeling in Industry and Scientific Research*, 38–39.
19. Yankovskaya, U. I., Starostenkov, M. D., Medvedev, N. N., & Zakharov, P. V. (2024). Modeling methods for composites reinforced with carbon nanotubes: Review and prospects [Методы моделирования композитов, армированных углеродными нанотрубками: обзор и

- перспективы]. Computer Research and Modeling, 16(5), 1143–1162.
20. Yankovskaya, U. I., Starostenkov, M. D., Markidonov, A. V., Kazakov, A. M., Korznikova, E. A., & Zakharov, P. V. (2024). Enhanced mechanical properties of Ni3Al composites reinforced with single-walled and multi-walled carbon nanotubes: An atomistic modeling study. *Journal of Micromechanics and Molecular Physics*, 9(2n03), 99–105.
21. Zafari, A., Xia, K., & Ghasemi, A. (2022). Mechanical properties of titanium through various manufacturing processes. *Progress in Materials Science*, 129, 100972. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2022.100972>.
22. Zakharo, P.V., Narseev, A.S., Yankovskaya, U.I. Program for the Creation of a Metal-Matrix Composite Reinforced with Carbon Nanotubes. Certificate of Registration of a Computer Program RU 2025611925, January 23, 2025
23. Zecchi, S., Cristoforo, G., Piatti, E., Torsello, D., Ghigo, G., Tagliaferro, A., Rosso, C., & Bartoli, M. (2025). Review of recent advancements in carbon nanotubes for aerospace applications. *Micromachines*, 16(1), 53. <https://doi.org/10.3390/mi16010053>
24. Zhang, Y., & Li, X. (2021). Carbon nanotubes as vacancy traps in nickel-based superalloys: A molecular dynamics study. *Computational Materials Science*, 183, 109798. <https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2020.109798>
25. Zheng, H., Li, Y., & Wang, H. (2021). The formation and evolution of vacancy defects in α -Ti under irradiation: A molecular dynamics study. *Journal of Nuclear Materials*, 543, 152577. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2020.152577>

Information about the authors

U.I. Yankovskaya – postgraduate student of the Altai State Technical University, senior lecturer of the Department of Higher Mathematics of the St. Petersburg Polytechnic University.

M.D. Starostenkov – Doctor of Physical and Mathematical Sciences, Professor, Chief Researcher of the Altai State Technical University.

A.S. Narseyev – laboratory assistant-researcher of the Department of Physics of the St. Petersburg Polytechnic University.

S.V. Ganin – Candidate of Technical Sciences, Associate Professor, Director - Higher School of Materials Physics and Technology, St. Petersburg Polytechnic University

P.V. Zakharov – Doctor of Physical and Mathematical Sciences, Associate Professor, Director of the Institute of Physics and Mathematics of the St. Petersburg Polytechnic University.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.
The authors declare that there is no conflict of interest.

Статья поступила в редакцию 15.10.2025; одобрена после рецензирования 24.11.2025; принятая к публикации 01.12.2025.

The article was received by the editorial board on 15 Oct. 2025; approved after reviewing 24 Nov. 2025; accepted for publication 01 Dec. 2025.

ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ЛАНТАНА, ПРАЗЕОДИМА И ОЦЕНКА ТЕПЛОВЫХ СВОЙСТВ ИХ СПЛАВОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ПРАВИЛА СМЕШЕНИЯ КОМПОНЕНТОВ

Сергей Владимирович Терехов¹

¹Донецкий физико-технический институт, ул. Розы Люксембург, 72, 283048, Донецк, Россия
¹svlter@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0003-3037-7258>

Аннотация. Предложен новый подход к теоретическому отображению реальных систем. В рамках исследуемой модели был проведен расчет таких теплофизических характеристик лантана и празеодима, как теплоемкость, коэффициент теплового линейного расширения, плотность, теплопроводность, температуропроводность и удельное электросопротивление. Полученные температурные зависимости адекватно описывают экспериментальные данные. С помощью правила смешения компонентов получены оценки тепловых свойств ряда сплавов лантана с празеодимом. Тепловые свойства сплавов ограничены соответствующими характеристиками лантана и празеодима. В процессе расчетов подтвержден эффект наследования сплавами ряда особенностей поведения температурных кривых компонентов. Выдвинуто предположение, что более строгий расчет может привести к нивелированию этого эффекта и к появлению в результате смешения взаимодействующих компонентов новых фазовых превращений и структур.

Ключевые слова: редкоземельный металл, лантан, празеодим, сплав, теплоемкость, плотность, температуропроводность, удельное электросопротивление, правило смешения, компонент

Для цитирования: Терехов С.В. Термофизические характеристики лантана, празеодима и оценка тепловых свойств их сплавов с использованием правила смешения компонентов // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. 2025. Т. 22, № 4. С. 456-468. doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2025.04.008.

Original article

THERMOPHYSICAL CHARACTERISTICS OF LANTHANUM, PRASEODYMIUM AND EVALUATION OF THERMAL PROPERTIES OF THEIR ALLOYS USING THE RULE OF MIXTURE OF COMPONENTS

Sergey V. Terekhov¹

¹Donetsk Institute of Physics and Technology, Rosa Luxemburg str., 72, 283048, Donetsk, DPR, Russia
¹svlter@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0003-3037-7258>

Abstract. A new approach to the theoretical representation of real systems was proposed. In the frame-work of the studied model, calculations were made for the thermal physical characteristics of lanthanum and praseodymium, such as heat capacity, thermal linear expansion coefficient, density, thermal conductivity, temperature conductivity, and specific electrical resistance. The obtained temperature dependencies adequately describe the experimental data. Using the rule of mixing components, estimates of the thermal properties of several lanthanum alloys with praseodymium have been obtained. The thermal properties of the alloys are limited by the corresponding characteristics of lanthanum and praseodymium. During the calculations, the effect of inheritance of a number of characteristics in the temperature curves of the components by the alloys was confirmed. It has been suggested that a more rigorous calculation could lead to the neutralization of this effect and the emergence of new collective phase transitions and structures as a result of the mixing of interacting components.

Keywords: rare-earth metal, lanthanum, praseodymium, alloy, heat capacity, density, thermal conductivity, electrical resistivity, mixing rule, component.

For citation: Terekhov S.V. (2025). Thermophysical characteristics of lanthanum, praseodymium, and evaluation of the thermal properties of their alloys using the rule of mixture of components. *Fundamental'nye problemy sovremennoego materialovedeniya (Basic Problems of Material Science (BPMS))*, 22(4), 456-468. (In Russ.). doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2025.04.008.

Введение

Редкоземельные металлы (РЗМ) начали применяться со второй половины XIX века. В на-стоящее время их используют в ядерной технике (регулирующие стержни атомных реакторов, сплавы и краски для защиты от радиации и т.д.), черной и цветной металлургии (раскислители, десульфаторы, для улучшения физико-механических и других свойств), керамической, стекольной и других промышленных отраслях.

Несмотря на широкое использование РЗМ, их теплофизические характеристики изучены недостаточно [1], особенно для двух- и более компонентных сплавов. По мнению автора, наиболее надежные и самосогласованные экспериментальные данные по тепловым свойствам чистых РЗМ лантана La и празеодима Pr приведены в работах [2-7], результаты которых входят и в современные базы термодинамических измерений. Такой отбор данных связан с разбросом значений измеряемых характеристик у разных авторов, причинами которого являются:

- выбор той или иной измерительной аппаратуры и методики проведения опытов;
- состав атмосферы внутри калориметра;
- материал и местоположение используемого тигля;
- предварительная подготовка образца (отжиг, прокатка, вакуумирование и т.д.);
- наличие в образце легколетучих примесей;
- возможность протекания кинетических процессов, – и другие факторы.

Развитие высоконтеллектуальных технологий, автоматизация средств производства и внедрение управлеченческих компьютерных программ требуют помимо создания баз экспериментальных данных, разработки теоретических подходов для получения аналитических связей между внешними параметрами и свойствами вещества.

Аналитическое описание полученных измерений проводится путем математической аппроксимации массивов данных (в основном экспериментальные данные приближаются полиномами разного порядка на том или ином температурном интервале [8]) или использованием физико-математического моделирования. В первом случае возникают проблемы с количеством используемых полиномов и их сшивкой на концах температурных диапазонов. Во втором случае, например, при использовании модели Дебая для расчета теплоемкости La не удается описать рост теплоемкости металла при повышении температуры. Также модели этого типа не позволяют описать особенности на температурных зависимостях теплофизических характеристик (скачки при структурных и агрегатных превращениях, пики и ямы с разной остротой вершин, их чередование) [9, 10]. Расчет температурной зависимости теплопроводности в рамках современной теории металлов [11] проводится с использованием двух разных формул в низко- и высокотемпературных областях графика.

Приоритетной задачей является разработка такой модели, в рамках которой поведение теплофизической характеристики в области конденсированного состояния металла описывается одной непрерывной функцией. Этому требованию удовлетворяет авторская модель двухфазной локально-равновесной области с различными степенями упорядоченности существующих идеальных фаз [12].

Было предложено разбиение исследуемого образца на совокупность малых областей, которые согласно принципу Пригожина значительно быстрее переходят в состояние термодинамического равновесия, чем образец в целом. В областях существуют идеальные фазы с разной упорядоченностью. Выбрав в качестве параметра порядка разность объемных долей фаз и минимизировав энергию Гиббса по параметру порядка по-

лучают температурную зависимость объемной доли более упорядоченной фазы. Использование классических формул термодинамики Гиббса и разложение некоторых функций в ряд Маклорена позволило получить формулы [12], успешно примененные к расчету теплофизических свойств различных материалов: металлов, оксидов, карбидов, сложных оксидов (см., например, [13-15]) и других.

Основным недостатком модели, как и любого другого феноменологического построения, является определение коэффициентов и параметров модели из сравнения с экспериментальными данными. Устранение основного недостатка модели можно осуществить путем установления взаимосвязей между ее коэффициентами и такими справочными данными, как, например, температуры и энталпии плавления и испарения металлов, а также аналогичными характеристиками структурных, магнитных и других переходов. Достоинства модели состоят в: простоте полученных соотношений; возможности описания непрерывными функциями логистического типа широкого круга конденсированных веществ различной физико-химической природы; прогнозирование поведения базисной температурной зависимости теплофизической величины на экспериментально неисследованных температурных интервалах; адекватной аппроксимации таких особенностей на графиках как скачки, пики и ямы с округлыми и острыми вершинами, чередование пиков и ям. Эти особенности отображают протекание структурных превращений, фазовых переходов I и II родов, полиморфных изменений.

В данной работе проведен расчет теплофизических характеристик РЗМ лантана La и празеодима Pr, а также оценка тепловых свойств ряда их бинарных сплавов (La₈₀Pr₂₀, La₅₅Pr₄₅ и La₃₅Pr₆₅) при использовании правила смешения компонентов.

Цель работы. Определение температурных зависимостей теплофизических характеристик лантана La, празеодима Pr и их сплавов с использованием авторской модели вещества.

Квазидвухфазная авторская модель металла

В рамках термодинамики Гиббса чистый металл является однофазной системой. Однако

помимо электронов и атомов реальный образец чистого металла содержит дефекты (вакансию, дислокации, дисклинации, примесные центры и так далее) и разнообразные квазичастицы (фононы, магноны и другие) [16]. Они могут способствовать образованию и существованию в локальных областях хотя бы двух фаз с разными степенями порядка.

Согласно принципу И. Пригожина [17] реальный образец металла можно представить в виде совокупности локально-равновесных областей с существующими фазами порядка. Такое моделирование возможно при плавном изменении термодинамических потенциалов от времени t и пространственных координат r .

С математической точки зрения изменение измеряемой величины в выделенной точке образца и ее малой окрестности описывается частной производной (локальный уровень). Полученную таким образом температурную зависимость теплофизической характеристики будем называть базисной. Перемещение от точки к точке задается полной производной функции, описывающей изменение свойства для образца в целом (субстанциональный уровень).

Пусть в локально-равновесной области с объемом V более упорядоченная фаза 1 занимает объем V_1 , а менее упорядоченная фаза 2 – V_2 . Тогда объемная доля первой фазы $x_1 = V_1 / V = \dots = x$, а второй фазы – $x_2 = V_2 / V = 1 - x$. В качестве параметра порядка η выберем разность этих объемных долей

$$\eta = x_1 - x_2 = 2x - 1, \quad x_1 = x = (1 + \eta) / 2, \\ x_2 = 1 - x = (1 - \eta) / 2. \quad (1)$$

Полагая фазы идеальными, запишем химические потенциалы фаз μ_i ($i = 1, 2$) при давлении P , температуре T , в точке r и в момент времени t

$$\mu_i = \mu_{i0} + k_B T \ln x_i, \quad (2)$$

где μ_{i0} – стандартные значения химических потенциалов для каждой из фаз, k_B – постоянная Больцмана.

Энергия Гиббса из расчета на единицу объема двухфазной системы с учетом соотношений (1) и (2) равна

$$g = \sum_{i=1}^2 \mu_i x_i = g_0 + \frac{1}{2} (g_1 \eta - g_2 T), \quad (3)$$

здесь параметры

$$g_0 = (\mu_{10} + \mu_{20} - 2k_B T \ln 2)/2, \quad g_1 = \mu_{10} - \mu_{20}.$$

$$g_2 = -k_B [(1+\eta) \ln(1+\eta) + (1-\eta) \ln(1-\eta)].$$

Локальное термодинамическое равновесие малой области соответствует минимуму (3) по параметру порядка η :

$$\begin{aligned} (\partial g / \partial \eta)_{\eta=\eta_0} &= 0 \Rightarrow \\ g_1 + k_B T \ln[(1+\eta_0)/(1-\eta_0)] &= 0 \Rightarrow \\ \eta_0(T) &= -\text{th}(g_1/(2k_B T)). \end{aligned} \quad (4)$$

При температуре T_x объемные доли фаз совпадают, т. е. параметр $\eta = 0$, следовательно, функция

$$g_1(T_x) = \mu_{10} - \mu_{20} = 0.$$

Представив $g_1/(2k_B)$ в виде ряда Тейлора в окрестности температуры T_x с ограничением линейным членом разложения, получим

$$g_1/(2k_B) = -b(T - T_x).$$

Таким образом, объемная доля фазы 1 описывается температурной зависимостью

$$x(T) = \{1 + \text{th}[b(1 - (T_x/T))]\}/2. \quad (5)$$

Параметр b связан с температурой T_x , при которой помимо совпадения объемных долей фаз наблюдается экстремум полной первой производной $u_x = (dx(T)/dT)_{T=T_x}$ и перегиб S -образной кривой (5):

$$b = 2 \cdot T_x \cdot u_x. \quad (6)$$

При малых значениях параметра b кривая (5) вытянута вдоль оси абсцисс, а график первой производной от функции (5) описывает пик при положительном значении b (или яму при $b < 0$) с округлой вершиной. При достаточно больших величинах параметра b кривая (5) отображает «ступеньку», т. е. описывает конечный скачок перехода металла в новое состояние. В этом случае график первой производной от (5) принимает вид пика (ямы) с острой вершиной (например, магнитный фазовый переход). Таким образом, величина параметра b указывает на формирование той или иной особенности на температурной кривой.

Температурные зависимости теплофизических характеристик

Рассмотрим расчет теплофизических характеристик: теплоемкости C , коэффициента теплового линейного расширения α_L , плотности d , теплопроводности λ , температуропроводности a и удельного электросопротивления ρ .

Энтропия исследуемого металла как единой системы

$$\sigma = -(dg/dT) = \sigma_x + \varepsilon_T u, \quad (7)$$

где локальная энтропия σ_x по [18] равна

$$\sigma_x = -(\partial g / \partial T)_x = \sigma_1 + \sigma_2 x + \sigma_3(x), \quad (8)$$

здесь функции $\sigma_1 = -\partial \mu_{20} / \partial T$, $\sigma_2 = -\partial g_1 / \partial T$, $\sigma_3(x) = -k_B [x \ln x + (1-x) \ln(1-x)]$ – энтропия смешения субэлементов фаз, $u = dx/dT$, а энергия сосуществования фаз ε_T задается равенством

$$\varepsilon_T = -g_1 - \theta \ln[x/(1-x)]. \quad (9)$$

Локальное равновесие достигается при обращении в нуль энергии сосуществования фаз ε_T (9), при этом связь объемной доли фазы 1 с температурой принимает вид равенства (5).

Теплоемкость образца при достижении локального равновесия определяется формулой

$$C = T d\sigma / dT = k_1(T) + k_2(T)x + k_3(T)Tu, \quad (10)$$

где $k_1(T) = T d\sigma_1 / dT$, $k_2(T) = T d\sigma_2 / dT$, $k_3(T)T = \sigma_2 + T(d\sigma_3 / dT + d\varepsilon_T / dT)$.

Разложим коэффициенты $k_\alpha(T)$ в ряды Маклорена и ограничимся линейными членами, получим

$$k_\alpha(T) = k_{\alpha 1} + k_{\alpha 2} T, \quad \alpha = 1, 2, 3. \quad (11)$$

В предыдущих работах автора для описания массивов экспериментальных данных по теплофизическим характеристикам для конденсированного состояния вещества использовалась модель с постоянными коэффициентами и $k_{11}=k_{22}=k_{32}=0$, а в данной работе – $k_{11}=k_{32}=0$ и $k_{22}\neq 0$. Иными словами, теплоемкость образца вычисляется по формуле

$$C = k_{12}T + k_{21}x + (k_{22}x + k_{31}u)T. \quad (12)$$

Первые два слагаемых описывают базисную линию теплоемкости (локальный уровень), причем коэффициент k_{12} [Дж/(моль· К²)] задает тангенс угла наклона кривой (12) в окрестности абсолютного нуля и в области довольно высоких температур. Первое слагаемое в соотноше-

ни (12) описывает вклад в теплоемкость электронной подсистемы, а второе слагаемое с коэффициентом k_{21} [Дж/(моль·К)] – вклад остальных подсистем. Третье слагаемое с коэффициентом k_{22} [Дж/(моль·К²)] определяет изменение графика при температуре, превышающей T_x . Четвертое слагаемое в (12) с коэффициентом k_{31} [Дж/(моль·К)] отображает вклад в теплоемкость «кинетических процессов» вида фазовых переходов I и II родов как в подсистемах, так и в образце в целом. Аналогичными слагаемыми описываются такие же явления в подсистеме i .

Коэффициент теплового линейного расширения (КТЛР) металла на субстанциональном уровне по второму правилу Грюнайзена [19, ф-ла (1.6)] описывается практически такой же температурной зависимостью, как и теплоемкость (12)

$$\alpha_L \cdot 10^6 = q_{12}T + q_{21}x_\alpha + (q_{22}x_\alpha + q_{31}u_\alpha)T, \quad (13)$$

коэффициенты q_{12} [1/К²], q_{21} [1/К], q_{22} [1/К²] и q_{31} [1/К] – постоянные величины. КТЛР связан с коэффициентом теплового объемного расширения (КТОР) α_V равенством [20]

$$\alpha_V = l \cdot \alpha_L, \quad (14)$$

где $l \approx 3$.

В нижеприведенных формулах и таблицах коэффициенты в слагаемых вычисляемой характеристики имеют размерность, соответствующую расчетной величине.

Плотность d металлической системы была рассчитана по формуле из [21]

$$d = d_0[1 + \alpha_V(293 - T)] + k_d x_d \quad (15)$$

с дополнительным слагаемым $k_d x_d$, учитывающим скачок плотности при фазовом переходе кристалл-жидкость.

Теплопроводность λ вычислялась с использованием данных работы [22], обобщивших равенство Дебая [23]

$$\lambda = Cv l / 3 \quad (16)$$

(l и v – длина свободного пробега и скорость электрона) для конденсированного состояния образца, что позволяет воспользоваться формулой (10) с последующим разложением коэффициентов в ряд Маклорена в линейном приближении

$$\lambda = g_{12}T + g_{21}x_\lambda + (g_{22}x_\lambda + g_{31}u_\lambda)T. \quad (17)$$

Температуропроводность металлов равна [24]

$$a = \lambda / (c \cdot d), \quad (18)$$

где $c = C/M_a$ – удельная теплоемкость, M_a , 10⁻³ [кг/моль] – атомная (молекулярная) масса металла (сплава). Отметим, что формула (18) позволяет проверить как согласованность массивов экспериментальных данных, так и их теоретической аппроксимации вышеприведенными соотношениями.

Удельное электросопротивление ρ лантана (празеодима) в рамках данного подхода вычислим по формуле вида (12), (13) и (17)

$$\rho \cdot 10^8 = h_{12}T + h_{21}x_\rho + (h_{22}x_\rho + h_{31}u_\rho)T. \quad (19)$$

Правило смешения [11] компонентов устанавливает линейное изменение теплофизического свойства A_m образца металлического сплава от значения этой характеристики для первого компонента A_1 до ее величины для второго компонента A_2

$$A_m = n_1 A_1 + n_2 A_2, \quad n_1 + n_2 = 1, \quad (20)$$

здесь n_i ($i=1,2$) – атомная (или массовая) доля компонента.

Результаты расчета и их обсуждение

В табл. 1 и 2 приведены функции для расчета теплофизических характеристик лантана и празеодима соответственно, там же в таблицах показаны параметры для вычисления объемной доли

Таблица 1. Расчетные функции и значения параметров для лантана

Table 1. Calculation functions and parameter values for lanthanum

Характеристика							Ссылка																								
<i>Теплоемкость</i>																															
$C = 0.0001 \cdot T + 37.5 \cdot x + 0.6 \cdot x_{(1)} + 4.2 \cdot x_{(2)} - 6.9 \cdot x_{(3)} + T \cdot [4.7 \cdot u_{(4)} + 0.001 \cdot x_{(5)}]$																															
<table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <thead> <tr> <th>Доля</th><th>x</th><th>$x_{(1)}$</th><th>$x_{(2)}$</th><th>$x_{(3)}$</th><th>$x_{(4)}$</th><th>$x_{(5)}$</th><th></th></tr> </thead> <tbody> <tr> <td>b</td><td>0.57</td><td>2000</td><td>2000</td><td>2000</td><td>2.6</td><td>11</td><td></td></tr> <tr> <td>T_x</td><td>50</td><td>583</td><td>1141</td><td>1199</td><td>1288</td><td>1288</td><td></td></tr> </tbody> </table>								Доля	x	$x_{(1)}$	$x_{(2)}$	$x_{(3)}$	$x_{(4)}$	$x_{(5)}$		b	0.57	2000	2000	2000	2.6	11		T_x	50	583	1141	1199	1288	1288	
Доля	x	$x_{(1)}$	$x_{(2)}$	$x_{(3)}$	$x_{(4)}$	$x_{(5)}$																									
b	0.57	2000	2000	2000	2.6	11																									
T_x	50	583	1141	1199	1288	1288																									
<i>КТЛР</i>																															
$\alpha_L \cdot 10^6 = 5 \cdot x + T \cdot [2.2 \cdot u_{(1)} + 10 \cdot u_{(2)}]$																															
<table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <thead> <tr> <th>Доля</th><th>x</th><th>$x_{(1)}$</th><th>$x_{(2)}$</th><th></th><th></th><th></th><th></th></tr> </thead> <tbody> <tr> <td>b</td><td>1.8</td><td>3.2</td><td>0.5</td><td></td><td></td><td></td><td></td></tr> <tr> <td>T_x</td><td>84</td><td>1187</td><td>1570</td><td></td><td></td><td></td><td></td></tr> </tbody> </table>								Доля	x	$x_{(1)}$	$x_{(2)}$					b	1.8	3.2	0.5					T_x	84	1187	1570				
Доля	x	$x_{(1)}$	$x_{(2)}$																												
b	1.8	3.2	0.5																												
T_x	84	1187	1570																												
<i>Плотность</i>																															
$d = 6169 \cdot [1 + 2.0 \cdot \alpha_L \cdot 10^{-6} \cdot (293 - T)] - 138 \cdot x_d; x_d : b_d = 2000; T_{xd} = 1193$																															
<i>Теплопроводность</i>																															
$\lambda = 0.0041 \cdot T + 8.6 \cdot x - 8 \cdot x_{(1)} + T \cdot [16.4 \cdot u_{(2)} - 0.7 \cdot u_{(3)} + 0.013 \cdot x_{(4)}]$																															
<table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <thead> <tr> <th>Доля</th><th>x</th><th>$x_{(1)}$</th><th>$x_{(2)}$</th><th>$x_{(3)}$</th><th>$x_{(4)}$</th><th></th><th></th></tr> </thead> <tbody> <tr> <td>b</td><td>1.7</td><td>2000</td><td>1.5</td><td>2.8</td><td>1.8</td><td></td><td></td></tr> <tr> <td>T_x</td><td>1.8</td><td>1193</td><td>15.8</td><td>950</td><td>100</td><td></td><td></td></tr> </tbody> </table>								Доля	x	$x_{(1)}$	$x_{(2)}$	$x_{(3)}$	$x_{(4)}$			b	1.7	2000	1.5	2.8	1.8			T_x	1.8	1193	15.8	950	100		
Доля	x	$x_{(1)}$	$x_{(2)}$	$x_{(3)}$	$x_{(4)}$																										
b	1.7	2000	1.5	2.8	1.8																										
T_x	1.8	1193	15.8	950	100																										
<i>Температуропроводность</i>																															
<i>Удельное электросопротивление</i>																															
$\rho \cdot 10^8 = 0.21 \cdot T + 2.3 \cdot x + 34.8 \cdot x_{(1)} + T \cdot [0.6 \cdot u_{(2)} - 0.15 \cdot x_{(3)}]$																															
<table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <thead> <tr> <th>Доля</th><th>x</th><th>$x_{(1)}$</th><th>$x_{(2)}$</th><th>$x_{(3)}$</th><th></th><th></th><th></th></tr> </thead> <tbody> <tr> <td>b</td><td>1.0</td><td>2000</td><td>9.8</td><td>1.4</td><td></td><td></td><td></td></tr> <tr> <td>T_x</td><td>154</td><td>1193</td><td>845</td><td>592</td><td></td><td></td><td></td></tr> </tbody> </table>								Доля	x	$x_{(1)}$	$x_{(2)}$	$x_{(3)}$				b	1.0	2000	9.8	1.4				T_x	154	1193	845	592			
Доля	x	$x_{(1)}$	$x_{(2)}$	$x_{(3)}$																											
b	1.0	2000	9.8	1.4																											
T_x	154	1193	845	592																											

Таблица 2. Расчетные функции и значения параметров для празеодима

Table 2. Calculation functions and parameter values for praseodymium

Характеристика								Ссылка			
<i>Теплоемкость</i>											
$C = 0.0001 \cdot T + 36.6 \cdot x - 2.7 \cdot x_{(1)} + 4.4 \cdot x_{(2)} + T \cdot [-0.2 \cdot u_{(3)} + 8.6 \cdot u_{(4)} + 5 \cdot u_{(5)} + 0.0058 \cdot x_{(6)}]$											
Доля	x	$x_{(1)}$	$x_{(2)}$	$x_{(3)}$	$x_{(4)}$	$x_{(5)}$	$x_{(6)}$	[2,3,6]			
b	0.57	2000	2000	19.4	1.3	3.0	5.2				
T_x	15	1068	1204	298	1092	1204	1400				
<i>КТЛР</i>											
$\alpha_L \cdot 10^6 = 5.14 \cdot x + T \cdot [2.6 \cdot u_{(1)} - 0.17 \cdot u_{(2)} + 0.17 \cdot u_{(3)} + 1.7 \cdot u_{(4)}]$											
Доля	x	$x_{(1)}$	$x_{(2)}$	$x_{(3)}$	$x_{(4)}$	[5]					
b	1.8	1.2	7.5	7.0	3.6						
T_x	14	105	343	670	950						
<i>Плотность</i>											
$d = 6773 \cdot [1 + 2.5 \cdot \alpha_L \cdot 10^{-6} \cdot (293 - T)] - 228 \cdot x_d; x_d: b_d = 2000; T_{xd} = 1204$											
<i>Теплопроводность</i>											
$\lambda = 0.041 \cdot T + 6.9 \cdot z - 4.7 \cdot z_{(1)} + T \cdot [16.4 \cdot u_{(2)} + 2.8 \cdot u_{(3)} + 0.13 \cdot u_{(4)} + 1.5 \cdot u_{(5)} + 0.0094 \cdot x_{(6)} - 0.47 \cdot x_{(7)}]$											
Доля	x	$x_{(1)}$	$x_{(2)}$	$x_{(3)}$	$x_{(4)}$	$x_{(5)}$	$x_{(6)}$	$x_{(7)}$			
b	1.7	2000	1.5	1.2	7.0	2.4	1.8	4.8			
T_x	1.8	1204	15.8	387	500	880	100	1100			
<i>Температуропроводность</i>											
<i>Удельное электросопротивление</i>											
$\rho \cdot 10^8 = 0.43 \cdot T + 1.3 \cdot x + 25.8 \cdot x_{(1)} + T \cdot [-7.8 \cdot u_{(2)} + 5.5 \cdot u_{(3)} - 0.52 \cdot x_{(4)}]$											
Доля	x	$x_{(1)}$	$x_{(2)}$	$x_{(3)}$	$x_{(4)}$	[2,7]					
b	1.0	2000	1.2	2.5	0.4						
T_x	140	1204	230	760	500						

фазы 1 как в самом металле (индекс отсутствует), так и в его подсистемах (индекс присутствует) по формуле (5). В столбце “Ссылка” указаны источники экспериментальных данных. Результаты расчета для лантана отображены в табл. 3, а для празеодима – в табл. 4.

Из табл. 3 и 4 видно, что на всем исследованном интервале температур празеодим обладает большими значениями теплоемкости, КТЛР до температуры 300 К, плотности, удельного электро-

сопротивления, чем лантан. Для него характерны более низкие величины КТЛР при температурах, превышающих 300 К, а на всем интервале температур – тепло- и температуропроводности.

В малых таблицах большим значениям параметра b ($b=2000$) соответствует скачок на температурной зависимости теплофизической характеристики, наблюдаемый при структурном превращении или агрегатном переходе (фазовый переход II рода). При температуре плавления металла T_m теплоемкости лантана и празеодима достигают

максимального значения, при этом их температурные зависимости в окрестности максимума имеют вид пика с округлой вершиной. Для таких характеристик, как плотность, тепло- и температуропроводность, удельное электросопротивление на графиках тепловых свойств появляется конечный скачок функции.

На рис. 1 и 2 изображены температурные изменения теплоемкости и плотности лантана, празеодима, а также их сплавов, теплофизические характеристики которых были оценены с помощью правила смешения (20). Оценки тепловых свойств сплавов La₈₀Pr₂₀, La₅₅Pr₄₅ и La₃₅Pr₆₅ приведены в табл. 5.

Таблица 3. Термофизические свойства лантана

Table 3. Thermophysical properties of lanthanum

<i>T</i> , К	<i>C</i> , Дж/(моль·К)	$\alpha_L \cdot 10^6$, К ⁻¹	<i>d</i> , кг/м ³	λ , Вт/(м·К)	$\alpha \cdot 10^6$, м ² /с	$\rho \cdot 10^8$, Ом·м
10	0.39	0.00	6169	18	1058	2.10
50	18.75	0.40	6170	10.4	12	10.54
100	23.96	3.20	6177	10.1	9	21.58
200	26.33	4.53	6174	11	10	43.29
400	27.44	6.62	6160	14	12	73.37
600	28.54	8.45	6137	18	14	82.04
800	30.11	9.60	6109	21	15.6	91.32
1000	33.42	11.42	6069	23	15.9	98.66
1193	39.50	11.54	5972	21.8	12.84	126.06
1200	32.86	11.50	5902	18	13	143.86
1400	32.75	10.00	5894	21	15	155.58
1600	31.65	8.70	5891	24	18	167.89
1800	30.71	7.86	5885	26	20	180.55
2000	30.16	7.32	5877	29	23	193.46
2200	29.88	6.96	5867	32	25	206.54
2400	29.78	6.69	5857	35	28	219.74
2600	29.78	6.49	5846	38	30	233.03
2800	29.86	6.33	5835	41	32	246.39
3000	29.97	6.20	5824	43	35	259.81
3200	30.11	6.09	5812	46	37	273.26
3400	30.28	6.00	5801	49	39	286.75

Таблица 4. Термофизические свойства празеодима

Table 4. Thermophysical properties of praseodymium

T, K	$C, \text{Дж}/(\text{моль}\cdot\text{К})$	$\alpha_L \cdot 10^6, \text{K}^{-1}$	$d, \text{кг}/\text{м}^3$	$\lambda, \text{Вт}/(\text{м}\cdot\text{К})$	$\alpha \cdot 10^6, \text{м}^2/\text{с}$	$\rho \cdot 10^8, \text{Ом}\cdot\text{м}$
10	13.22	0.98	6778	16	26	4.30
50	25.24	5.60	6796	8.4	7	21.50
100	26.54	6.55	6794	8.1	6	39.62
200	27.17	5.57	6782	10	8	57.55
400	28.15	4.98	6764	14	10.1	77.86
600	31.60	5.67	6744	17	10.9	97.35
800	35.79	7.31	6710	19	11.4	111.85
1000	40.17	8.06	6677	20.7	10.9	123.00
1200	38.64	6.71	6670	23	12.5	135.28
1204	40.84	6.69	6556	20.5	10.8	148.44
1400	43.00	5.83	6436	20.9	10.6	174.25
1600	43.44	5.44	6425	24	12	187.87
1800	43.81	5.26	6411	26	13	201.71
2000	44.27	5.17	6395	29	14	215.67
2200	44.89	5.12	6380	31	15	229.70
2400	45.65	5.09	6363	34	16.5	243.78
2600	46.51	5.07	6347	37	17.4	257.89
2800	47.45	5.06	6330	39	18.4	272.03
3000	48.44	5.05	6314	42	19.3	286.18
3200	49.46	5.04	6297	44	20.1	300.35
3400	50.52	5.038	6280	47	20.9	314.53

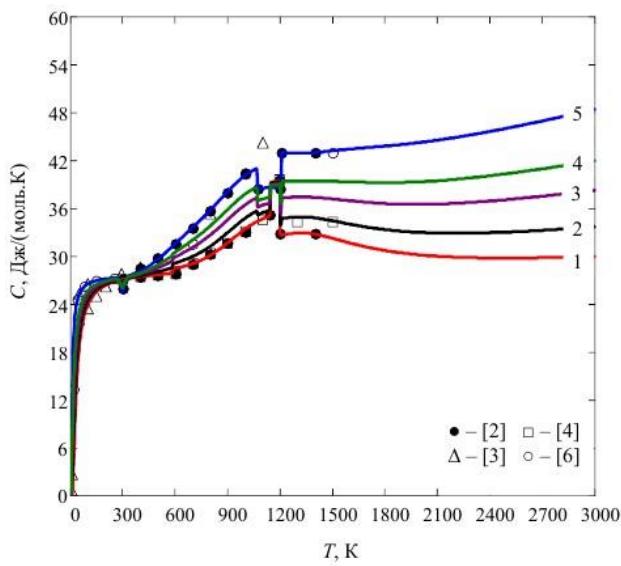


Рис. 1. Температурные зависимости теплоемкостей La (1), La₈₀Pr₂₀ (2), La₅₅Pr₄₅ (3), La₃₅Pr₆₅ (4), Pr (5).

Fig. 1. Temperature dependencies of heat capacities La (1), La₈₀Pr₂₀ (2), La₅₅Pr₄₅ (3), La₃₅Pr₆₅ (4), Pr (5).

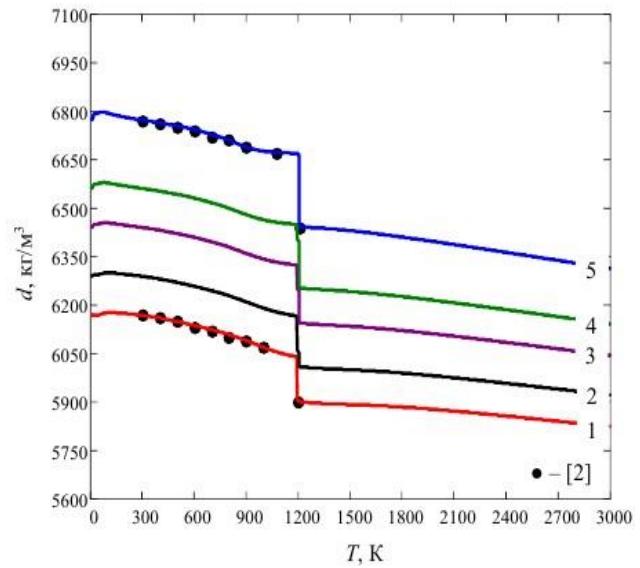


Рис. 2. Изменения плотности La (1), La₈₀Pr₂₀ (2), La₅₅Pr₄₅ (3), La₃₅Pr₆₅ (4), Pr (5) в зависимости от температуры.

Fig. 2. Density changes La (1), La₈₀Pr₂₀ (2), La₅₅Pr₄₅ (3), La₃₅Pr₆₅ (4), Pr (5) depending on the temperature.

Таблица 5. Термофизические свойства сплавов La₈₀Pr₂₀ (1), La₅₅Pr₄₅ (2) и La₃₅Pr₆₅ (3)

Table 5. Thermophysical properties of alloys La₈₀Pr₂₀ (1), La₅₅Pr₄₅ (2) и La₃₅Pr₆₅ (3)

T, K	$\alpha_L \cdot 10^6, \text{K}^{-1}$			$d, \text{кг/м}^3$			$C, \text{Дж/(моль}\cdot\text{К)}$			$\lambda, \text{Вт/(м}\cdot\text{К)}$		
	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3
100	3.87	4.71	5.38	6300	6455	6578	24.5	25.1	25.6	9.7	9.2	8.8
200	4.74	5.00	5.20	6296	6448	6569	26.5	26.7	26.9	11.2	11.0	10.8
300	5.32	5.22	5.15	6289	6440	6561	26.8	26.4	26.1	12.8	12.7	12.7
400	6.29	5.89	5.56	6281	6432	6553	27.6	27.8	27.9	14.2	14.0	13.9
500	7.21	6.58	6.07	6270	6422	6543	28.1	28.5	28.9	15.4	15.4	15.3
600	7.90	7.20	6.65	6258	6410	6531	29.1	29.9	30.5	17.4	17.1	16.9
700	8.47	7.84	7.35	6245	6396	6517	30.0	31.1	32.0	19.1	18.8	18.6
800	9.14	8.57	8.11	6229	6380	6500	31.2	32.7	33.8	20.4	20.1	19.9
900	10.04	9.44	8.96	6210	6360	6480	33.0	34.6	35.9	21.6	21.2	20.8
1000	10.75	9.91	9.23	6191	6343	6464	34.8	36.5	37.8	22.7	22.1	21.6
1200	10.54	9.35	8.39	6056	6248	6401	34.0	35.5	36.6	18.9	20.1	21.1
1400	9.17	8.13	7.29	6003	6138	6246	34.8	37.4	39.4	20.7	20.8	20.8
1600	8.05	7.24	6.58	5997	6131	6238	34.0	37.0	39.3	23.5	23.5	23.5
1800	7.34	6.69	6.17	5990	6121	6227	33.3	36.6	39.2	26.3	26.2	26.2
2000	6.89	6.36	5.93	5981	6110	6214	33.0	36.5	39.3	29.1	29.0	28.9

продолжение Таблицы 5

continuation of Table 5

T, K	$\alpha \cdot 10^6, \text{м}^2/\text{с}$			$\rho \cdot 10^8, \text{Ом}\cdot\text{м}$		
	1	2	3	1	2	3
100	8.8	8.0	7.4	25.2	29.7	33.3
200	9.4	9.0	8.6	46.1	49.7	52.6
300	10.6	10.5	10.4	63.3	65.1	66.5
400	11.5	11.0	10.7	74.3	75.4	76.3
500	12.3	11.8	11.4	80.5	82.6	84.3
600	13.3	12.6	12.0	85.1	88.9	92.0
700	14.3	13.4	12.6	89.5	94.6	98.6
800	14.8	13.7	12.9	95.4	100.6	104.7
900	14.8	13.7	12.8	99.7	105.2	109.6
1000	14.9	13.6	12.6	103.5	109.6	114.5
1200	12.7	12.7	12.6	142.1	140.0	138.3
1400	14.0	13.0	12.1	159.3	164.0	167.7
1600	16.4	15.0	13.9	171.9	176.9	180.9
1800	18.8	17.0	15.6	184.8	190.1	194.3
2000	21.2	19.0	17.3	197.9	203.5	207.9

Полученные в рамках модели непрерывные функции (1)-(19) позволяют адекватно описать

температурные зависимости термофизических свойств лантана и празеодима (см. рис. 1 и 2) в области существования конденсированного со-

стояния с учетом структурных превращений и фазовых переходов. Кроме того, из рис. 1 и 2 видно, что тепловые характеристики сплавов ограничены температурными зависимостями соответствующих свойств компонентов. Значения характеристик возрастает по мере увеличения содержания празеодима в сплаве; на графиках тепловых свойств отображаются графические особенности компонентов. Другими словами, при оценке характеристик сплавов по правилу смешения наблюдается эффект наследования сплавами некоторых особенностей поведения их компонентов. В более совершенной модели при учете взаимодействия субэлементов фаз, или объемной доли, например, вакансий, или другого правила смешения компонентов этот эффект может снижаться [25], а на температурных зависимостях могут появиться индивидуальные особенности того или иного сплава.

Заключение

Из полученных результатов расчета видно, что празеодим для различных характеристик обладает их большими значениями, чем лантан. Численные значения характеристик сплавов ограничены соответствующими значениями компонентов. Увеличение содержания празеодима в сплаве приводит к росту значений тепловых функций.

В силу применения правила смешения компонентов сплавы наследуют особенности изменений теплофизических свойств образующих сплав элементов. Однако этот эффект может подавляться за счет взаимодействия компонентов, возрастания роли дефектной подсистемы и других явлений, изменяющих правило смешения составляющих сплавов. Усовершенствование правила смешения компонентов и получение более точных оценок возможно путем сравнения расчетных значений с экспериментальными данными для сплавов.

Полученные соотношения могут использоваться в компьютерных программах при создании автоматических устройств управления технологическим процессом.

Список литературы

1. Мешков В. В., Гой С. А., Ильин А. Д. Исследование теплофизических свойств сплавов редкоземельных металлов лантан-неодим и лантан-празеодим в твердом состоянии в интервале температур 400 – 1100 К // Вестник СибГУТИ. 2009. № 3. С. 72-78.
2. Зиновьев В. Е. Теплофизические свойства металлов при высоких температурах. М.: Металлургия, 1989. 384 с.
3. Лариков Л. Н., Юрченко Ю. Ф. Структура и свойства металлов и сплавов. Тепловые свойства металлов и сплавов. Киев: Наукова думка, 1985. 440 с.
4. Гордиенко С. П., Феночка Б. В., Виксман Г. Ш. Термодинамика соединений лантаноидов. Справочник. Киев: Наукова думка, 1979. 373 с.
5. Новикова С. И. Тепловое расширение твердых тел. М.: Наука, 1974. 292 с.
6. Физические величины. Справочник. Под ред. И. С. Григорьева, Е. З. Мейлихова. М.: Энергоатомиздат, 1991. 1231 с.
7. Свойства элементов. Справочник. Под ред. М. Е. Дрица. М.: Металлургия, 1985. 672 с.
8. Dinsdale A. T. SGTE data for pure elements. // Calphad. 1991. V. 15, № 4. P. 317-425.
9. Алексеев В. А., Андреев А. А., Прохоренко В. Я. Электрические свойства жидкких металлов и полупроводников. // Успехи физических наук. 1972. Т. 106, № 3. С. 393-429.
10. Кошман В. С. О температурной зависимости комплекса теплофизических свойств элементов периодической системы Д. И. Менделеева // Пермский аграрный вестник. 2014. № 2(6). С. 35-42.
11. Лившиц Б. Г., Крапошин В. С., Липецкий Я. Л. Физические свойства металлов и сплавов. М.: Металлургия, 1980. 320 с.
12. Терехов С. В. Термодинамическая модель размытого фазового перехода в металлическом стекле $Fe_{40}Ni_{40}P_{14}B_6$. // Физика и техника высоких давлений. 2018. Т. 28, № 1. С. 54-61.
13. Терехов С. В. Тепловые свойства вещества в рамках модели двухфазной системы // Физика твердого тела. 2022. Т. 64, № 8. С. 1077-1083.
14. Терехов С. В. Расчет базисной линии теплоемкости вещества в модели двухфазной области при отсутствии фазовых и других переходов // Неорганические материалы. 2023. Т. 59. № 4. С. 468-472. doi: 10.31857/S0002337X230 40127.
15. Терехов С. В. Теплофизические свойства металлов в квазидвухфазной модели // Физика металлов и металловедение. 2023. Т. 124. № 12. С. 1261-1270. doi: 10.31857/S0015323023601666.
16. Брандт Н. Б., Кульбачинский В. А. Квазичастицы в физике конденсированного состояния. М.: Физматлит, 2005. 631 с.
17. Пригожин И. Неравновесная статистическая механика. М.: Мир, 1964. 314 с.

18. Kubo R. Термодинамика. М.: Мир, 1970. 304 с.
19. Stølen S., Grande T. Chemical thermodynamics of materials: macroscopic and microscopic aspects. Chichester West Sussex: John Wiley & Sons Ltd, The Atrium. 2004. Р. 14.
20. Окилов Ш. Ш. Физико-механические и химические свойства свинцово-сурьмяного сплава ССу3 с литием, натрием и калием: Дисс. канд. техн. наук. Душанбе: Институт химии им. В.И. Никитина. 2024. С. 18.
21. Ягодин Д. А. Исследование структурной неоднородности расплавов Ga-Bi и Pd-Si методами акустометрии и гамма-денситометрии: Автореф. дисс. канд. физ.-мат. наук. Екатеринбург: Уральский государственный педагогический университет, 2007. С. 9.
22. Агажанов А. Ш. Экспериментальное исследование теплопроводности и температуропроводности жидких теплоносителей конструкционных материалов ядерной энергетики: Дисс. канд. физ.-мат. наук. Новосибирск: Институт теплофизики им. С. С. Кутателадзе СО РАН, 2016. 171 с.
23. Берман Р. Теплопроводность твердых тел. М.: Мир, 1979. 286 с.
24. Шегудяк Ю. Е., Каширков Л. Я., Малинин Л. А., Цалков В. Н. Теплофизические свойства компонентов горючих систем, справочник под ред. Н. А. Силина. М.: НПО «Информация и технико-экономические исследования», 1992. С. 8.
25. Терехов С. В. Полуэмпирический прогностический расчет теплофизических свойств расплавов калия с натрием по данным их компонентов // Известия вузов. Ядерная энергетика. 2025. № 1. С. 37-50. doi: 10.26583/npe.2025.1.03.
2. Zinoviev V. E. Thermophysical properties of metals at high temperatures. Moscow, Metallurgiya, 1989. 384 p. (In Russ.)
3. Larikov L. N., Yurchenko Yu. F. Structure and properties of metals and alloys. Thermal properties of metals and alloys. Kiev, Naukova dumka, 1985. 440 p.
4. Gordienko S. P., Fenochka B. V., Vixman G. S. Thermodynamics of lanthanide compounds. Handbook. Kiev, Naukova dumka, 1979. 373 p.
5. Novikova S. I. Thermal expansion of solids. Handbook. Moscow, Nauka, 1974. 292 p.
6. Physical quantities. Handbook edited by I. S. Grigoriev, E. Z. Meilikhova. Moscow, Energoatomizdat, 1991. 1231 p. (In Russ.)
7. Properties of elements. Handbook edited by M. E. Drits. Moscow, Metallurgiya, 1985. 672 p. (In Russ.)
8. Dinsdale A. T. (1991). SGTE data for pure elements. *Calphad*, 15 (4), 317 – 425.
9. Alekseev V. A., Andreev A. A., Prokhorenko V. Ya. (1972). Electrical properties of liquid metals and semiconductors. *Successes of physical sciences*, 106, (3), 393 – 429. (In Russ.)
10. Koshman V. S. (2014). On the temperature dependence of the complex of thermal properties of the elements of the periodic table of D. I. Mendeleev *Perm agrarian bulletin*, 2(6), 35 – 42.
11. Livshits B. G., Krashenin V. S., Lipetskij Ya. L. Physical properties of metals and alloys. Moscow, Metallurgy, 1980. 320 p. (In Russ.)
12. Terekhov S. V. (2018). Thermodynamic model of a diffuse phase transition in metallic glass Fe₄₀Ni₄₀P₁₄B₆. *Physics and technology of high pressures*, 28 (10). 54 – 61. (In Russ.)
13. Terekhov S. V. (2022). Thermal properties of matter within the model of a two-phase system. *Solid state physics*, 64 (8), 1077 – 1083. doi: 10.21883/FTT.2022.08.52710.352. (In Russ.)
14. Terekhov S. V. (2023). Calculation of the heat capacity baseline in a model of a two-phase region in the absence of phase transformations and other transitions. *Inorganic materials*, 59 (4), 468 – 472. doi: 10.1134/S002016852304012X. (In Russ.)
15. Terekhov S. V. (2023). Thermophysical properties of metals in quasi two-phase model *Physics of metals and metal science*, 124 (12), 1291 – 1300. doi: 10.1134/S0031918X23602196. (In Russ.)
16. Brandt N. B., Kulbachinsky V. A. Quasiparticles in condensed matter physics, Moscow, Fizmatlit, 2005. 631 p. (In Russ.)
17. Prigozhin I. Nonequilibrium statistical mechanics, Moscow, Mir Publ., 1964. 314 p. (In Russ.)

Информация об авторах

С. В. Терехов – доктор физико-математических наук, доцент, ведущий научный сотрудник ФГБ НУ «Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина».

References

1. Meshkov V. V., Goj S.A., Ivliev A. D. (2009). Study of the thermophysical properties of rare-earth metal alloys lanthanum-neodymium and lanthanum-praseodymium in the solid state at temperatures between 400 and 1100 K. *Vestnik SibGUTI*, (3), 72 – 78. (In Russ.)

2. Zinoviev V. E. Thermophysical properties of metals at high temperatures. Moscow, Metallurgiya, 1989. 384 p. (In Russ.)
3. Larikov L. N., Yurchenko Yu. F. Structure and properties of metals and alloys. Thermal properties of metals and alloys. Kiev, Naukova dumka, 1985. 440 p.
4. Gordienko S. P., Fenochka B. V., Vixman G. S. Thermodynamics of lanthanide compounds. Handbook. Kiev, Naukova dumka, 1979. 373 p.
5. Novikova S. I. Thermal expansion of solids. Handbook. Moscow, Nauka, 1974. 292 p.
6. Physical quantities. Handbook edited by I. S. Grigoriev, E. Z. Meilikhova. Moscow, Energoatomizdat, 1991. 1231 p. (In Russ.)
7. Properties of elements. Handbook edited by M. E. Drits. Moscow, Metallurgiya, 1985. 672 p. (In Russ.)
8. Dinsdale A. T. (1991). SGTE data for pure elements. *Calphad*, 15 (4), 317 – 425.
9. Alekseev V. A., Andreev A. A., Prokhorenko V. Ya. (1972). Electrical properties of liquid metals and semiconductors. *Successes of physical sciences*, 106, (3), 393 – 429. (In Russ.)
10. Koshman V. S. (2014). On the temperature dependence of the complex of thermal properties of the elements of the periodic table of D. I. Mendeleev *Perm agrarian bulletin*, 2(6), 35 – 42.
11. Livshits B. G., Krashenin V. S., Lipetskij Ya. L. Physical properties of metals and alloys. Moscow, Metallurgy, 1980. 320 p. (In Russ.)
12. Terekhov S. V. (2018). Thermodynamic model of a diffuse phase transition in metallic glass Fe₄₀Ni₄₀P₁₄B₆. *Physics and technology of high pressures*, 28 (10). 54 – 61. (In Russ.)
13. Terekhov S. V. (2022). Thermal properties of matter within the model of a two-phase system. *Solid state physics*, 64 (8), 1077 – 1083. doi: 10.21883/FTT.2022.08.52710.352. (In Russ.)
14. Terekhov S. V. (2023). Calculation of the heat capacity baseline in a model of a two-phase region in the absence of phase transformations and other transitions. *Inorganic materials*, 59 (4), 468 – 472. doi: 10.1134/S002016852304012X. (In Russ.)
15. Terekhov S. V. (2023). Thermophysical properties of metals in quasi two-phase model *Physics of metals and metal science*, 124 (12), 1291 – 1300. doi: 10.1134/S0031918X23602196. (In Russ.)
16. Brandt N. B., Kulbachinsky V. A. Quasiparticles in condensed matter physics, Moscow, Fizmatlit, 2005. 631 p. (In Russ.)
17. Prigozhin I. Nonequilibrium statistical mechanics, Moscow, Mir Publ., 1964. 314 p. (In Russ.)

18. Kubo R. Thermodynamics. Moscow, Mir Publ., 1970. 304 p. (In Russ.)
19. Stølen S., Grande T. Chemical thermodynamics of materials: macroscopic and microscopic aspects. Chichester West Sussex, John Wiley & Sons Ltd, The Atrium, 2004. P. 14.
20. Okilov Sh. Sh. Physico-mechanical and chemical properties of lead-antimony alloy CCu3 with lithium, sodium and potassium: Diss. candidate of technical sciences, Dushanbe, V. I. Nikitin Institute of Chemistry. 2024. P. 18.
21. Yagodin D. A. Investigation of the structural heterogeneity of Ga-Bi and Pd-Si melts by methods of acoustics and gamma densitometry: Abstract of the dissertation PhD in physics and mathematics sciences, Yekaterinburg, Ural State Pedagogical University, 2007. P. 9. (In Russ.)
22. Agazhanov A. Sh. Experimental study of thermal conductivity and temperature conductivity of liquid heat carriers of structural materials of nuclear power engineering: Diss. candidate of physical and mathematical sciences, Novosibirsk: S. S. Kutateladze Institute of Thermophysics SB RAS, 2016. 171 p. (In Russ.)
23. Berman R. Thermal conductivity of solids, Moscow: Mir Publ., 1979. 286 p. (In Russ.)
24. Sheludyak Yu. E., Kashporov L. Ya., Malinin L. A., Tsalkov V. N. Thermophysical properties of components of combustible systems. Handbook edited by N. A. Silin. Moscow, NPO Information and techno-economic research, 1992. P. 8. (In Russ.)
25. Terekhov S. V. (2025). Semi-empirical predictive calculation of the thermal-physical properties of potassium-sodium melts based on their component data. *Nuclear Energy and Technology*, 11(2), 89 – 95. doi: 10.3897/nucet.11.1600 16. (In Russ.)

Information about the authors

Sergey V. Terekhov — Dr. Sci. (Phys.-Math.), Associate Professor, Leading Researcher of the Department of Electronic Properties of Metals, A.A. Galkin Donetsk Institute of Physics and Technology, 72 Roza Luxemburg str., Donetsk, 283048, Russia; ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-3037-7258>; e-mail: svter@yandex.ru.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

The authors declare that there is no conflict of interest.

Статья поступила в редакцию 15.10.2025; одобрена после рецензирования 24.11.2025; принятая к публикации 01.12.2025.

The article was received by the editorial board on 15 Oct. 2025; approved after reviewing 24 Nov. 2025; accepted for publication 01 Dec. 2025.

РАЗДЕЛ 2. МЕТАЛЛОВЕДЕНИЕ И ТЕРМИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА МЕТАЛЛОВ И СПЛАВОВ

Научная статья

2.6.1. Металловедение и термическая обработка металлов и сплавов (технические науки)

УДК 539.3

doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2025.04.009

ОЦЕНКА ПРОСКАЛЬЗЫВАНИЯ ОБРАЗЦА ПРИ ИНТЕНСИВНОЙ ПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИИ КРУЧЕНИЕМ С ПОМОЩЬЮ ВЫРЕЗОВ И МАРКЕРОВ

Дмитрий Валерьевич Гундеров^{1,2}, Рашид Наилевич Асфандияров^{1,2},
Альфред Васимович Шарафутдинов^{2,3}, Гузель Ихсановна Заманова^{2,4},
Диана Юрьевна Пашали^{2,5}, Диана Ильдаровна Атангулова^{2,6}

¹Институт физики молекул и кристаллов Уфимского федерального исследовательского центра РАН, 450075 Уфа, проспект Октября 151

²Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования Уфимский университет науки и технологий, 450076 Уфа, ул. Заки Валиди, 32

¹dimagun@mail.ru ORCID 0000-0001-5925-4513

²a.r.n@list.ru, ORCID 0000-0002-5522-4314

³shar-alfred@list.ru ORCID 0009-0001-3198-0342

⁴scissorhands10@yandex.com

⁵dipashali@mail.ru ORCID 0009-0003-8886-6975

⁶atangulovadi@gmail.com

Аннотация. В статье рассматривается эффект проскальзывания при интенсивной пластической деформации кручением (ИПДК) образцов титана марки Grade-4 с использованием общепринятых методик нанесения маркеров, а также выреза о образце. На начальном этапе ИПДК (угол поворота бойков $\varphi_t = 36^\circ$) проскальзывание (Λ), оценённое по сдвигу маркеров составило 35%. В образец Ti после предварительного ИПДК $n\Sigma \approx 2,5$ был сделан врез, куда вставлена медная вставка, и затем образец подвергнут ИПДК с $\varphi_t = 54^\circ$. Сдвиг тела медной вставки оказался значительно меньше ожидаемого, и по основному объёму образца проскальзывание составило $\Lambda = 96\%$. Однако в верхнем правом углу медной вставки отчетливо виден захваченный при кручении «язык» меди толщиной около 15 мкм, растекшийся по поверхности Ti. Это может свидетельствовать, что при ИПДК течение происходит преимущественно в локальной зоне контакта «боек-поверхность образца». Можно предположить, что локализация сдвига на поверхности искажает результаты оценки проскальзывания «методом нанесения маркеров на поверхность образцов перед ИПДК». Это объясняет разницу в величине проскальзывания, фиксируемого по маркеру на поверхности, и «методом выреза в образце» (или «методом совместного ИПДК двух половин диска»).

Ключевые слова: интенсивная пластическая деформация кручением, проскальзывание, титан.

Для цитирования: Гундеров Д.В., Асфандияров Р.Н., Шарафутдинов А.В., Заманова Г.И., Пашали Д.Ю., Атангулова Д.И. Оценка проскальзывания образца при интенсивной пластической деформации кручением с помощью вырезов и маркеров // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. 2025. Т. 22, № 4. С. 469-476. doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2025.04.009.

Original article

EVALUATION OF SPECIMEN SLIPPAGE UNDER HIGH PRESSURE TORSION USING NOTCHES AND MARKERS

Dmitry D. Gunderov^{1,2}, Rashid N. Asfandiyarov^{1,2}, Alfred V. Sharafutdinov², Guzel I. Zamanova², Diana Y. Pashali², Diana I. Atangulova²

¹Institute of Molecule and Crystal Physics, Ufa Federal Research Centre of the Russian Academy of Sciences, 151 Oktyabr'ya Avenue, 450075, Ufa, Russia

²Ufa University of Science and Technology, 32 Zaki Validi St., 450076, Ufa, Russia

¹dimagun@mail.ru ORCID 0000-0001-5925-4513

²a.r.n@list.ru, ORCID 0000-0002-5522-4314

³shar-alfred@list.ru ORCID 0009-0001-3198-0342

⁴scissorhands10@yandex.com

⁵dipashali@mail.ru ORCID 0009-0003-8886-6975

⁶atangulovadi@gmail.com

Abstract. The paper considers the effect of slippage under high-pressure torsion (HPT) of Grade-4 titanium specimens using conventional marker application techniques and a cutout in the specimen. At the initial stage of HPT (striker rotation angle $\varphi_t = 36^\circ$), the slippage estimated from the marker shift was $\Lambda = 35\%$. A cutout was made in the Ti specimen after preliminary HPT $n\Sigma \approx 2,5$, into $\varphi_t = 54^\circ$. The shift of the copper insert body was significantly less than expected, and over the main volume of the specimen, the slippage was $\Lambda = 96\%$. However, in the upper right corner of the copper insert, a copper "tongue" of about 15 μm thick, captured during torsion, is clearly visible, spreading over the Ti surface. This may indicate that during HPT, the flow occurs predominantly in the local "striker-sample surface" contact zone. It can be assumed that the localization of the slip on the surface distorts the results of the slip assessment by the "method of applying markers to the surface of the samples before HPT". This explains the difference in the slip value recorded by the marker on the surface and by the "method of cutting in the sample" (or "method of joint HPT of two disk halves").

Keywords: High pressure torsion, slippage, titanium.

For citation: Gunderov D.D., Asfandiyarov R.N., Sharafutdinov A.V., Zamanova G.I., Pashali D.Y. & Atangulova D.I. (2025). Evaluation of specimen slippage under high pressure torsion using notches and markers. *Fundamental'nye problemy sovremennoego materialovedeniya (Basic Problems of Material Science (BPMS))*, 22(4), 469-476. (In Russ.). doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2025.04.009.

Введение

В настоящее время для получения экспериментальных образцов, подвергнутых максимально большим степеням деформации, активно применяется интенсивная пластическая деформация кручением (ИПДК, она же кручение под высоким давлением), [1–4]. ИПДК металлов и сплавов, как правило, приводит к измельчению структуры до нанокристаллического (НК) размера зерна [1–6], необычным фазовым превращениям. В некоторых сплавах при ИПДК происходит аморфизация [2,3]. В аморфных сплавах при воздействии ИПДК происходит трансформация аморфной структуры [4]. Тематике ИПДК посвящены тысячи статей и ряд обзоров, в частности [2–4].

Ожидаемую (теоретическую) степень деформации сдвигом γ_t при ИПДК вычисляется по формуле (1):

$$\gamma = \frac{2\pi r n}{h},$$

где n — число оборотов, h — толщина образца, r — радиус от центра образца-диска до расчетной точки [2].

ИПДК реализуется, если при вращении бойков касательное напряжение (τ_{fr}), обусловленное трением бойка по поверхности образца, превышает предел текучести материала при сдвиге τ_y . В ряде случаев [5–7], реально достигаемая деформация (определенная экспериментально прямыми методами) γ_{exp} при ИПДК не соответствует расчётной, что связано с эффектом «проскальзывания» — когда вращающийся боец скользит по поверхности образца.

В работе [7] маркеры были нанесены на верхнюю и нижнюю поверхности образцов Fe, Al, Cu и по их сдвигу было оценено проскальзывание при ИПДК. При ИПДК при давлении (P) = 5 ГПа, числе оборотов $n=0,25$ проскальзывание бойков по поверхности образцов Al и Cu

отсутствует [7]. При ИПДК образцов Fe при тех же условиях наблюдалось проскальзывание около 10 %, и только при уменьшении скорости вращения бойков (V) с 1 об/мин до 0,5 об/мин проскальзывание на Fe не фиксировалось. Однако проскальзывание на Fe не оценивалось для ИПДК с n больше 0,25. И исследования в [7] проводились на высокочистых мягких металлах: Al (99,99%), Cu (99,99%) и Fe (99,96%). Предыдущих работ, где бы прямыми методами оценивалось проскальзывание при КВД с относительно большим числом оборотов ($n \geq 1$) более прочных материалов –Fe технической чистоты, сталей, Ti технической чистоты, сплавов Ti и т.д. практически отсутствуют.

В [5-6] показано, что при ИПДК образцов объёмных металлических стёкол (ОМС) с τ_y выше 1000 МПа реальная деформация γ_{real} на один – два порядка ниже расчетной – результат полного проскальзывания. Однако, несмотря на это, структура ОМС в результате ИПДК существенно трансформируется [5-6], как это показано и в других работах по тематике ИПДК ОМС (обзор [4]).

В работах [8-11], нами был использован предложенный в [6] «метод совместного ИПДК двух половин диска» для оценки проскальзывания. По изменению формы двух половин, подвергнутых «совместному ИПДК», оценивалось реальная степень деформации сдвига γ_{exp} , и соответственно величина проскальзывания [10]:

$$\Lambda = (\gamma_t - \gamma_{exp}) / \gamma_t \cdot 100\%, \quad (2)$$

где γ_t – ожидаемая степень деформации, рассчитанная по формуле 1.

Наши исследования показали, что в случае материалов с относительно невысоким исходным τ_y (Cu, Al) на начальных стадиях ИПДК (n до 5) Λ незначительно. Например, при ИПДК Cu, ($\tau_t = 70$ МПа) с $n = 0,25$ проскальзывание $\Lambda \approx 5\%$ [11]. Однако, если образец Cu предварительно подвергался ИПДК с $n = 10$, то при последующем ИПДК с $n = 0,25$ Λ составило 80 % [11]. Установлено, что рост Λ после предварительного ИПДК обусловлен уменьшением толщины образца ниже некоторой критической [12]. На материалах с более высоким значением τ_y , таких как сталь 10 (Fe-0,1 %C), Ti Grade-4, сплавы Ti, Ti-Ni, сплав Zr-1% Nb, ОМС, значительное Λ наблюдается уже на начальных ИПДК ($n = 0,25$) [8-11]. После предварительного ИПДК с $n = 5$ проскальзывание становится полным – $\Lambda > 95\%$ [9-11]. Это вызвано как упрочнением материалов при предварительном ИПДК, так и уменьшением h ниже критической, [9,11]. Однако структура выбранных материалов в результате ИПДК измельчалась до нанокристаллической [8,9], также, как это наблюдалось в других работах по ИПДК по-

добных материалов [1-3]. Отсюда измельчение структуры до нанокристаллической не является доказательством отсутствия проскальзывания при ИПДК. В работе [13] зафиксировано определённое проскальзывание при ИПДК TiN. В работе [14] на основе математического моделирования также показано, что при достижении некоторого критического n деформация кручением не реализуется.

В [8] была предложена модель, объясняющая увеличение степени деформации в образце при ИПДК в условиях полного проскальзывания. Также для достижения высоких степеней деформации предложен и используется новый метод — аккумулирующая интенсивная пластическая деформация кручением (АК ИПДК) [15,16]. Отмечено, что проскальзывание влияет на рельеф поверхности образцов после ИПДК [17].

У специалистов по ИПДК возникают вопросы к используемой нами схеме «совместного ИПДК двух половин диска» для оценки проскальзывания, ранее предложенной в [6]. Высказываются предположения, что при «совместном ИПДК двух половин диска» накопление деформации происходит по другим закономерностям, чем при обычном ИПДК целого диска. В связи с этим в данной работе для оценки проскальзывания нами был использован традиционный метод нанесения маркеров и рисок на нижнюю и верхнюю поверхности образца перед ИПДК [7].

Материалы и методики эксперимента

Для оценки проскальзывания в данной работе использовалась установка ИПДК, находящаяся в УУНИТ (ранее УГАТУ), г. Уфа. Нижний боец имел канавку диаметром 10 мм, глубиной 0,5 мм. Верхний боец был плоский. Обработку ИПДК проводили при комнатной температуре и расчетном давлении $P = 6$ Гпа. Давление рассчитывалось как $P = U/S$, где U — сила, а S — площадь, к которой приложена сила. За S , как и в других подобных работах [2,3] принимали площадь канавки. Исходный образец технически чистого титана (Grade-4) имел форму диска диаметром 10 мм и высотой 1,1 мм.

Результаты

В эксперименте I на нижнюю и верхнюю поверхности исходных дисков через центр наносились маркером полоски черного цвета. Фото исходных образцов с маркерами представлены на рис. 1а. Затем образец подвергнут ИПДК на угол $\varphi_t = 36^\circ$ ($n = 0,1$). После ИПДК

$\varphi_t = 36^\circ$ маркеры размываются, но удалось восстановить их местоположение. Далее маркеры нанесены повторно и маркером нанесены точки выхода маркера с противоположной стороны, чтобы определить смещение по фото. Из полученных экспериментально углов относительноного сдвига маркеров φ_{exp} получен параметр проскальзывания $\Lambda(\%)$:

$$\Lambda = (\varphi_t - \varphi_{exp}) / \varphi_t * 100 \%, \quad (3)$$

где φ_t – угол кручения, заданный установкой, (формула 3 аналогична формуле 2). При ИПДК с $\varphi_t = 36^\circ$ реальный угол смещения маркеров φ_{exp} составил 23° (Рис. 1б), соответственно проскальзывание составило около 35 %, что можно считать незначительным.

Эксперимент II. Образец Ti был первоначально подвергнуты ИПДК с $n=2,5$. В получившийся образец титана электроэррозией была сделана прорезь шириной 0,5 мм от края до центра диска. В прорезь образца с натягом была закреплена медная пластинка, геометрически подобная прорези (Рис. 2а). Также на образец были нанесены маркеры: на нижнюю и верхнюю стороны.

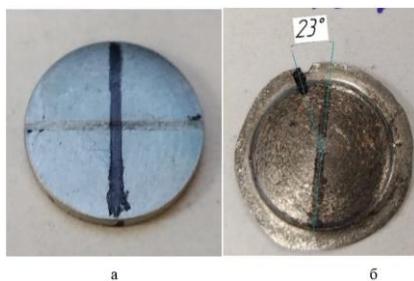


Рис. 1. а) исходные диски Ti, с нанесёнными на поверхности рисками и перпендикулярными им маркерами; б) эксперимент I, образец Ti после ИПДК на $\varphi_t = 36^\circ$

Fig. 1. a) original Ti disks with marks applied to the surface and markers perpendicular to them; b) experiment I, Ti sample after HPT at $\varphi_t = 36^\circ$



Рис. 2. Вид образца Ti, эксперимент II: а) образец “перед экспериментом III” - после предварительного ИПДК $n = 2,5$ со вставкой Cu и маркером; б) этот же образец со вставкой Cu после дополнительного ИПДК $\varphi_t = 54^\circ$, верхняя сторона

Fig. 2. View of the Ti sample, experiment II: a) sample “before experiment III” - after preliminary HPT $n = 2.5$ with a Cu insert and a marker; b) the same sample with a Cu insert after additional HPT $\varphi_t = 54^\circ$, top side

На рис. 2б представлена фотография образца Ti (эксперимент III) после предварительного ИПДК с $n\Sigma \approx 2,4$, со вставкой Cu, и дополнительного ИПДК с $\varphi_t = 54^\circ$. Маркеры полностью стерлись. Можно видеть, что после ИПДК $\varphi_t = 54^\circ$ медь «растеклась» по верхней и нижней поверхностям, согласно повороту бойков. Однако растекшийся по поверхности слой меди очень тонкий. После эксперимента II торец диска в области медной вставки был срезан с отступом в 1 мм от края и отшлифован в струбцине. Полученные фото с торца представлены на рис. 3.

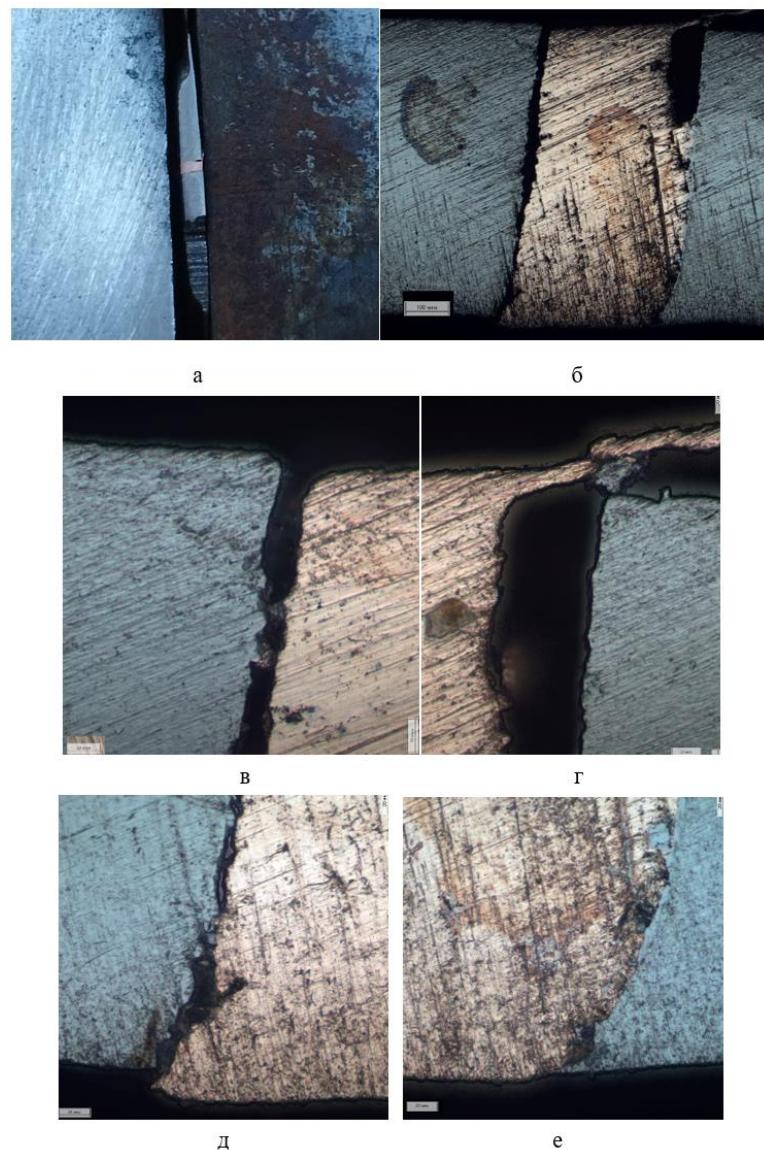


Рис. 3. Образец Тi после эксперимента II со вставкой Cu ИПДК с $\varphi_t = 54^\circ$, «торец» после шлифовки: а) фото образца в струбцине; б) фото общего вида медной вставки, оптический микроскоп, увеличение 50; в-е левые и правые, верхние и нижние углы медной вставки с большим увеличением

Fig. 3. Ti sample after experiment II with a Cu insert subjected to IPDC with $\varphi_t = 54^\circ$, “end face” after grinding: a) photo of the sample in a clamp; b) photo of a general view of the copper insert, optical microscope, magnification 50; c) left and right, upper and lower corners of the copper insert at high magnification

Из рис. 3б, видно, что сдвиг тела медной вставки значительно меньше ожидаемого для ИПДК с $\varphi_t = 54^\circ$. Рассчитанная по формуле (1) для данной области диска степень деформации, составила $\gamma_t = 4,2$. Реальная степень деформации, определённая по наклону основного тела медной вставки, составила $\gamma_{exp} = 0,15$. Таким образом, в эксперименте II по основному объёму

образца Тi проскальзывание составило $\Lambda \approx 95\%$.

Также необходимо обратить внимание на следующее: в верхнем правом углу медной вставки отчетливо виден захваченный при кручении «язык» меди, растянутый по поверхности Тi и, затем, отслоившийся (Рис. 3д). Толщина этого «языка» меди около 15 мкм. Этот «язык Cu» виден на поверхности на рис. 2б, и он создаёт впечатление заметной деформации

Ти в эксперименте II, если ориентироваться на сдвиг меди по поверхности, тогда как деформация образца Ti «по сдвигу тела медной вставки (Рис. 3б)» в 30 раз меньше теоретически ожидаемой. Интересна картина, наблюдаемая в нижнем левом и правом углах образца (Рис. 3д,е). Можно видеть, что степень искривления и, соответственно, сдвига на границе «медная вставка – Ti» увеличивается с приближением к нижней поверхности образца. Это означает градиентное увеличение степени деформации сдвигом с приближением к нижней поверхности образца. В самом нижнем углу (Рис. 4е) также виден «язык» титана, начальной толщиной около 15 мкм и длиной 20 мкм, показывающий приповерхностное течение Ti при кручении нижнего бойка. Полученные результаты свидетельствуют, что при ИПДК, возможно, наиболее существенный сдвиг происходит в контактной зоне «боек-поверхность образца» толщиной порядка 10-20 мкм. Отметим, что при оценке проскальзывания методом «совместного кручения двух половин диска» нами было зафиксировано значительно более сильное проскальзывание на Ti уже на начальных стадиях ИПДК – до 90 – 95 % [16,17].

Выводы

В данной работе методом нанесения маркеров и врезов в образец оценивалось проскальзывание при ИПДК титана. Небольшое проскальзывание $\Lambda \approx 35\%$ зафиксировано уже на начальных стадиях ИПДК с поворотом бойков на угол $\varphi_t = 36^\circ$. Затем образец Ti был подвергнут предварительному ИПДК $n=2,5$, в полученным образце был сделан врез, куда вставлена медная вставка, и образец подвергнут ИПДК $\varphi_t = 54^\circ$ ($n = 0,15$). Сдвиг тела медной вставки оказался значительно меньше ожидаемого, и по основному объёму образца проскальзывание составило $\Lambda = 96\%$. Однако в верхнем правом углу медной вставки отчетливо виден, захваченный при кручении, «язык» меди, растекшийся по поверхности Ti, толщиной около 15 мкм. Это показывает, что при ИПДК возможна сильная неоднородность течения материала образца, в результате чего течение происходит преимущественно в локальной зоне контакта «боек-поверхность образца», что искаивает результаты оценки проскальзывания «методом нанесения маркеров на поверхность образцов перед ИПДК». Это объясняет разницу

в величине проскальзывания, фиксируемую по маркеру на поверхности, или «методом совместного ИПДК двух половин диска», или методом врезки.

Список литературы

1. Bridgman P.W. Effects of High Shearing Stress Combined with High Hydrostatic Pressure // Physical Review. 1935. Vol. 48. P. 825–847. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.48.825>
2. Edalati K., [и др.] Severe plastic deformation for producing superfunctional ultrafine-grained and heterostructured materials: An interdisciplinary review // Journal of Alloys and Compounds. 2024. P. 174667.. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2021.130240>
3. Edalati K., Horita Z. A review on high-pressure torsion (HPT) from 1935 to 1988 // Mat. Science and Eng: A. 2016. Vol. 652. P. 325–352. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2015.11.074>
4. Gunderov D., Astanin V. INFLUENCE OF HPT DEFORMATION ON THE STRUCTURE AND PROPERTIES OF AMORPHOUS ALLOYS Metals. 2020. T. 10. № 3. С. 415 10.3390/met10030415
5. Dmowski W., Yokoyama Y., Chuang A., Ren Y., Umemoto M., Tsuchiya K., Inoue A., Egami T. Structural rejuvenation in a bulk metallic glass induced by severe plastic deformation // Acta Materialia. 2010. Vol. 58. P. 429–438. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2009.09.021>
6. Adachi, N.; Todaka, Y.; Yokoyama, Y.; Umemoto, M. Cause of hardening and softening in the bulk glassy alloy Zr50Cu40Al10 after HPT. Mater. Sci. Eng. A **2015**, 627, 171–181. [
7. Edalati K., Horita Z., Langdon T.G. The significance of slippage in processing by HPT // Scripta Materialia. 2009. Vol. 60. P. 9–12. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2008.08.042>
8. Gunderov D., Asfandiyarov R., Titov V., Gunderova S., Astanin V. Some Slippage Issues in High-Pressure Torsion Using Cu and Ti Samples as an Example // Materials. 2023. Vol. 16. No. 1. P. 162. <https://doi.org/10.3390/ma16010162>
9. Gunderov D.V., Asfandiyarov R.N., Astanin V.V., Sharafutdinov A.V. Slippage during High-Pressure Torsion: Accumulative High-Pressure Torsion—Overview of the Latest Results // Metals. 2023. Vol. 13. No. 8. P. 1340. <https://doi.org/10.3390/met13081340>
10. Gunderov D.V., Asfandiyarov R.N., Raab G.I., Churakova A.A., Astanin V.V. Method for slippage evaluation at various stages of high-pressure torsion and its application to Fe-0.1%С // Letters on Materials. 2021. Vol. 11. No. 4. P. 416–421. <https://doi.org/10.22226/2410-3535-2021-4-416-421>

11. Gunderov D.V., Mavlyutov A.M., Asfandiyarov R.N., Titov V.V., Gunderova S.D. The influence of equipment features on workpiece slippage under high pressure torsion // Letters on Materials. 2024. Vol. 14. No. 4 (56). P. 359–364.

12. Гундеров Д.В., Асфандияров Р.Н., Шарафутдинов А.В., Гундерова С.Д. Влияние изменения толщины заготовки на проскальзывание при интенсивной пластической деформации кручением // Materials. Technologies. Design. 2024. Т. 6. № 2 (17). С. 67–73

13. Rogachev S., Sundeev R., Khatkevich V. On the possible slippage of a specimen under high-pressure torsion conditions // The International Journal of Advanced Manufacturing Technology. 2025. Published online 31 October. <https://doi.org/10.1007/s00170-025-16818-8>

14. Beygelzimer Y., Estrin Y., Davydenko O., Kulagin R. Gripping Prospective of Non-Shear Flows under High-Pressure Torsion // Materials. 2023. Vol. 16. No. 2. P. 823. <https://doi.org/10.3390/ma16020823>

15. Gunderov D., Churakova A., Astanin V., Asfandiyarov R., Hahn H., Valiev R. Accumulative HPT of Zr-based BMG // Mater. Lett. 2019. Vol. 261. P. 127000. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2019.127000>

16. Kadirov P., Zhukova Y., Gunderov D., Antipina M., Teplyakova T., Tabachkova N., Baranova A., Gunderova S., Pustov Y., Prokoshkin S. Effect of accumulative high-pressure torsion on structure and electrochemical behavior of biodegradable Fe-30Mn-5Si (wt. %) alloy // Crystals. 2025. Vol. 15. No. 4. P. 351.

17. Гундеров Д.В., Афанасьев М.О., Шарафутдинов А.В., Гундерова С.Д., Титов В.В., Заманова Г.И., Нафиков Р.К. Особенности рельефа поверхности образцов стали и меди после КВД // Materials. Technologies. Design. 2025. Т. 7. № 2(21). DOI: 10.54708/26587572_2025_722150

Информация об авторах

Гундеров Дмитрий Валерьевич зав. Лаборатории физики металлов д.ф.-м.н. в.н.с. Институт физики молекул и кристаллов Уфимского федерального исследовательского центра РАН (ИФМК УФИЦ РАН) 450075 Уфа Проспект Октября 71, +7 9276353744 Профессор (по совместительству) Уфимский университет науки и технологий, г. Уфа, ул. Заки Валиди, д. 32 450076

Рашид Наилевич Асфандияров, с.н.с. лаборатории физики металлов, к.т.н. Институт физики молекул и кристаллов Уфимского феде-

рального исследовательского центра РАН (ИФМК УФИЦ РАН) 450075 Уфа Проспект Октября 71 тел. +7(347) 292-14-17, доцент (по совместительству) Уфимский университет науки и технологий, г. Уфа, ул. Заки Валиди, д. 32 450076

Альфред Васимович Шарафутдинов, инженер Уфимский университет науки и технологий, г. Уфа, ул. Заки Валиди, д. 32 450076 +7 961-042-28-54

Гузель Ихсановна Заманова, доцент Уфимский университет науки и технологий, ул. Заки Валиди, 32, 450076, Уфа, Россия +7 917 382-50-67

Диана Юрьевна Пашали, доцент Уфимский университет науки и технологий, ул. Заки Валиди, 32, 450076, Уфа, Россия +7 917 345-95-88

Диана Ильдаровна Атамгулова студент Уфимский университет науки и технологий, ул. Заки Валиди, 32, 450076, Уфа, Россия +7 961 575-74-59

References

1. Bridgman P.W. Effects of High Shearing Stress Combined with High Hydrostatic Pressure // Physical Review. 1935. Vol. 48. P. 825–847. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.48.825>
2. Edalati K., [et al.] Severe plastic deformation for producing superfunctional ultrafine-grained and heterostructured materials: An interdisciplinary review // Journal of Alloys and Compounds. 2024. P. 174667.. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2021.130240>
3. Edalati K., Horita Z. A review on high-pressure torsion (HPT) from 1935 to 1988 // Mat. Science and Eng: A. 2016. Vol. 652. P. 325–352. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2015.11.074>
4. Gunderov D., Astanin V. INFLUENCE OF HPT DEFORMATION ON THE STRUCTURE AND PROPERTIES OF AMORPHOUS ALLOYS Metals. 2020. Т. 10. №. 3. P. 415 10.3390/met10030415
5. Dmowski W., Yokoyama Y., Chuang A., Ren Y., Umemoto M., Tsuchiya K., Inoue A., Egami T. Structural rejuvenation in a bulk metallic glass induced by severe plastic deformation // Acta Materialia. 2010. Vol. 58. P. 429–438. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2009.09.021>
6. Adachi, N.; Todaka, Y.; Yokoyama, Y.; Umemoto, M. Cause of hardening and softening in the bulk glassy alloy Zr50Cu40Al10 after HPT. Mater. Sci. Eng. A 2015, 627, 171–181. [
7. Edalati K., Horita Z., Langdon T.G. The significance of slippage in processing by HPT // Scripta Materialia. 2009. Vol. 60. P. 9–12. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2008.08.042>

8. Gunderov D., Asfandiyarov R., Titov V., Gunderova S., Astanin V. Some Slippage Issues in High-Pressure Torsion Using Cu and Ti Samples as an Example // Materials. 2023. Vol. 16. No. 1. P. 162. <https://doi.org/10.3390/ma16010162>
9. Gunderov D.V., Asfandiyarov R.N., Astanin V.V., Sharafutdinov A.V. Slippage during High-Pressure Torsion: Accumulative High-Pressure Torsion—Overview of the Latest Results // Metals. 2023. Vol. 13. No. 8. P. 1340. <https://doi.org/10.3390/met13081340>
10. Gunderov D.V., Asfandiyarov R.N., Raab G.I., Churakova A.A., Astanin V.V. Method for slippage evaluation at various stages of high-pressure torsion and its application to Fe-0.1% C // Letters on Materials. 2021. Vol. 11. No. 4. P. 416–421. <https://doi.org/10.22226/2410-3535-2021-4-416-421>
11. Gunderov D.V., Mavlyutov A.M., Asfandiyarov R.N., Titov V.V., Gunderova S.D. The influence of equipment features on workpiece slippage under high pressure torsion // Letters on Materials. 2024. Vol. 14. No. 4 (56). P. 359–364.
12. Gunderov D.V., Asfandiyarov R.N., Sharafutdinov A.V., Gunderova S.D. Influence of changing workpiece thickness on slippage under severe plastic deformation by torsion // Materials. Technologies. Design. 2024. Vol. 6. No. 2 (17). P. 67–73
13. Rogachev S., Sundeev R., Khatkevich V. On the possible slippage of a specimen under high-pressure torsion conditions // The International Journal of Advanced Manufacturing Technology. 2025. Published online October 31. <https://doi.org/10.1007/s00170-025-16818-8>
14. Beygelzimer Y., Estrin Y., Davydenko O., Kulagin R. Gripping Prospective of Non-Shear Flows under High-Pressure Torsion // Materials. 2023. Vol. 16. No. 2. P. 823. <https://doi.org/10.3390/ma16020823>
15. Gunderov D., Churakova A., Astanin V., Asfandiyarov R., Hahn H., Valiev R. Accumulative HPT of Zr-based BMG // Mater. Lett. 2019. Vol. 261. P. 127000. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2019.127000>
16. Kadirov P., Zhukova Y., Gunderov D., Antipina M., Teplyakova T., Tabachkova N., Baranova A., Gunderova S., Pustov Y., Prokoshkin S. Effect of accumulative high-pressure torsion on the structure and electrochemical behavior of biodegradable Fe-30Mn-5Si (wt.%) alloy // Crystals. 2025. Vol. 15. No. 4. P. 351.
17. Gunderov D.V., Afanasyev M.O., Sharafutdinov A.V., Gunderova S.D., Titov V.V., Zamanova G.I., Nafikov R.K. Surface relief features of steel and copper samples after high-pressure heating // Materials. Technologies. Design. 2025. Vol. 7. No. 2(21). DOI: 10.54708/26587572_2025_722150

Information about the authors

Dmitry Valerievich Gunderov, Head of the Laboratory of Metal Physics, Doctor of Physical and Mathematical Sciences, Leading Researcher, Institute of Physics of Molecules and Crystals, Ufa Federal Research Center of the Russian Academy of Sciences (IPMC UFRC RAS) 71 Oktyabrya Avenue, Ufa 450075, Russia, +7 9276353744 dimagun@mail.ru

Professor (part-time), Ufa University of Science and Technology, 32 Zaki Validi Street, Ufa 450076, Russia

Rashid Nailevich Asfandiyarov, Senior Researcher, Laboratory of Metal Physics, Candidate of Technical Sciences, Institute of Physics of Molecules and Crystals, Ufa Federal Research Center of the Russian Academy of Sciences (IPMC UFRC RAS) 71 Oktyabrya Avenue, Ufa 450075, Russia, phone +7(347) 292-14-17, e-mail a.r.n@list.ru

Associate Professor (part-time) Ufa University of Science and Technology, Ufa, Zaki Validi St., 32, 450076

Alfred Vasilovich Sharafutdinov, Engineer Ufa University of Science and Technology, Ufa, Zaki Validi St., 32, 450076 +7 961-042-28-54 shar-alfred@list.ru

Guzel Iksanovna Zamanova, Associate Professor Ufa University of Science and Technology, Zaki Validi St., 32, 450076, Ufa, Russia +7 917 382-50-67 scissorhands10@yandex.com

Diana Yuryevna Pashali, Associate Professor, Ufa University of Science and Technology, Zaki Validi St., 32, 450076, Ufa, Russia +7 917 345-95-88 dipashali@mail.ru

Diana Ildarovna Atangulova, Student, Ufa University of Science and Technology, Zaki Validi St., 32, 450076, Ufa, Russia +7 961 575-74-59 atangulovadi@gmail.com

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.
The authors declare that there is no conflict of interest.

Статья поступила в редакцию 21.11.2025; одобрена после рецензирования 24.11.2025; принятая к публикации 01.12.2025.

The article was received by the editorial board on 21 Nov. 2025; approved after reviewing 24 Nov. 2025; accepted for publication 01 Dec. 2025.

Научная статья

2.6.1. Металловедение и термическая обработка металлов и сплавов (технические науки)

УДК 669-1

doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2025.04.010

ИЗМЕНЕНИЕ ПОД ВОЗДЕЙСТВИЕМ ИМПУЛЬСНОГО МАГНИТНОГО ПОЛЯ МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ОБРАЗЦОВ ИЗ СПЛАВА Al-10Si-Mg, ПОЛУЧЕННЫХ С ПОМОЩЬЮ СЕЛЕКТИВНОГО ЛАЗЕРНОГО СПЛАВЛЕНИЯ

Владимир Александрович Глущенков¹, Вячеслав Петрович Алексеев²,
Александр Исаакович Хаймович³, Екатерина Александровна Носова⁴,
Василий Андреевич Разживин⁵, Ринат Юнусович Юсупов⁶

Самарский университет, Московское шоссе, 34, г. Самара, 443086

¹vg1@ssau.ru, <https://orcid.org/0000-0002-2879-8996>

²alekseev.vp@ssau.ru <https://orcid.org/0009-0009-0738-6720>

³khaymovich.ai@ssau.ru, <https://orcid.org/0000-0002-9935-5703>

⁴nosova.ea@ssau.ru, <https://orcid.org/0000-0002-5490-3235>

⁵razzhivin.va@ssau.ru, <https://orcid.org/0000-0001-9735-5307>

⁶vvz@ssau.ru.

Аннотация. Актуальность исследования связана с обеспечением механических свойств образцов из алюминиевых сплавов, полученных селективным лазерным сплавлением. Получены пластины толщиной около 1 мм из порошкового алюминиевого сплава Al-10Si-Mg (RS300), проведена магнитно-импульсная обработка с силой тока 11...21 кА. Экспериментально подтверждено предположение, что под воздействием импульсного магнитного поля в образцах наводятся вихревые токи в несколько десятков килоампер, вызывающие неравномерное выделение тепла по материалу образца из-за большого уровня электросопротивления по границе зерен, которое приводит к мгновенному локальному выделению количества тепла, способного привести к микрооплавлению материала по границам частиц металлопорошковой композиции. Это, вероятно, может привести к изменению металлических связей между частицами, что в целом должно привести к повышению механических свойств изделия. Проведены испытания на одноосное растяжение и измерение микротвёрдости, выполнены металлографические исследования, которые показали изменение структуры по границам зерен и повышение механических свойств материала на 20-30%. Определены направления дальнейших исследований для объяснения изменения механических свойств после воздействия на алюминиевый сплав импульсным магнитным полем.

Ключевые слова: аддитивное производство, селективное лазерное выращивание, алюминиевый сплав, магнитно-импульсная обработка, микротвёрдость, механические свойства.

Благодарности: Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (тема № FSSS-2024-0018)

Для цитирования: Глущенков В.А., Алексеев В.П., Хаймович А.И., Носова Е.А., Разживин В.А., Юсупов Р.Ю. Изменение под воздействием импульсного магнитного поля механических свойств образцов из сплава Al-10Si-Mg, полученных с помощью селективного лазерного сплавления // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. 2025. Т. 22, № 4. С. 477-486. doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2025.04.010.

Original article

CHANGES IN THE MECHANICAL PROPERTIES OF AL-10Si-MG ALLOY SAMPLES UNDER THE INFLUENCE OF A PULSED MAGNETIC FIELD OBTAINED USING SELECTIVE LASER SINTERING

Vladimir A. Glouschenkov¹, Vyacheslav P. Alexeyev², Alexander I. Khaimovich³,
Ekaterina A. Nosova⁴, Vasiliy A. Razzhivin⁵, Rinat Y. Yusupov⁶

Samara University, 34, Moskovskoye shosse, Samara

¹vg1@ssau.ru, <https://orcid.org/0000-0002-2879-8996>

²alekseev.vp@ssau.ru <https://orcid.org/0009-0009-0738-6720>

³khaimovich.ai@ssau.ru, <https://orcid.org/0000-0002-9935-5703>

⁴nosova.ea@ssau.ru, <https://orcid.org/0000-0002-5490-3235>

⁵razzhivin.va@ssau.ru, <https://orcid.org/0000-0001-9735-5307>

⁶vvz@ssau.ru.

Abstract. The relevance of the study is related to ensuring the mechanical properties of aluminum alloy samples obtained by selective laser fusion. Plates with a thickness of about 1 mm were obtained from Al-10Si-Mg (RS300) powder aluminum alloy, and magnetic pulse treatment with a current strength of 11...21 kA was performed. The assumption has been experimentally confirmed that whirl currents of several tens of kiloamperes are induced in samples under the influence of impulse magnet field, causing uneven heat generation across the sample material due to a higher level of electrical resistance along the grain boundary. That leads to an instantaneous local release of heat, which can lead to micro-melting of the material along the boundaries of metal powder composition' particles. This can probably lead to a change in the metal bonds between the particles, which in general should lead to an increase in the mechanical properties of the product. Uniaxial tensile test, microhardness measurements and metallographic studies were performed, which showed a change in the grain boundary structure and an increase in the mechanical properties of the material by 20-30%. The directions of further research have been determined to explain the changes in mechanical properties after exposure to an aluminum alloy by a pulsed magnetic field.

Keywords: additive manufacturing, selective laser sintering, aluminum alloy, magnetic pulse processing, microhardness, mechanical properties.

Acknowledgements: The work was carried out within the support of the state assignment of the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation (topic No. FSSS-2024-0018)

For citation: Glouschenkov V.A., Alexeyev V.P., Khaimovich A.I., Nosova E.A., Razzhivin V.A. & Yusupov R.Y. (2025). Changes in the mechanical properties of Al-10Si-Mg alloy samples under the influence of a pulsed magnetic field obtained using additive technology. *Fundamental'nye problemy sovremennoego materialovedeniya (Basic Problems of Material Science (BPMS))*, 22(4), 477-486. (In Russ.). doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2025.04.010.

Введение

Постановка вопроса. В последние годы все большее распространение в машиностроении приобретают аддитивные технологии [1,2]. Это метод создания трехмерных объектов путем послойного добавления материала. Такие трехмерные или 3Д объекты создаются с помощью 3Д принтеров. В металлообработке для принтеров используются металлопорошковые композиции (МПК). При печати порошком реализуется лазерное сплавление частиц порошка.

В результате послойного сплавления частиц порошка печатается готовое изделие. С помощью аддитивной технологии изготавливаются детали различного назначения

Для реализации аддитивных технологий создано специализированное оборудование производства России, Германии, Китая и других стран [1], в котором используются МПК из разных материалов (сталь, титан, алюминий...), полученных методом газовой атомизации или методом центробежного распыления [3,4]. Размер частиц 10-60 мкм.

Аддитивные технологии обеспечивают получение деталей со сложной геометрией и значительно сокращают время производственного цикла [5,6]. Однако, в результате многочисленных неравномерных температурных нагрузок в изделиях возникают остаточные напряжения, вызывающие изменение геометрии готовых изделий и даже появления микротрещин. Кроме

того, одним из наиболее характерных типов внутренних дефектов аддитивного производства является пористость — распределенные по объему микропоры размером менее 40 мкм [7,8]. Эти явления снижают механические свойства материала изделий, получаемых с помощью аддитивных технологий. Для решения этой задачи используются различные подходы: создание припусков, обеспечивающих достижение требуемой геометрии, проведение термообработки, пластическая деформация, поверхностная высокоэнергетическая обработка [9,10]. Однако приоритетного решения этого вопроса на сегодняшний день не существует.

Задача разработки методов повышения механических свойств материала таких изделий является актуальной.

Предлагаемое техническое решение. Для повышения механических свойств материала изделий, полученных с помощью аддитивной технологии, предложен способ бесконтактного воздействия на готовое изделие импульсным магнитным полем (ИМП) [11,12]. Под действием ИМП в материале детали наводятся вихревые токи в десятки-сотни килоампер, длительность протекания которых составляет $(50 \div 100) \cdot 10^{-6}$ сек. Протекающие токи являются внутренним источником выделения тепла Q :

$$Q = I^2 R \tau, \text{ где}$$

I — импульсный ток,

R — электрическое сопротивление току,

τ — время протекания тока.

При этом выделение тепла по материалу образца неравномерно. Так, из-за большего значения электросопротивления R по границе зерен, мгновенно выделившееся количества тепла в этом месте, способно привести к микроплавлению материала по границам частиц МПК. Поэтому, предполагается, что общий и локальный нагрев может привести к изменению металлических связей между частицами, что в целом должно привести к повышению механических свойств изделия.

Для проверки высказанного предположения выполнен объем механических и металлографических экспериментальных исследований и их результаты представлены в данной статье.

Методика и материалы

Для экспериментальных исследований изготавливались (печатались) пластины размером 75x75x0,8 мм с использованием порошковой

композиции из алюминиевого сплава RS300 (AlSi10Mg) с размером частиц порошка 15-53 мкм. 3Д печать пластин осуществлялась на установке M450 компании АО Лазерные системы (Россия) мощностью 500 Вт [11]. Для сплавления порошка в установке используется иттербийевый волоконный лазер с максимальной мощностью 500 Вт, работающий в непрерывном режиме. Для предотвращения окисления и возгорания части порошка во время процесса формирования монослоев рабочая камера заполнялась инертным газом — аргоном; при этом содержание кислорода, согласно данным поставщика, не превышало 0,2%.

Для обеспечения геометрической точности и с учетом особенностей процесса селективного лазерного сплавления, пластины выращивались на подложке — платформе построения.

Для подготовки модели пластин и стратегии их выращивания использовался программный продукт “PREPARE MODEL.LS.” Расположение пластин на платформе показано на рис. 1. Основные параметры технологии выращивания пластин: - скорость сканирования 930 мм/с, шаг сканирования 0,19 мм и толщина слоя 0,05 мм, мощность лазера 350 Вт.

Отделение пластин от платформы построения осуществлялось с использованием электроэррозионной обработки на установке ДК77 [13]. Пластины, изготовленные методом селективного лазерного сплавления, представлены на рис.2.

Полученные таким образом пластины подверглись бесконтактному воздействию ИМП. Схема обработки пластин ИМП приведена на рис.3.

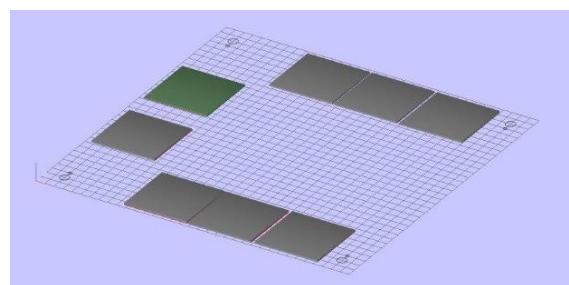


Рис.1 Расположение пластин на платформе построения в ПО Machine Control Software (SLM-MCS)

Fig.1. The location of the plates on the construction platform in Machine Control Software (SLM-MCS)



Рис.2. Внешний вид выращенных пластин

Fig.2. View of the sintered plates

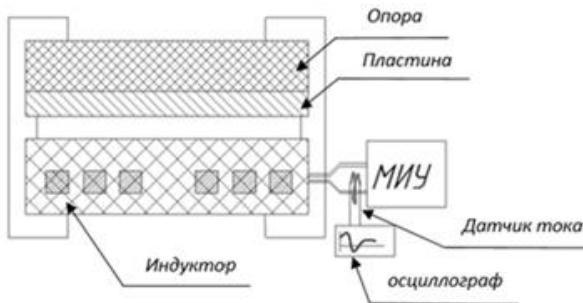


Рис.3. Схема обработки пластин ИМП

Fig.3. Scheme of plates' impulse magnet treatment

Многовитковый индуктор соединен с магнитно-импульсной установкой МИУ-15 [14,15] с максимальной запасаемой энергией 15 кДж.

На выводе индуктора закреплен датчик тока (пояс Роговского), с помощью которого замерялся ток I в разрядной цепи (установка-индуктор-пластинка). Варьируя энергией, запасаемой в МИУ $W = cu^2/2$, получаем наведенный ток в пластине с разными амплитудными значениями (рис. 4). Кроме того, полученные осциллограммы разрядного тока позволяют определить период колебательного процесса T , и через него его частотные характеристики $f = 1/T$.

Круговая частота разрядного тока ω – дает возможность оценить значение скин-слоя $\Delta = \sqrt{2/\omega\mu}$ [16] – глубины, на которой наведенный ток в пластине ослабевает в “ e ” раз (γ – электропроводность порошкового алюминиевого материала, μ – его магнитная проницаемость). Оценочное значение величины Δ для используемого материала пластин и параметров разрядной цепи превышает 2,5 мм, что дает возможность считать, что ток по толщине пластины протекает равномерно.

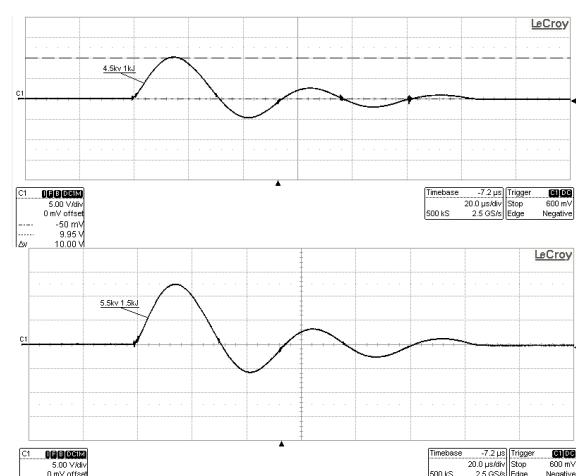


Рис.4. Примеры осциллограмм разрядного тока в индукторе при разряде на него конденсаторной батареи МИУ при энергии разряда 1 и 1,5 кДж

Fig.4. Examples of discharge current waveforms in an inductor when a MIU capacitor bank is discharged on it at discharge energies of 1 and 1.5 kJ

Для определения характера распределения напряженности ИМП в зазоре между индуктором и пластиной (по координатам X, Y) был собран измерительный стенд, где запитка индуктора током осуществлялась генератором синусоидальных сигналов ГЗ-109 в диапазоне частот 10...40 кГц в режиме неискаженной формы переменного тока, а значения относительной напряженности H измерялись с помощью датчика Холла.

В таблице 1 приведены амплитудные значения наведенных в пластинах токов при трех значениях энергиях разряда батареи конденсаторов МИУ.

В результате получена топография магнитного поля в плоскости индуктора и определены зоны с равномерным распределением H , т.е. области с идентичным воздействием ИМП на пластины. Из этих областей, после обработки пластин ИМП, вырезались образцы 5x50мм для последующих испытаний на растяжение (определение механических свойств), испытаний на твердость и для металлографического анализа.

Таблица 1 Параметры магнитно-импульсного воздействия на пластины

Table 1. Parameters of magnetic pulse action on plates

№	U, кВ	W, кДж	I, кА	f, кГц
2	3	0.45	11.6	17.5
3	4.5	1.0	17.3	
4	5.5	1.53	21.7	

Испытание на растяжение осуществлялось на испытательной машине Tinius Olsen H5KT, с программным обеспечением Horizon (Германия), твердость – на автоматическом микротвердомере Matsuzawa MMT-X (Япония), с индентором в виде алмазной пирамидки, увеличение окуляра 40х, нагрузка 500 грамм силы и выдержка в течение 10 секунд, структура изучалась на оптическом микроскопе МЕТАМ ЛВ-41 с увеличением x500.

Таким образом, для образцов, вырезанных из пластин, достигалась идентичность параметров их обработки ИМП. Вырезка образцов с использованием технологии электроэррозионной резки на установке ДК77 не оказывает на них дополнительных термических и механических воздействий. Из каждой пластины вырезались и испытывались 8 образцов (рис.5).

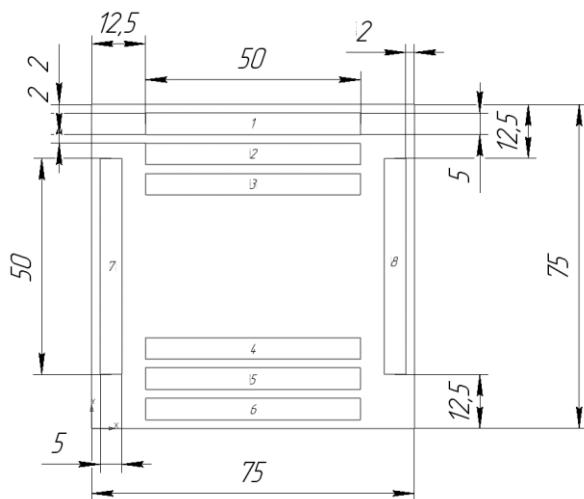


Рис.5. Схема вырезки образцов для экспериментальных исследований

Fig.5. Scheme of sample preparation for experimental

Результаты

Кривые испытания образцов на растяжение представлены на рис. 6. В таблице 2 представлены значения констант механических свойств и микротвёрдости материала образцов, подвергнутых воздействию ИМП.

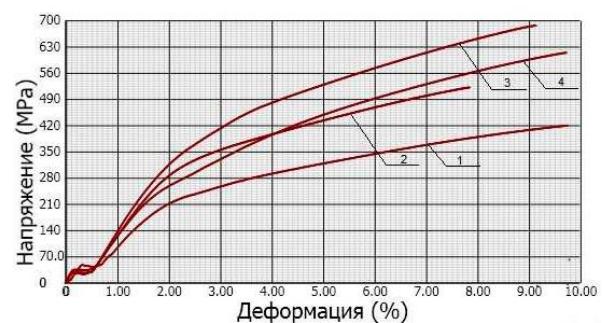


Рис. 6. Диаграммы растяжения образцов, подвергнутых воздействию ИМП: 1 - без применения МИО, 2 – обработка импульсным магнитным полем силой тока 11 кА, 3 – обработка ИМП силой тока 17 кА, 4 – обработка ИМП силой тока 21 кА.

Fig.6. Strain diagrams of samples: 1- without treatment, 2 – IMP-treatment with current 11 kA, 3 IMP-treatment with current 17 kA, 4- IMP-treatment with current 21 kA.

Таблица 2 Изменение механических свойств материала образцов после воздействия на них ИМП

Table 2. mechanical properties of the sample material after exposure to IMT

Сила тока, кА	Предел прочности σ_b , Н/мм ²	Предел текучести σ_{02} , Н/мм ²	Относительное удлинение δ , %	HV, МПа
исх.	421±18	236±9	9,8±0,7	125±5
11	522±23	327±11	7,9±0,5	134±7
17	688±27	383±12	9,2±0,6	150±6
21	615±22	287±9	9,8±0,6	160±7

Кроме того, дополнительно измерена микротвердость зерна и межзеренной границы: на межзеренной границе значения микротвёрдости оказались вдвое выше твердости серединной части зерна.

Примеры изменения структуры материала образцов после воздействия ИМП приведены на рис.7.

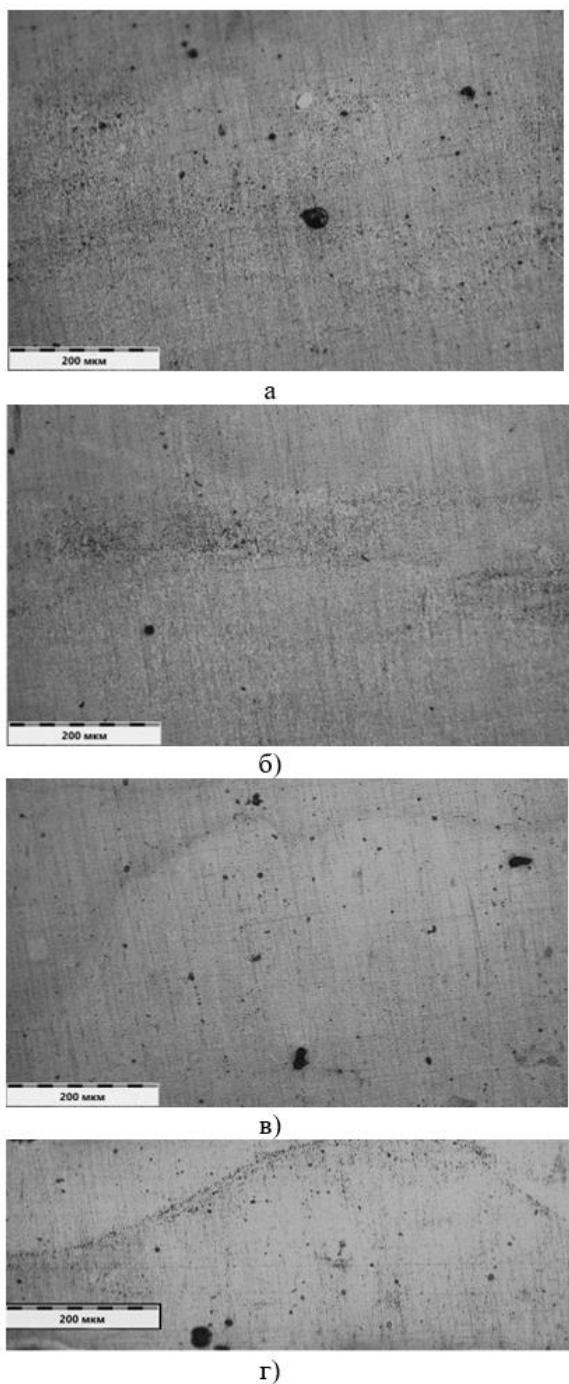


Рис. 7. Структура материала после воздействия на образцы ИМП: а - исходная структура, б, в, г - после воздействия импульсного тока силой 11 кА (б), 17,3 кА (в), 21 кА (г), увеличение 200

Fig.7. – The structure of the after exposure to IMP samples: a - the initial structure, b, c, d - after exposure to a pulse current of 11 kA (b), 17.3 kA (c), 21 kA (d)

Обсуждение.

В соответствии с нормативным документом на сплав RS300 (ТУ 24.42.00-002-

44669951-2019), который оговаривает механические свойства сплава в двух состояниях, - выращенном и отожжённом, и в зависимости от направления выращивания и приложения нагрузки, характеристики выращенных образцов находятся в диапазоне: $\sigma_b=450\ldots470$ МПа, $\sigma_{0,2}=230\ldots260$ МПа, $\delta=5\ldots6\%$. Сопоставление полученных значений механических свойств с нормативными показывает, что прочностные характеристики оказались ниже заявленных. Однако в исследованиях [17,18] достигнут похожий уровень свойств в интервале $\sigma_b=330\ldots340$ МПа, $\sigma_{0,2}=230\ldots270$ МПа, $\delta=1,4\ldots2,7\%$, т.е. предел прочности и относительное удлинение в выращенных образцах из сплава Al-10Si-Mg остаются ниже, чем заявленные в нормативных документах. Проведение термообработки, как отжига, так и закалки со старением не позволяют повысить механические свойства до требуемого уровня. Предложенное магнитно-импульсное воздействие позволяет выйти и даже превысить заявленный уровень как прочностных, так и пластических свойств.

Аналогично показателям прочности, средние значения микротвердости возрастают примерно в том же диапазоне (на 25-30%). В повышении твердости больший вклад вносят значения твердости в межзеренном слое (между частицами), что подтверждается металлографическим анализом. Объяснением изменению механических свойств сплава могут служить структурные особенности, такие как остаточные напряжения, пористость, геометрические параметры слоёв (треков). В исследовании [19] при изучении влияния параметров процесса селективного лазерного сплавления на структуру алюминиевого сплава AlSi10Mg показано, что значительное снижение пористости образцов наблюдается при увеличении плотности энергии до 35 Дж/мм³, более высокие значения плотности энергии не приводят к существенному снижению пористости, однако замечено, что увеличение плотности энергии до 92 Дж/мм³ и снижение скорости сканирования от 2000 до 1000 мм/с приводят к снижению твёрдости от 80 до 67 HRb. С ростом межтрекового расстояния от 0,6 до 0,2 мм увеличивается количество пор от 0,25 до 0,7%, причём эта тенденция становится более заметной с увеличением скорости сканирования выше 1400 мм/с.

Косвенным подтверждением высокого уровня остаточных напряжений в образцах по-

сле селективного лазерного сплавления может являться ускоренная межкристаллитная коррозия сплава AlSi10Mg, выявленная в исследовании [20]. Проведение последующей термообработки позволяет частично улучшить состояние вопроса, однако не решает его полностью.

Ранее проведённые исследования [11, 12] показывают возможность повышения механических свойств сплава AlSi10Mg за счёт изменения остаточных напряжений, которые будут изучены в дальнейшем.

Выводы

1. Установлено повышение механических свойств под воздействием ИМП силой тока 11, 17 и 21 кА в образцах из сплава Al10SiMg (RS300), полученных с помощью аддитивной технологии. Воздействие ИМП приводит к возрастанию механических свойств σ_b , $\sigma_{0,2}$, HV на 25-30% без изменения пластичности δ и достижению механических свойств, заявленных в регламентирующих документах. Увеличение свойств происходит при повышении силы тока до 17,3 кА, при повышении силы тока до 21 кА наблюдается снижение механических свойств.

2. Выявлены структурные изменения в строении порошковых материалов под воздействием ИМП: уменьшение пористости и увеличение длины главной оси столбчатых кристаллов, которые могут являться объяснением изменения механических свойств.

3. Микротвёрдость возрастает от 125 до 160HV после воздействия импульсным магнитным полем силой тока 11...21 кА, увеличение силы тока приводит к повышению значений микротвёрдости. Замечено, что на границе слоёв (оплавленных частиц) микротвёрдость примерно на 70...80% выше, чем в теле частицы.

Список литературы

- Григорянц А.Г. и др. Лазерные аддитивные технологии в машиностроении: учебное пособие / под ред. А.Г. Григорянца. — Москва : Издательство МГТУ им. Н. Э. Баумана, 2018. — 278 с.
- Tebianian M., Aghaie S., Razavi Jafari N. S., Elmi Hosseini S. R., Pereira A. B., Fernandes F.A.O., Farbakhti M., Chen C., Huo Y. A review of the metal additive manufacturing processes // Materials. 2023. Vol. 16, № 24, Art. 7514. DOI: 10.3390/ma16247514
- Moghimian P., Poirié T., Habibnejad-Korayem M., Arreguin Zavala J., Kroeger J., Marion F., Larouche F. Metal powders in additive manufacturing: A review on reusability and recyclability of common titanium, nickel and aluminum alloys // Additive Manufacturing. 2021. Vol. 43, art. 102017. DOI: 10.1016/j.addma.2021.102017
- Алексеенко В.В., Кирюшкин Г.А., Жуков Н.С., Шестерня В.И., Анашкин Д. А., Толстопятов М. И. Обзор порошковых материалов и их производство для 3-D печати // Актуальные проблемы авиации и космонавтики. 2022. № 161–162.
- Frazier W.E. Metal additive manufacturing: a review // J. of Materials Engineering and Performance. 2014. Vol. 23, № 6, с. 1917–1928. DOI: 10.1007/s11665-014-0958-z
- Alami A.H., et al. Additive manufacturing in the aerospace and automotive industries: recent trends and role in achieving sustainable development goals // Ain Shams Engineering Journal. 2023. Vol. 14, № 11, art. 102516. DOI: 10.1016/j.asej.2023.102516
- Алешин Н.П., Григорьев М.В., Щипаков Н.А., Неруш С.В. Исследование ультразвукового метода оценки пористости изделий аддитивного производства // Цветные металлы. 2019. № 5. DOI: 10.17580/tsm.2019.05.05
- Oliveira J.P., LaLonde A. D., Ma J. Processing parameters in laser powder bed fusion metal additive manufacturing // Materials & Design. 2020. Vol. 193, Art. 108762. DOI: 10.1016/j.matdes.2020.108762
- Моркина А.Ю., Таров Д.В., Лутфуллин Р.Я., Татаринов П.С., Бебихов Ю.В., Семенов А.С., Корзникова Е.А., Дмитриев С.В. Обработка импульсным током пластин титанового сплава ВТ6 после гибки для ослабления пружинения // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. 2025. Т. 22, № 3. С. 324-334. doi:10.25712/ASTU.1811-1416.2025.03.008
- Сугоняко И.С., Моркина А.Ю., Таров Д.В., Татаринов П.С., Бебихов Ю.В., Семенов А.С., Корзникова Е.А., Дмитриев С.В. Обзор

последних работ по электроимпульсной обработке сталей с целью улучшения их свойств // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. 2025. Т. 22, № 3. С. 342-358. doi:10.25712/ASTU.1811-1416.2025.03.010

11. Глушенков В.А., Хаймович А.И., Саргагеева Т.С., Ерисов Я. А., Юсупов Р.Ю., Кауров И.В., Балякин А.В. Влияние импульсного магнитного поля на структуру и свойства пластин из сплава AlSi10Mg, полученных селективным лазерным сплавлением // Деформация и разрушение материалов. 2023. № 5. С. 21–24.

12. Глушенков В.А., Хаймович А.И., Саргагеева Т.С., Ерисов Я. А., Юсупов Р.Ю., Кауров И.В., Балякин А.В. Способ гибридной аддитивной технологии — лазерное спекание с одновременным воздействием импульсного магнитного поля / патент РФ № 2839598 С2. Заявка № 2023123025 от 04.09.2023. Зарегистрировано в РФ 06.05.2025. URL: <https://elibrary.ru/item.asp?id=82331107> (дата обращения: 2024-04-27).

13. Каталог оборудования // Сайт АО Лазерные системы -2025/ – URL: https://www.lsystems.ru/bitrix/templates/laser/statistics/3D_printers.pdf (дата обращения 06.10.2025)

14. Электроэрозионные станки: производство, поставка, модернизация ремонт // Сайт группы компаний МЕАТЕС. -2025/ – URL: 06.10.2025)

15. Глушенков В.А., Карпухин В.Ф. Технология магнитно-импульсной обработки материалов. Самара: Издательский дом «Федоров», 2014. 208 с.

16. Прокофьев А.Б. и др. Магнитно-импульсная обработка материалов (МИОМ): монография. Самара: АНО «Издательство СНЦ», 2019. 140 с.

17. Aboulkhair N.T., Maskery I., Tuck C. The microstructure and mechanical properties of selectively laser melted AlSi10Mg: The effect of a conventional T6-like heat treatment // Materials Science & Engineering: A. 2016. Vol. 667. P. 139–146. DOI: 10.1016/j.msea.2016.04.092..

18. Noriko Read, Wei Wang, Khamis Essa. Selective laser melting of AlSi10Mg alloy: Process optimisation and mechanical properties development // Materials and Design. 2015. Vol. 65. P. 417–424. DOI: 10.1016/j.matdes.2014.09.044

19. Дынин Н.В., Заводов А.В., Оглодков М.С., Хасиков Д.В. Влияние параметров процесса селективного лазерного сплавления на структуру алюминиевого сплава системы Al-Si-Mg // Труды ВИАМ. 2017. № 10(58). – С. 1. – DOI 10.18577/2307-6046-2017-0-10-1-1.

20. Фомина М.А., Дынин Н.В., Шуртаков С.В., Морозова С.Е. Коррозионное поведение алюминиевого сплава системы Al-Si-Mg, синтезированного методом селективного лазерного сплавления // Труды ВИАМ. 2018. № 4(64). С. 91-100. DOI 10.18577/2307-6046-2018-0-4-91-100.

Информация об авторах

В.А.Глушенков – кандидат технических наук, доцент, доцент кафедры обработки металлов давлением Самарского университета

В.П.Алексеев - кандидат технических наук, старший преподаватель кафедры технологии производства двигателей Самарского университета

А.И.Хаймович - доктор технических наук, доцент, заведующий кафедрой технологии производства двигателей Самарского университета

Е.А.Носова – доктор технических наук, доцент, заведующий кафедрой технологии металлов и авиационного материаловедения Самарского университета.

В.А.Разживин – ассистент кафедры обработки металлов давлением Самарского университета

Р.Ю.Юсупов - научный сотрудник научно-исследовательской лаборатории прогрессивных технологических процессов пластического деформирования Самарского университета

References

1. Grigniryants A. G. et. al. Laser additive technologies in mechanical engineering: a textbook / edited by A. G. Grigoryants. Moscow : Publishing House of the Bauman Moscow State Technical University, 2018. 278 p.

2. Tebianian M., Aghaie S., Razavi Jafari N. S., Elmi Hosseini S. R., Pereira A. B., Fernandes F. A. O., Farbakhti M., Chen C., Huo Y. A review of

- the metal additive manufacturing processes // Materials. 2023. Vol. 16, No 24, P. 7514. DOI: 10.3390/ma16247514
3. Moghimian P., Poirié T., Habibnejad-Korayem M., Arreguin Zavala J., Kroeger J., Marion F., Larouche F. Metal powders in additive manufacturing: A review on reusability and recyclability of common titanium, nickel and aluminum alloys // Additive Manufacturing. 2021. Vol. 43. P. 102017. DOI: 10.1016/j.addma.2021.102017
4. Alekseyenko V.V., Kiryushkin G.A., Zhukov N.S., Shesternya V.I., Anashkin D.A., Tolstopiatov M.I. Review of powder materials and their production for 3-D printing // Actual problems of aviation and cosmonautics. 2022. № 161–162.
5. Frazier W. E. Metal additive manufacturing: a review // J. of Materials Engineering and Performance. 2014. Vol. 23, No. 6, pp. 1917–1928. DOI: 10.1007/s11665-014-0958-z
6. Alami A. H., et al. Additive manufacturing in the aerospace and automotive industries: recent trends and role in achieving sustainable development goals // Ain Shams Engineering Journal. 2023. Vol. 14, № 11, art. 102516. DOI: 10.1016/j.asej.2023.102516
7. Aleshin N.P., Grigoriev M., Shchipakov N., Nerush S. Investigation of the ultrasonic method for assessing the porosity of additive manufacturing products // Non-ferrous metals. 2019. № 5. DOI: 10.17580/tsm.2019.05.05
8. Oliveira J.P., LaLonde A.D., Ma J. Processing parameters in laser powder bed fusion metal additive manufacturing // Materials & Design. 2020. Vol. 193, Art. 108762. DOI: 10.1016/j.matdes.2020.108762
9. Morkina A.Yu., Tarov D.V., Lutfullin R.Ya., Tatarinov P.S., Bebikhov Yu.V., Semenov A.S., Korznikova E.A., Dmitriev S.V. Pulsed current treatment of VT6 titanium alloy plates after bending to weaken the spring // Fundamental problems of modern materials science. 2025. Vol. 22, No. 3. pp. 324–334. doi:10.25712/ASTU.1811-1416.2025.03.008
10. Sugonyako I.S., Morkina A.Yu., Tarov D.V., Tatarinov P.S., Bebikhov Yu.V., Semenov A.S., Korznikova E.A., Dmitriev S.V. Review of recent work on electric pulse processing of steels in order to improve their properties // Fundamental problems of modern materials science. 2025. Vol. 22, No. 3. pp. 342–358. doi:10.25712/ASTU.1811-1416.2025.03.010
11. Glushchenkov V.A., Khaimovich A.I., Sargaeva T.S., Yerisov Ya.A., Yusupov R.Yu., Kaurov I.V., Balyakin A.V. Influence of a pulsed magnetic field on the structure and properties of AlSi10Mg alloy plates obtained by selective laser fusion // Deformation and destruction of materials. 2023. No. 5. pp. 21–24.
12. Glushchenkov V.A., Khaimovich A.I., Sargaeva T.S., Yerisov Ya.A., Yusupov R.Yu., Kaurov I.V., Balyakin A.V. Method of hybrid additive technology — laser sintering with simultaneous exposure to a pulsed magnetic field / RF patent No. 2839598 C2. Application No. 2023123025 dated 09/04/2023. Registered in the Russian Federation on 05/06/2025. URL: <https://elibrary.ru/item.asp?id=82331107> (date of access: 2024-04-27).
13. Equipment catalog // Website of JSC Laser Systems -2025/ – URL: https://www.lsystes.ru/bitrix/templates/laser/stat/c/3D_printers.pdf (date of issue 06.10.2025)
14. Electroerosion machines: production, supply, modernization and repair // Website of the MEATEC group of companies. -2025/ – URL: 06.10.2025)
15. Gluschenkov V.A., Karpukhin V.F. Technology of magnetic pulse processing of materials. Samara: Publishing house "Fedorov", 2014. 208 p.
16. Prokofiev A.B. et al. Magnetic pulse processing of materials (MIOM): monograph. Samara: ANO "SNC Publishing House", 2019. 140 p.
17. Aboulkhai N.T., Maskery I., Tuck C. The microstructure and mechanical properties of selectively laser melted AlSi10Mg: The effect of a conventional T6-like heat treatment // Materials Science & Engineering: A. 2016. Vol. 667. P. 139–146. DOI: 10.1016/j.msea.2016.04.092.
18. Noriko Read, Wei Wang, Khamis Essa. Selective laser melting of AlSi10Mg alloy: Process optimization and mechanical properties development // Materials and Design. 2015. Vol. 65. P. 417–424. DOI: 10.1016/j.matdes.2014.09.044
19. Dynin N.V., Zavodov A.V., Oglodkov M.S., Khasikov D.V. Influence of the parameters

of the selective laser melting process on the structure of the aluminum alloy of the AL-SI-MG system // Proceedings of VIAM. - 2017. - No. 10 (58). - C. 1. - DOI 10.18577/2307-6046-2017-0-10-1-1.

20. Fomina M.A., Dynin N.V., Shurtakov S.V., Morozova S.E. Corrosion behavior of an aluminum alloy of the Al-Si-Mg system synthesized by selective laser melting // Proceedings of VIAM. 2018. No. 4 (64). P. 91-100. - DOI 10.18577/2307-6046-2018-0-4-91-100.

Information about the authors

V.A.Glushchenkov – Candidate of Technical Sciences, Associate Professor, Associate Professor of the Department of Metalworking by Pressure of Samara University

V.P.Alekseyev - Candidate of Technical Sciences, Senior Lecturer at the Department of En-

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.
The authors declare that there is no conflict of interest.

Статья поступила в редакцию 15.10.2025; одобрена после рецензирования 24.11.2025; принятая к публикации 01.12.2025.

The article was received by the editorial board on 15 Oct. 2025; approved after reviewing 24 Nov. 2025; accepted for publication 01 Dec. 2025.

gine Manufacturing Technology of Samara University

A.I.Khaimovich - Doctor of Technical Sciences, Associate Professor, Head of the Department of Engine Manufacturing Technology at Samara University

E.A.Nosova – Doctor of Technical Sciences, Associate Professor, Head of the Department of Metal Technology and Aviation Materials Science at Samara University.

V.A.Razzhivin – Assistant Professor at the Department of Metalworking by Pressure of Samara University

R.Yu.Yusupov - Researcher at the Scientific Research Laboratory of Advanced Technological Processes of Plastic Deformation of Samara University

Научная статья

2.6.1. Металловедение и термическая обработка металлов и сплавов (технические науки)

УДК 621.78

doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2025.04.011

МОДИФИЦИРОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТИ ЖАРОПРОЧНОГО СПЛАВА ВХ9Л ЛАЗЕРНЫМ ИМПУЛЬСНЫМ ОКСИДИРОВАНИЕМ НА ВОЗДУХЕ

Александр Яковлевич Зоркин¹, Игорь Владимирович Родионов²,
Надежда Александровна Вавилина³, Ирина Владимировна Перинская⁴,
Любовь Евгеньевна Куц⁵

^{1,2,3,4,5} Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю.А., ул. Политехническая, 77, 410054, Саратов, Россия

¹ zorkin.alex@mail.ru, <https://orcid.org/0009-0005-8099-5267>

² iv.rodionov@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0003-0230-2128>

³emsrn@mail.ru, <https://orcid.org/0009-0001-7663-3870>

⁴ perinskayaiv@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0003-3825-2062>

⁵ kuts70@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0002-5747-0498>

Аннотация. Выполнены экспериментальные исследования процесса лазерной термической обработки поверхности жаропрочного литейного сплава ВХ9Л в режиме импульсной генерации излучения. Путем лазерного импульсного сканирования получены оксидные покрытия толщиной 20-30 мкм с микротвердостью 8-11 ГПа. Методом растровой электронной микроскопии исследована структура сформированных термических оксидов в зависимости от мощности импульсного излучения. Построена кинетическая модель лазерного оксидирования металлов в составе сплава ВХ9Л на воздухе по механизму поверхностного зародышеобразования. При увеличении мощности лазера с 150 Вт до 200 Вт степень оксидирования металлической поверхности уменьшается с 26% до 12% вследствие повышения температуры металла и тенденции формирующегося оксида к разложению. Расчетные значения соответствуют полученным экспериментальным данным при размере критических зародышей 0,3 нм, теплоте десорбции атомарного кислорода 350000 Дж/моль и общем времени обработки 0,02 с. Установлено, что при лазерном оксидировании образцов из сплава ВХ9Л образованная оксидная фаза включает, в основном, оксиды хрома и титана. Содержание в составе модифицированной поверхности оксидов железа и никеля незначительна и соответствует «следовым» микроколичествам. Показано, что лазерное импульсное оксидирование может применяться как перспективный способ модификации при получении на изделиях механически прочных и коррозионноустойчивых металлооксидных пленок и покрытий.

Ключевые слова: сплав ВХ9Л, кинетическая модель лазерного оксидирования, механизм поверхностного зародышеобразования, оксидированная поверхность, режимы лазерного импульсного модификации.

Для цитирования: Зоркин А.Я., Родионов И.В., Вавилина Н.А., Перинская И.В., Куц Л.Е. Модификация поверхности жаропрочного сплава ВХ9Л лазерным импульсным оксидированием на воздухе // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. 2025. Т. 22, № 4. С. 487-496. doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2025.04.011.

Original article

MODIFICATION SURFACE OF HEAT-RESISTANT VH9L CASTING ALLOY BY LASER PULSE OXIDATION IN AIR

Aleksandr Ya. Zorkin¹, Igor V. Rodionov², Nadezhda A. Vavilina³, Irina V. Perinskaya⁴, Lubov E. Kuts⁵

^{1,2,3,4,5} Yuri Gagarin State Technical University of Saratov, Politekhnicheskaya, 77, 410054, Saratov, Russia

¹ zorkin.alex@mail.ru, <https://orcid.org/0009-0005-8099-5267>

² iv.rodionov@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0003-0230-2128>

³emsvn@mail.ru, <https://orcid.org/0009-0001-7663-3870>

⁴ perinskayaiv@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0003-3825-2062>

⁵ kuts70@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0002-5747-0498>

Abstract. Experimental studies of the process of laser thermal treatment of the surface of the heat-resistant casting alloy VH9L in the mode of pulsed radiation generation have been carried out. By means of laser pulse scanning oxide coatings with thickness of 20-30 μm with microhardness of 8-11 GPa are obtained. Using raster electron microscopy, the structure of the formed thermal oxides was studied depending on the power of pulsed radiation. A kinetic model of laser oxidation of metals in the composition of the VH9L alloy in air was built by the mechanism of surface nucleation. By increasing the laser power from 150 W to 200 W, the degree of oxidation of the metal surface decreases from 26% to 12% due to an increase in the metal temperature and the tendency of the formed oxide to decompose. The calculated values correspond to the obtained experimental data with a critical nucleus size of 0.3 nm, atomic oxygen desorption heat of 350,000 J/mol and a total processing time of 0.02 s. It was found that during laser oxidation of samples from alloy VH9L, the formed oxide phase mainly includes chromium and titanium oxides. The content of iron and nickel oxides in the modified surface composition is insignificant and corresponds to trace micro-quantities. It has been shown that laser pulse oxidation can be used as a promising modification method when producing mechanically strong and corrosion-resistant metal oxide films and coatings on articles.

Keywords: VH9L alloy, laser oxidation kinetic model, surface nucleation mechanism, oxidized surface, laser pulse modification modes.

For citation: Zorkin1 A.Ya., Rodionov I.V., Vavilina N.A., Perinskaya I.V. & Kuts L.E. (2025). Laser processing of multilayer coatings on metal. *Fundamental'nye problemy sovremennoego materialovedeniya (Basic Problems of Material Science (BPMS))*, 22(4), 487-496. (In Russ.). doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2025.04.011.

Введение

Традиционным методам оксидирования металлов и сплавов посвящено большое количество научных работ. Они раскрывают технологические и физико-химические особенности таких процессов как оксидирование на воздухе, в атмосфере перегретого водяного пара, в смеси инертных и реакционных газов, в водных растворах различных кислот (анодирование, микродуговая обработка) с формированием оксидных пленок и покрытий самого разного функционального назначения [1-10].

С развитием лазерных технологий разрабатываются новые способы и раскрываются перспективные возможности применения лазерного излучения для обработки конструкционных материалов [11-19]. Сегодня активно проводятся исследования по упрочнению поверхностей металлов и сплавов с помощью воздействия лазера [20-22]. Известно, что при упрочнении

поверхностного слоя изделия применяют механически прочные и высокотвердые металлооксидные соединения, которые могут быть получены, в том числе путем лазерной обработки в условиях сканирования поверхности импульсными либо непрерывными световыми потоками.

Настоящие исследования посвящены процессу лазерного импульсного оксидирования конструкционного сплава марки ВХ9Л для обоснования принципиальной возможности получения упрочняющего оксидного слоя с определением особенностей механизма его формирования.

Целью данной работы является построение кинетической модели лазерного оксидирования металлов на воздухе по механизму поверхностного зародышеобразования при импульсном сканировании подложки из сплава ВХ9Л. Особенностью такой обработки является быстрое изменение температуры во времени и по про-

странным координатам. Известные модели зародышеобразования и роста зародышей металлооксидов не учитывают этой особенности. Модель включает такие параметры, как поверхностное натяжение оксида, теплоту адсорбции атомарного кислорода, активность кислорода, оксидов и металлов, высоту ступенек на поверхности. Эти параметры в большинстве случаев не определены и в модели они подбираются по экспериментальным данным по общей степени оксидирования, которая зависит от числа технологических проходов и скоростей нагрева и охлаждения подложки в процессе лазерной импульсной обработки.

Коэффициент отражения от гладких чистых металлических поверхностей близок к единице. Для уменьшения этого коэффициента на поверхность металла наносят различные поглощающие покрытия. Отражение и поглощение зависят от толщины, диэлектрических и проводящих свойств этих покрытий. Выбор оптимальных параметров материалов покрытий позволяет существенно снизить отражение и уменьшить мощность лазера, например, для плавления слоев металла, т.е. для наплавки различных функциональных материалов. В процессе наплавки свойства материалов покрытий существенно изменяются в зависимости от температуры. Поэтому под параметрами модели понимаются усредненные значения в диапазоне температур от нормальной до плавления. Коэффициент отражения изменяется в зависимости от толщины покрытия с периодом порядка длины волны. Поэтому необходимо также проводить усреднение по высоте микронеровностей получаемого профиля.

Методика исследования

Экспериментальные металлические пластины подвергались ультразвуковой очистке, промывке и сушке. Для модифицирующей лазерной обработки использовался твердотельный лазер на алюмоиттриевом гранате, активированном неодимом, с длиной волны излучения $\lambda=1,064$ мкм (частота $3 \cdot 10^{14}$ Гц, круговая частота $1,8 \cdot 10^{15}$ с⁻¹), диаметром фокусного пятна 0,5 мм в плоскости металлической подложки и длительностью импульса 2 мс в одноимпульсном режиме. Мощность импульсного излучения при обработке составляла значения 150 Вт, 170 Вт и 200 Вт.

Определение характера плавления металлической подложки в зависимости от мощности лазера осуществлялось методом оптической микроскопии с применением микроскопов

МБС-10М и Levenhuk D50L NG, а также методом электронной микроскопии с использованием сканирующего электронного микроскопа «Aspex EXplorer».

Металлографический анализ проводился по стандартной методике подготовки и исследования поперечных микрошлифов образцов с определением особенностей объемной структуры (формы и размера зерен, границ раздела фаз, геометрии замкнутых и открытых пор) и толщины поверхностного слоя. При измерениях глубины проплавления и определении толщины оксидных слоев дополнительно использовался цифровой толщиномер VOGEL. Для определения микротвердости оксидированной лазерным облучением поверхности применялся прибор ПМТ-3М с четырехгранным алмазным индентором. Измерения проводились при нагрузке на индентор, составляющей 50 гс.

Степень оксидирования определялась как отношение пика кислорода экспериментального образца к пику кислорода с окисленного эталона с толщиной оксидной пленки 1,5 мкм при рентгеноспектральном анализе в процессе электронной микроскопии.

Результаты и их анализ

В процессе облучения поверхности образцов лазерными импульсами формировалась оксидная пленка толщиной до 30 мкм при наибольшем задаваемом значении мощности лазера 200 Вт.

Степень окисления поверхности устанавливалась в ходе рентгеноспектрального анализа по изменению относительной интенсивности спектра содержания кислорода на исследуемых образцах (рис.1, 2, табл.).

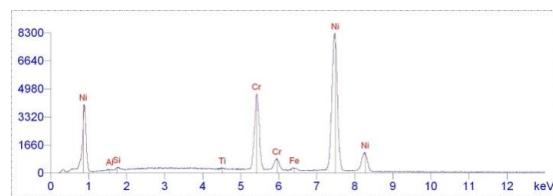


Рис. 1. Спектральный состав поверхности исходного образца

Fig. 1. Spectral composition of the initial sample surface

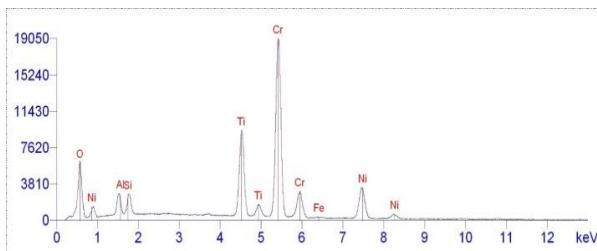


Рис. 2. Спектральный состав поверхности сплава ВХ9Л после лазерного импульсного оксидирования

Fig. 2. Spectral composition of VH9L alloy surface after laser pulse oxidation

В каждой точке плана обрабатывались 4 образца. Среднее квадратичное отклонение степени оксидирования составляло 15% во всех точках плана.

Табл. Экспериментальные значения степени окисления металлической подложки

Tabl. Experimental values oxidation state of metal substrate

Степень окисления	Мощность лазера, Вт	Общее время обработки, с
0,24	150	0,02
0,17	170	0,02
0,12	200	0,02

Морфология пленок отличалась в зависимости от мощности импульсного излучения, что отчетливо визуализировалось при сканирующей электронной микроскопии (рис. 3).

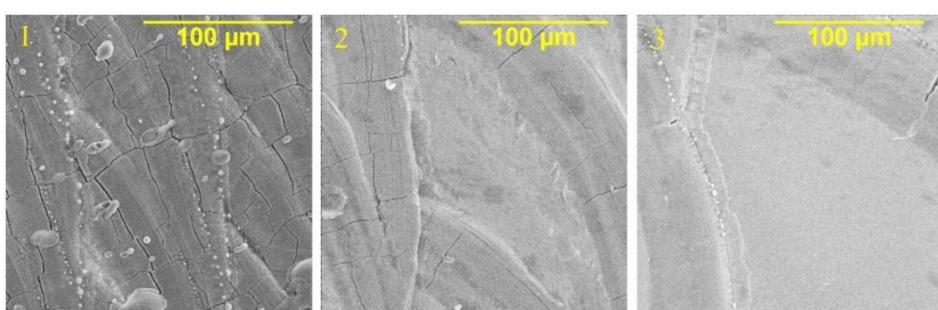


Рис. 3. Структура оксидных пленок при сканирующей электронной микроскопии подложек во вторичных электронах: 1 – образец №1, оксидированный при мощности лазера 150 Вт; 2 – образец №2, оксидированный при мощности лазера 170 Вт; 3 – образец №3, оксидированный при мощности лазера 200 Вт

Fig. 3. Structure oxide films during scanning electron microscopy of substrates in secondary electrons: 1 – sample No.1 oxidized at a 150 W laser power; 2 – sample No.2 oxidized at a 170 W laser power; 3 – sample No.3 oxidized at a 200 W laser power

При мощности 200 Вт структура оксидов характеризовалась более высокой однородностью и равномерностью профиля с минимальным количеством поверхностных дефектов.

Микротвердость оксидных слоев также отличалась в зависимости от режима облучения и достигала значений 8 ГПа при мощности 150 Вт, 8,8 ГПа при мощности 170 Вт и 11 ГПа при мощности 200 Вт, тогда как микротвердость контрольного образца составляла порядка 4,5 ГПа.

Кинетическая модель лазерного оксидирования

Скорость образования зародышей оксида на поверхности сплава равна [23]:

$$J_z = \frac{2 \cdot v_{am} \cdot n_z \cdot \Omega_a}{\pi} \cdot \sqrt{\frac{-G_{zsv}}{h_z \cdot k_B \cdot T}}$$

где $v_a = \sqrt{\frac{8 \cdot k_B \cdot T}{\pi \cdot m_a}}$ – тепловая скорость молекул, м/с;

$n_{am} = \theta_a \cdot n_{sm}$ – поверхностная концентрация адсорбированных атомов кислорода, м⁻²;

$n_{sm} = 2 \cdot 10^{18}$ – число мест адсорбции на поверхности, м⁻²;

$\theta_a = \frac{b \cdot P_0}{1 + b \cdot P_0}$ – степень покрытия поверхности;

$b = \frac{h_n^2}{(k_B \cdot T)^2} \cdot \exp\left(\frac{q_d}{k_B \cdot T}\right)$ – адсорбционный коэффициент, Па⁻¹;

$q_d = \frac{Q_d}{N_A}$ - теплота десорбции атомарного кислорода, Дж/атом;

$P_0 = K_{eg} \cdot \sqrt{P_{O_2}}$ - парциальное давление атомарного кислорода, атм;

$P_0 = P_0 \cdot P_a$ - парциальное давление атомарного кислорода, Па;

$K_{eg} = \exp\left(\frac{-\Delta G_{eg}}{RT}\right)$ - константа равновесия реакции диссоциации молекулярного кислорода $O_2 = 2O$;

$\Delta G_{eg} = \Delta H_{eg} - T \cdot \Delta S_{eg}$ - стандартная энергия Гиббса реакции $O_2 = 2O$;

$\Delta G_{zsv} = \Delta G_{zsm} \cdot \frac{P_p}{M_m}$ - объемная энергия Гиббса образования оксида, Дж/м³;

$\Delta G_{zsm} = \Delta G_{os} - R \cdot T \cdot \ln\left(a_M^{X_{os,n,s}} \cdot P_{O_2}^{\frac{Y_{os,n,s}}{2}}\right)$ - молярная энергия Гиббса образования оксида $xM + y/2 O_2 = MxO_y$, Дж/моль; a_m - активность металла; P_{O_2} - парциальное давление кислорода, атм;

$\Delta G_{os} = \Delta H_{os,n,s} - T \cdot \Delta S_{os}$ - стандартная энергия Гиббса образования оксида из простых веществ, Дж/моль;

$n_z = n_{am} \cdot \exp\left(\frac{-\Delta G_{zcv}}{k_B T}\right)$ - плотность критических зародышей на поверхности, м⁻²;

$\Delta G_{zcv} = -\frac{\pi \cdot h_z \cdot \gamma_{sl}^2}{\Delta G_{zsv}}$ - энергетический барьер для образования зародышей, Дж;

$\gamma_{sl} = \gamma_0 + (T - T_{\gamma_0}) \cdot \beta_{\gamma}$ - поверхностное натяжение оксида, Дж/м²;

$\Omega_a = (3 \cdot 10^{-10})^3$ - молекулярный объем, м³;

Линейная скорость роста зародышей по механизму полизародышевого двумерного зарождения равна:

$$R_z = \pi \cdot r_c^2 \cdot h_z$$

где

$r_c = \frac{-\gamma_{sl}}{\Delta G_{zsv}}$ - радиус критического зародыша, м;

h_z - высота зародыша, м;

h_n, k_B, N_A, R - постоянная Планка, постоянная Больцмана; число Авогадро, универсальная газовая постоянная;

ρ_p, M_m - плотность и молярная масса оксида.

Термодинамические данные брались из работы [24]. Активности металлов в сплаве принимались равными их мольным долям.

При действии точечного источника на поверхности полубесконечного тела распределение температуры имеет вид [25]:

$$T_r = T_0 + \frac{P_m}{2 \cdot \pi \cdot \lambda_m \cdot r} \cdot (1 - \text{pnorm}(u_r(t, r), 0, 1)),$$

где $u_r = \frac{P_m}{2 \cdot \sqrt{\lambda_m \cdot t}}$;

$a_m = \frac{\lambda_m}{\rho_m \cdot c_m}$ - коэффициент температуропроводности, м²/с;

$\text{pnorm}(u_r(t, r), 0, 1)$ - функция распределения стандартной нормальной случайной величины; r - расстояние до точки наблюдения, м; t - время, с; T_0 - начальная температура, К;

$P_m = |S_m| \cdot A_L$ - эффективная мощность источника нагрева в металле, Вт [26, 27];

$S_m = \frac{c_0 \cdot \epsilon_0}{2} \cdot (|E_m|)^2 \cdot n_m$ - эффективная плотность мощности источника нагрева в металле, Вт;

$A_L = \frac{\pi \cdot d_L^2}{4}$ - площадь лазерного пятна, м²;

$E_m = t_{3m} \cdot E_{3n}$ - напряженность поля в металле, В/м;

$t_{3m} = \frac{2 \cdot k_{3z}}{k_{2z} + k_{mz}}$ - коэффициент прохождения волны в металле;

$E_{3n} = \sqrt{\frac{2 \cdot S_{3n}}{c_0 \cdot \epsilon_0 \cdot n_{3n}}}$ - напряженность поля в падающей волне, В/м.

$S_{3n} = \frac{P_L}{A_L}$ - плотность мощности в лазерном пятне, Вт/м²;

c_0, ϵ_0 - скорость света в вакууме и диэлектрическая постоянная;

n_m, n_{3n} - показатели преломления в металле и в воздухе;

k_{mz}, k_{3z} - волновые числа в металле и воздухе;

P_L - мощность лазера, Вт.

Количество оксида, образовавшегося за время t в кольце с радиусами r_o и r_n равно (в кг):

$$m_{oxt} = \int_{r_o}^{r_n} \int_0^t R_z \cdot \rho_p \cdot 2 \cdot \pi \cdot r \, dt \, dr.$$

На рис. 4, 5 показаны зависимости массовой доли оксидов, образуемых в расплаве, от времени при лазерном оксидировании подложки с разной мощностью излучения.

Модельные данные учитывают оксидирование поверхности в условиях нагрева металлической подложки. С учетом окисления при охлаждении, а также количества проходов, содержание оксидов увеличится в 3-4 раза. Расчетные значения соответствуют экспериментальным при времени обработки 0,02 с, высоте критических зародышей 0,3 нм и теплоте десорбции атомарного кислорода 350000 Дж/моль.

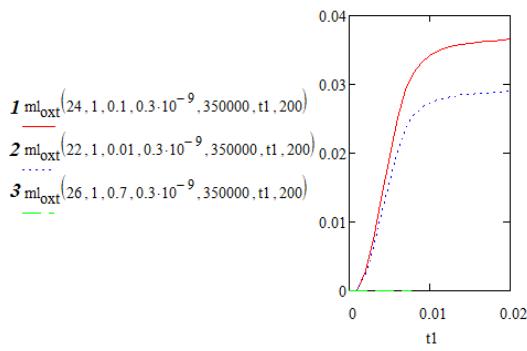


Рис. 4. Зависимость массовой доли оксидов титана, хрома и железа в расплаве от времени (с) при лазерном оксидировании сплава ВХ9Л при мощности лазера 200 Вт: 1 – TiO; 2 – Cr₂O₃; 3 – FeO

Fig. 4. Dependence mass fraction of titanium, chromium and iron oxides in melt on time (s) at laser oxidation of VH9L alloy at laser power 200 W: 1 – TiO; 2 – Cr₂O₃; 3 – FeO

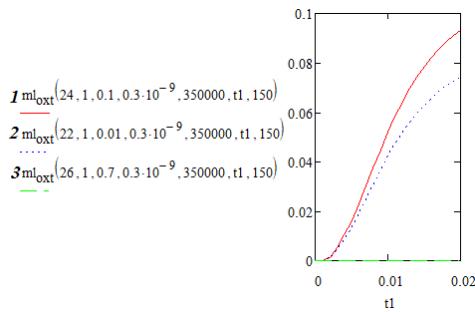


Рис. 5. Зависимость массовой доли оксидов титана, хрома и железа в расплаве от времени (с) при лазерном оксидировании сплава при мощности лазера 150 Вт: 1 – TiO; 2 – Cr₂O₃; 3 – FeO

Fig. 5. Dependence mass fraction of titanium, chromium and iron oxides in melt on time (s) at laser oxidation of alloy at laser power 150 W: 1 – TiO; 2 – Cr₂O₃; 3 – FeO

С увеличением мощности лазера степень оксидирования уменьшается. Это связано с тем, что при температуре выше 1800 К скорость образования зародышей оксида существенно уменьшается (рис. 6) вследствие уменьшения степени покрытия поверхности кислородом, а температура обработки снижается при уменьшении мощности лазера (рис. 7). Оксидная фаза включает оксиды хрома и титана. Содержание оксидов железа и никеля является незначительным.

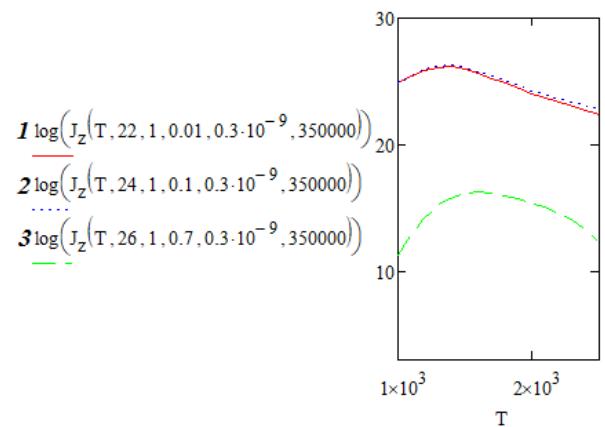


Рис. 6. Зависимость скорости образования зародышей оксидов (м⁻²) от температуры (К): 1 – TiO; 2 – Cr₂O₃; 3 – FeO

Fig. 6. Oxide nucleation rate (m⁻²) versus temperature (K): 1 – TiO; 2 – Cr₂O₃; 3 – FeO

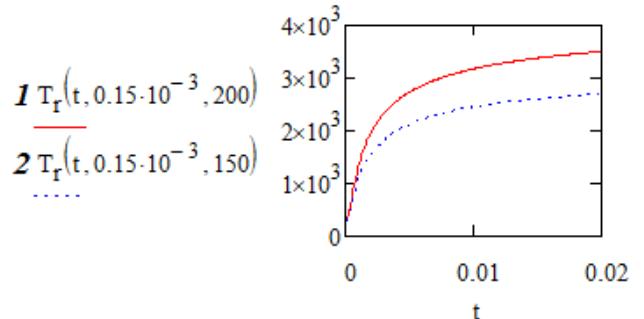


Рис. 7. Зависимость температуры (К) на расстоянии 0,15 мм от центра пятна фокусировки от времени (с) при разной мощности лазера: 1 – 200 Вт; 2 – 150 Вт

Fig. 7. Dependence temperature (K) at a distance 0.15 mm from the center of focusing spot on time (s) at different laser power: 1 – 200 W; 2 – 150 W

Оксид разлагается, если фактическое давление кислорода меньше равновесного давления при данной температуре, определяемого по выражению (рис. 8):

$$p_{O2p}(n, s, a_M, T) := \left(\frac{a_{MO}}{a_M \cdot K_{OS}(T, n, s)} \right)^{\frac{2}{y_{OS}_{n,s}}}$$

Так, для оксида титана TiO и оксида хрома Cr₂O₃ равновесное давление превышает факти-

ческое давление кислорода (0,2 атм) при температуре выше 2400 К, т.е. температура разложения этих оксидов при обработке на воздухе равна 2400 К. Температура разложения оксидов железа составляет 1300 К.

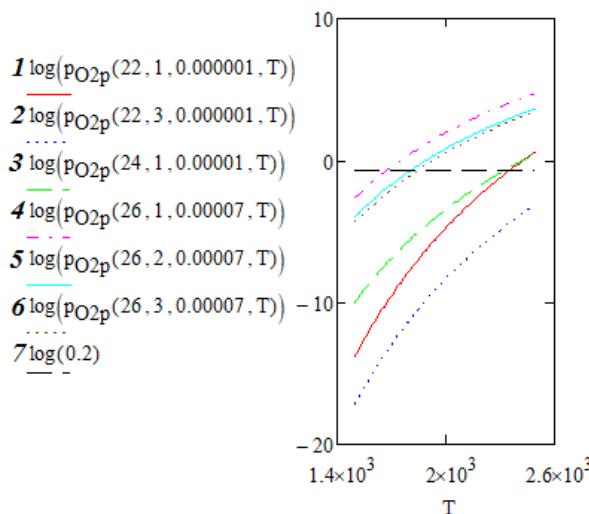


Рис. 8. Зависимость равновесного давления кислорода (атм) над оксидами в зависимости от температуры (К): 1 – TiO ; 2 – T_2O_3 ; 3 – Cr_2O_3 ; 4 – FeO ; 5 – Fe_2O_3 ; 6 – Fe_3O_4 ; 7 – фактическое давление кислорода 0,2 атм

Fig. 8. Equilibrium pressure (atm) over oxides versus temperature (K):
1 – TiO ; 2 – T_2O_3 ; 3 – Cr_2O_3 ; 4 – FeO ; 5 – Fe_2O_3 ;
6 – Fe_3O_4 ; 7 – actual oxygen pressure 0.2 atm

Толщина материала не влияет на процесс, если эта толщина больше глубины проплавления. Неоднородность поверхности (шероховатость) не влияет на процесс, если высота неровностей меньше длины волны излучения. Угол падения волны и шероховатость могут быть учтены при корректировке коэффициента прохождения волны в сплав.

Модель применима для жаропрочных сплавов разного химического состава. В процессе моделирования достаточно указать состав конкретного сплава и стандартные энергии Гиббса образования оксидов из простых веществ. Поверхностные напряжения, размер критических зародышей оксида, высота ступени роста примерно одинаковы для всех прочных оксидов. Модель позволяет также определять степень оксидирования в зависимости от парциального давления кислорода.

Температурная неравномерность учитывается при одноимпульсной обработке. При

многоимпульсной обработке модель справедлива при скорости обработки менее 5 мм/с и скважности импульсов более 10, когда после каждого импульса сплав успевает охладиться.

Физические особенности модифицируемой поверхности не влияют на процесс, если толщина измененного поверхностного слоя на порядок меньше глубины проплавления.

Проведенные экспериментальные исследования и анализ рассмотренной кинетической модели показывают, что процесс получения функциональных оксидных пленок и покрытий с помощью облучения металлической подложки импульсным лазером является самодостаточным и может применяться в технологиях оксидирования конструкционных металлических материалов наравне с распространенными методами газотермического и электрохимического оксидирования.

Заключение

В работе построена одноимпульсная модель лазерного оксидирования жаропрочного сплава ВХ9Л. Модель позволяет определить зависимость степени оксидирования от времени взаимодействия лазерного пучка с поверхностью по механизму двумерного зародышеобразования с учетом распределения температуры в зоне взаимодействия. Параметрами модели являются мощность и диаметр лазерного пучка, парциальное давление кислорода в газовой фазе, комплексный показатель преломления луча в металле и в среде, поверхностное напряжение оксидных включений, активности металлов в сплаве. По экспериментальным данным о степени окисления в зависимости от мощности лазерного пучка модель позволяет определить такие параметры процесса, как теплоту десорбции атомарного кислорода с поверхности, размер критических зародышей, поверхностное напряжение и др. Объяснен эффект снижения степени оксидирования при повышении мощности излучения. Так, при увеличении мощности лазера с 150 Вт до 200 Вт степень оксидирования уменьшается с 26 до 12% вследствие тенденции оксидов к разложению при повышении температуры. Расчетные значения соответствуют экспериментальным при размере критических зародышей 0,3 нм, теплоте десорбции атомарного кислорода 350000 Дж/моль и общем времени обработки 0,02 с. Оксидные фазы сплава ВХ9Л включают окси-

ды хрома и титана вследствие их низкой (отрицательной) энергии образования.

Уточнение модели связано с учетом распределения температуры при многоточечной лазерно-импульсной обработке.

Список литературы

- Гнеденков, С. В. Композиционные многофункциональные покрытия на металлах и сплавах, формируемые плазменным электролитическим оксидированием / С. В. Гнеденков, С. Л. Синебрюхов, В. И. Сергиенко. – Владивосток: «Издательство Дальнаука», 2013. – 460 с.
- Rodionov, I. V. Microstructure of biocompatible steam-heat oxide coatings on titanium implants / I. V. Rodionov // Metal Science and Heat Treatment. – 2014. – Vol. 55, No. 11-12. – P. 599-602.
- Патент РФ №2722754. Устройство для формирования электрохимическим оксидированием покрытий на вентильных металлах или сплавах: заявл. 23.04.2019: опубл. 03.06.2020 / А. А. Никифоров, М. Ю. Куприков.
- Hamdy, A. S. Electrochemical impedance studies of sol-gel based ceramic coatings systems in 3.5% NaCl solution / A. S. Hamdy, D. P. Butt, A. A. Ismail // Electrochimica Acta. – 2007. – Vol. 52, No. 9. – P. 3310-3316.
- Родионов, И. В. Термическое оксидирование как технология упрочняющей обработки поверхности стали 12Х18Н9Т / И. В. Родионов, А. Н. Ромахин // Наукоемкие технологии в машиностроении. – 2013. – №6 (24). – С. 37-43.
- Родионов, И. В. Металлооксидные имплантационные системы в современной медицинской технике / И. В. Родионов // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. – 2013. – Т. 10, № 1. – С. 98-104.
- Родионов, И. В. Применение технологии анодного оксидирования при создании биосовместимых покрытий на дентальных имплантатах / И. В. Родионов, Ю. В. Серянов // Вестник Саратовского государственного технического университета. – 2006. – Т. 2, № 1(12). – С. 77-87.
- Azumi, K. Changes in the properties of anodic oxide films formed on titanium during long-term immersion in deaerated neutral solutions / K. Azumi, N. Yasui, M. Seo // Corrosion Science. – 2000. – Vol. 42, No. 5. – P. 885-896.
- The response of anodized materials sealed in acetate-containing baths to atmospheric exposure / V. Lopez, J. A. Gonzalez, A. Bautista [et al.] // Corrosion Science. – 1998. – Vol. 40, No. 4-5. – P. 693-704.
- Родионов, И. В. Термооксидные покрытия остеофиксаторов из стали 12Х18Н9Т, полученные воздушно-термическим оксидированием / И. В. Родионов // Инженерная физика. – 2008. – № 6. – С. 56-64.
- Казанский, Н. Л. Формирование требуемого энергетического воздействия при лазерной обработке материалов с применением фокусаторов излучения / Н. Л. Казанский, С. П. Мурzin, С. Ю. Клочков // Компьютерная оптика. – 2005. – № 28. – С. 89-93.
- Мурzin, С. П. Тепловое воздействие на материалы комбинированных энергетических потоков при плазменно-лазерном нанесении покрытий / С. П. Мурzin // Известия Самарского научного центра Российской академии наук. – 2002. – Т. 4, № 1. – С. 81-86.
- Импульсная лазерная обработка поверхности композитного материала в процессах формирования широкополосных антиотражающих покрытий / И. Д. Парфимович, Ф. Ф. Комаров, О. В. Мильчанин [и др.] // Доклады Национальной академии наук Беларуси. – 2020. – Т. 64, № 1. – С. 21-27.
- Prokhorenko, V. A. Adaptive control system for technological operation of laser processing of brittle non-metallic materials / V. A. Prokhorenko, Yu. V. Nikitjuk, V. S. Smorodin // Problems of Physics, Mathematics and Technics. – 2024. – No. 4(61). – P. 78-81.
- Лискович, А. А. Лазерная обработка материалов, нагретых до высокой температуры / А. А. Лискович // Актуальные проблемы науки и техники: Материалы II Международной научно-технической конференции, посвященной 70-летию ИМИ - ИжГТУ и 60-летию СПИ (филиал) ФГБОУ ВО «ИжГТУ имени М.Т. Калашникова», Сарапул, 19-21 мая 2022 года. – Ижевск: Ижевский государственный технический университет имени М.Т. Калашникова, 2022. – С. 157-161.
- Взаимодействие лазерного излучения с веществом. Силовая оптика / В. П. Вейко, М. Н. Либенсон, Г. Г. Червяков, Е. Б. Яковлев. – Москва: ФИЗМАТЛИТ, 2008. – 311 с.
- Лазерная обработка материалов с изменением химического состава поверхностного слоя / В. С. Голубев, И. И. Вегера, О. Чернавицкая, В. В. Чаевский // Вестник Барановичского государственного университета. Серия: Технические науки. – 2019. – № 7. – С. 34-42.
- Зоркин, А. Я. Тепловая модель и особенности формирования морфологии покрытия оксида алюминия при импульсной лазерной наплавке / А. Я. Зоркин, И. В. Родионов, П. Н. Устинов // Вопросы электротехнологии. – 2024. – № 2(43). – С. 14-23.
- Получение ультрамелкодисперсных структур на титановом сплаве ВТ6 лазерным диспергированием тонких оксидных пленок / В. И. Проскуряков, И. В. Родионов, Е. В. Ситников, С. А. Бородина // Фундаментальные про-

блемы современного материаловедения. – 2020. – Т. 17, № 1. – С. 14-20.

20. Huseynov, A. Selection of grinding wheels for the machining of precision parts with increased surface hardness by laser / A. Huseynov, I. Nazarov, F. Huseynli, M. Safarov // Universum: technical sciences. – 2025. – №. 3-6 (132). – Р. 48-53.

21. Усольцева, А. В. Исследование режимов лазерной обработки неметаллических материалов / А. В. Усольцева // Вестник ИжГТУ имени М.Т. Калашникова. – 2023. – Т. 26, № 2. – С. 51-59.

22. Формирование упрочненного поверхностного слоя при комплексном лазерном воздействии на кромку реза деталей из конструкционных углеродистых сталей / И. В. Минаев, С. Н. Кутепов, Д. С. Клементьев [и др.] // Известия Юго-Западного государственного университета. Серия: Техника и технологии. – 2023. – Т. 13, № 2. – С. 55-69.

23. Сангал, К. Травление кристаллов. - М.: Изд-во «Мир», 1990. – 492 с.

24. Смитлз К. Дж. Металлы. М.: Металлургия, 1980. – 447 с.

25. Теория сварочных процессов / Под ред. В.В. Фролова. - М.: Высшая школа, 1988. – 559 с.

26. Гроссе П. Свободные электроны в твердых телах. М.: Мир, 1982. – 270 с.

27. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Электродинамика сплошных сред. - 4-е изд. М.: Физматлит, 2001. – 656 с.

Информация об авторах

А. Я. Зоркин – доктор технических наук, профессор кафедры «Сварка и металлургия» Саратовского государственного технического университета имени Гагарина Ю.А.

И. В. Родионов – доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой «Сварка и металлургия» Саратовского государственного технического университета имени Гагарина Ю.А.

Н. А. Вавилина – старший преподаватель кафедры «Сварка и металлургия» Саратовского государственного технического университета имени Гагарина Ю.А.

И. В. Перинская – кандидат технических наук, доцент кафедры «Сварка и металлургия» Саратовского государственного технического университета имени Гагарина Ю.А.

Л. Е. Куц – кандидат технических наук, доцент кафедры «Сварка и металлургия» Саратовского государственного технического университета имени Гагарина Ю.А.

References

1. Gnedenkov, S. V. (2013). Composite multi-functional coatings on metals and alloys formed by plasma electrolytic oxidation. *Dalnauka Publishing*, P.460 (In Russ.).
2. Rodionov, I. V. (2014). Microstructure of biocompatible steam-heat oxide coatings on titanium implants. *Metal Science and Heat Treatment*, 55 (11-12), 599-602.
3. Russian Patent No. 2722754. Device for forming coatings on valve metals or alloys by electrochemical oxidation: filed on 23.04.2019; published on 03.06.2020 / A. A. Nikiforov, M. Yu. Kuprikov.
4. Hamdy, A. S. (2007). Electrochemical impedance studies of sol-gel based ceramic coatings systems in 3.5% NaCl solution. *Electrochimica Acta*, 52(9), 3310-3316.
5. Rodionov, I. V. (2013). Thermal oxidation as a technology for surface hardening of 12X18H9T steel. *Naukoemkie tekhnologii v mashinostroenii*, 6 (24), 37-43. (In Russ.).
6. Rodionov, I. V. (2013). Metal-oxide implantation systems in modern medical engineering. *Fundamental'nye problemy sovremenennogo materialovedeniya (Basic Problems of Material Science (BPMS))*, 10(1), 98-104. (In Russ.).
7. Rodionov, I. V. (2006). Application of anodic oxidation technology in the creation of biocompatible coatings on dental implants. *Vestnik Saratovskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta*, 2, (1(12)), 77-87. (In Russ.).
8. Azumi, K. (2000). Changes in the properties of anodic oxide films formed on titanium during long-term immersion in deaerated neutral solutions. *Corrosion Science*, 42(5), 885-896.
9. Lopez, V. (1998). The response of anodized materials sealed in acetate-containing baths to atmospheric exposure. *Corrosion Science*, 40(4-5), 693-704.
10. Rodionov, I.V. (2008). Thermo-oxide coatings of osteosurgical fixators made of 12X18H9T steel obtained by air-thermal oxidation. *Inzheineriya fizika*, 6, 56-64. (In Russ.).
11. Kazansky, N. L. (2005). Formation of the required energy effect in laser processing of materials using radiation focusing devices. *Komp'yuternaya optika*, 28, 89-93. (In Russ.).
12. Murzin, S. P. (2002). Thermal effect on materials of combined energy flows during plasma-laser coating deposition. *Izvestiya Samarskogo nauchnogo centra Rossijskoj akademii nauk*, 4(1), 81-86. (In Russ.).
13. Parfimovich, I. D., Komarov, F. F., Milchanin, O. V., et al. (2020). Pulsed laser treatment of the surface of composite material in the processes of forming broadband antireflection coatings. *Doklady Nacional'noj akademii nauk Belarusi*,

- 64(1), 21-27. (In Russ.).
14. Prokhorenko, V. A. (2024). Adaptive control system for technological operation of laser processing of brittle non-metallic materials. *Problems of Physics, Mathematics and Technics*, 4(61), 78-81.
15. Liskovich, A. A. (2022). Laser processing of materials heated to high temperature. *Aktual'nye problemy nauki i tekhniki: Materialy II Mezhdunarodnoj nauchno-tehnicheskoy konferencii, posvyashchennoj 70-letiyu IMI - IzhGTU i 60-letiyu SPI (filial) FGBOU VO «IzhGTU imeni M.T. Kalashnikova»*, 157-161. (In Russ.).
16. Interaction of Laser Radiation with Matter. Power Optics / V. P. Veiko, M. N. Libenson, G. G. Chervyakov, E. B. Yakovlev (2008). Moskva: FIZMATLIT, P.311. (In Russ.).
17. Golubev, V. S., Vegera, I. I., Chernashus, O., Chaevsky, V. V. (2019). Laser processing of materials with changes in the chemical composition of the surface layer. *Vestnik Baranovichskogo gosudarstvennogo universiteta. Seriya: Tekhnicheskie nauki*, 7, 34-42. (In Russ.).
18. Zorkin, A. Ya. (2024). Thermal Model and Features of Oxide Aluminum Coating Morphology Formation during Pulsed Laser Cladding. *Voprosy elektrotehnologii*, 2(43), 14-23. (In Russ.).
19. Proskuryakov, V. I., Rodionov, I. V., Sitenikov, E. V., Borodina, S. A. (2020). Obtaining ultrafine-dispersed structures on VT6 titanium alloy by laser dispersion of thin oxide films. *Fundamental'nye problemy sovremennoj materialovedeniya* (Basic Problems of Material Science (BPMS)), 17(1), 14-20. (In Russ.).
20. Huseynov, A. (2025). Selection of grinding wheels for the machining of precision parts with increased surface hardness by laser. *Universum: technical sciences*, 3-6 (132), 48-53.
21. Usoltseva, A.V. (2023). Study of laser processing modes of non-metallic materials. *Bulletin IzhSTU named after M.T. Kalashnikov*, 26(2), 51-59. (In Russ.).
22. Minaev, I. V., Kutepov, S. N., Klementyev, D. S. Formation of a strengthened surface layer with a complex laser effect on the cutting edge of parts made of structural carbon steels. *News of Southwestern State University. Series: Machinery and Technology*, 13(2), 55-69. (In Russ.).
23. Sangwal, K. (1990). *Crystal Etching*. M.: Izd-vo «Mir», P. 492 c. (In Russ.).
24. Smithlz, K. J. (1980). *Metals*. M.: Metalurgiya, P. 447. (In Russ.).
25. Theory of Welding Processes (1988) / Edited by V.V. Frolov. M.: Vysshaya shkola, P. 559. (In Russ.).
26. Grosse, P. (1982). *Free Electrons in Solids*. M.: Mir, P. 270. (In Russ.).
27. Landau L.D., Lifshitz E.M. (2001). *Electrodynamics of Continuous Media*. 4-e izd. M.: Fizmatlit, P. 656 c. (In Russ.).

Information about the authors

A. Ya. Zorkin - Doctor of Technical Sciences, Professor of the Department Welding and Metallurgy, Yuri Gagarin State Technical University of Saratov.

I. V. Rodionov - Doctor of Technical Sciences, Professor, Head of the Department Welding and Metallurgy, Yuri Gagarin State Technical University of Saratov.

N. A. Vavilina - Senior Lecturer at the Department Welding and Metallurgy, Yuri Gagarin State Technical University of Saratov.

I. V. Perinskaya - Candidate of Technical Sciences, Associate Professor of the Department 'Welding and Metallurgy' at Yuri Gagarin State Technical University of Saratov.

L. E. Kuts - Candidate of Technical Sciences, Associate Professor of the Department 'Welding and Metallurgy' at Yuri Gagarin State Technical University of Saratov.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.
The authors declare that there is no conflict of interest.

Статья поступила в редакцию 06.10.2025; одобрена после рецензирования 24.11.2025; принятая к публикации 01.12.2025.

The article was received by the editorial board on 06 Oct. 2025; approved after reviewing 24 Nov. 2025; accepted for publication 01 Dec. 2025.

Научная статья

2.6.1. Металловедение и термическая обработка металлов и сплавов (технические науки)

УДК 667 + 67,02

doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2025.04.012

К ВОПРОСУ ПРИМЕНЕНИЯ УЛЬТРАЗВУКОВОЙ ОБРАБОТКИ ДЛЯ ПОЛИМЕРНЫХ ПОЛИГРАФИЧЕСКИХ КОМПОЗИЦИЙ

Марина Камилевна Перлина¹, Константин Семенович Марикуца²,
Ирина Анатольевна Кирш³

¹ Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Российский биотехнологический университет (РОСБИОТЕХ)». г. Москва, Волоколамское шоссе, д. 11

¹ pmka@mail.ru, ORCID - 0009-0008-0078-0349

² flexotech@yandex.ru, ORCID - 0009-0006-5623-2312

³ kirshia@mgupp.ru, ORCID - 0000-0003-3370-4226

Аннотация. В современном промышленном производстве активно внедряются новые полимерные композиционные материалы (ПКМ). Эти материалы, благодаря разнообразному сочетанию различных компонентов, обладают богатыми физико-механическими свойствами, включая высокую устойчивость к внешним факторам, температурным воздействиям и механическим нагрузкам, что обуславливает их широкое применение в различных отраслях.

Цель данной статьи состоит в изучении влияния ультразвуковой обработки на свойства ПКМ и оценке возможностей применения этой технологии для улучшения эксплуатационных характеристик материалов. Авторы видят приоритет в демонстрации потенциальных возможностей использования ультразвука для улучшения качества и функциональных характеристик ПКМ, ещё более расширяя промышленные сегменты его использования.

Задачи исследования включают:

1. Обзор современных тенденций и требований к качеству и функционалу ПКМ.
2. Анализ методов модификации ПКМ с точки зрения экологии, экономики и техники.
3. Оценка значимости выбора связующего для формирования свойств ПКМ.
4. Определение актуальных требований к ПКМ в сфере полиграфии и критерии оценки качества покрытий.

Методология исследования материала основана на систематическом анализе и синтезе актуальных научных и технических литературных источников, посвященных полимерным композиционным материалам.

Основные результаты обзора показывают, что:

- ПКМ легко адаптируются к разным условиям эксплуатации, а их модификация расширяет функциональность.
- Важно учитывать механизмы разрушения и проводить соответствующие испытания.
- Растёт потребность в экологически чистых, дешёвых и безопасных композитах, особенно важных для отраслей вроде полиграфии. Выводы статьи указывают на стратегическую важность полимерных композиционных материалов для инновационного развития промышленности. Полученные данные могут служить основой для дальнейших исследований, оптимизации производственных процессов и материалов для конкретных прикладных задач, способствуя созданию более эффективных и безопасных продуктов.

Ключевые слова: Полиграфическое производство, полимерные композиционные материалы, физико-механические свойства, материалы промышленного назначения, экологичность и экономичность, функциональные возможности.

Для цитирования: Перлина М.К., Марикуца К.С., Кирш И.А. К вопросу применения ультразвуковой обработки для полимерных полиграфических композиций // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. 2025. Т. 22, № 4. С. 497-509. doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2025.04.012.

Original article

ON THE APPLICATION OF ULTRASONIC PROCESSING TO POLYMERIC PRINTING COMPOSITES

Marina K. Perlina¹, Konstantin S. Marikutsa², Irina A. Kirsch³

¹ Federal State Budgetary Educational Institution of Higher Education "Russian Biotechnological University (ROSBIOTECH). Moscow, Volokolamsk highway, 11

¹ pmka@mail.ru ORCID - 0009-0008-0078-0349

² flexotech@yandex.ru ORCID - 0009-0006-5623-2312

³ kirshia@mgupp.ru ORCID - 0000-0003-3370-4226

Abstract. New polymer composite materials (PCM) are being actively introduced in modern industrial production. Due to the diverse combination of various components, these materials have rich physical and mechanical properties, including high resistance to external factors, temperature influences and mechanical loads, which determines their wide application in various industries.

The purpose of this article is to study the effect of ultrasonic treatment on the properties of PCM and to evaluate the possibilities of using this technology to improve the performance of materials. The authors see a priority in demonstrating the potential of using ultrasound to improve the quality and functional characteristics of PCMs, further expanding the industrial segments of its use.

Research objectives include:

1. Overview of current trends and requirements for the quality and functionality of PCMs.
2. Analysis of the methods of modification of PCM from the point of view of ecology, economics and technology.
3. Assessment of the significance of the choice of a binder for the formation of the properties of PCM.
4. Definition of current requirements for PCMs in the field of printing and criteria for evaluating the quality of coatings.

The methodology of the material research is based on a systematic analysis and synthesis of relevant scientific and technical literature sources on polymer composite materials.

The main results of the review show that:

- PCMs can easily adapt to different operating conditions, and their modification expands the functionality.
- It is important to take into account the mechanisms of destruction and conduct appropriate tests.
- There is a growing need for environmentally friendly, cheap and safe composites, especially important for industries like printing. The conclusions of the article indicate the strategic importance of polymer composite materials for the innovative development of industry. The data obtained can serve as a basis for further research, optimization of production processes and materials for specific applications, contributing to the creation of more efficient and safer products.

Keywords: Printing, polymer composite materials, physical and mechanical properties, industrial materials, environmental friendliness and cost-effectiveness, functionality.

For citation: Perlina M.K., Marikutsa K.S. & Kirsch I.A. (2025). On the Application of Ultrasonic Processing to Polymeric Printing Composites. *Fundamental'nye problemy sovremennoego materialovedeniya (Basic Problems of Material Science (BPMS)),* 22(4), 497-509. (In Russ.). doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2025.04.012.

Введение

Стремительное развитие современных технологий вызывает глубокое преобразование во всех отраслях производства. Появляются новые эффективные технологии, позволяющие внедрять в передовые научные разработки, используя новые материалы. Одним из важнейших направлений развития выступает область полимерных композиционных материалов (ПКМ), широко применяемых в различных секторах промышленности благодаря своим уникальным

физико-механическим свойствам, таким как прочность, стойкость к износу и длительный срок службы.

В настоящее время полимерные композиты привлекают пристальное внимание ученых и разработчиков ввиду их способности адаптироваться к специфическим требованиям конкретных сфер применения. Вместе с тем возникает ряд проблем, связанных с достижением баланса между эксплуатационными характеристиками и себестоимостью, а также созданием надежных

методов контроля качества и проверки надежности.

Несмотря на очевидные успехи, существующие технологии пока не позволяют достичь необходимого уровня эксплуатационных характеристик, устойчивого к экстремальным условиям внешней среды. Понимание механизма влияния модифицирующих факторов, таких как ультразвуковая обработка, открывает путь к повышению конкурентоспособности и экологической безопасности полимерных композиционных материалов. Данная статья направлена на изучение влияния ультразвуковой обработки на физико-механические свойства полимерных композиционных материалов, а также оценку потенциала этой технологии для усовершенствования эксплуатационных характеристик полимерных покрытий и клеевых соединений.

Полимерная отрасль России и промышленность развитых стран мира производят в больших количествах полимерные материалы, обладающие различными физическими, технологическими и эксплуатационными свойствами. Им присущи высокая прочность, минимальная плотность, долговечность, универсальность применения и т.д. Именно благодаря этим свойствам полимерные материалы получили широкое применение во всех областях человеческой деятельности. От покорения космических высот до бурения сверхглубинных скважин, от микроскопических деталей ЭВМ до гидроизоляции целых каналов и водохранилищ – всюду вынужден человек пользоваться полимерными материалами, конечно, разными, специально разработанными или подобранными для данного конкретного применения. [1]



Рисунок 1. Диаграмма, иллюстрирующая разнообразие областей применения полимерных композиционных материалов. [2]

Figure 1. Diagram illustrating the variety of applications of polymer composite materials. [2]

По своим свойствам полимерные композиционные материалы не уступают традиционным аналогам, а зачастую превосходят их. Они устойчивы к агрессивным средам, высокой температуре, колебаниям влажности и механическим воздействиям. Это делает производственную продукцию с использованием полимерных композиций долговечной, надежной и экономически эффективной.

Полимерные композиционные материалы, за счет возможности адаптации физико-механических характеристик к требованиям конкретного применения, нашли широкое применение в самых разных сферах – от повседневной жизни до химической, авиационной, космической, машиностроительной и многих других отраслей промышленности. [3]

Промышленное производство композиционных материалов стартовало в сороковых годах XX века. С тех пор эта отрасль пережила бурный рост, и сегодня композиты находят применение практически во всех сферах промышленности. В основе любого композиционного материала лежат два обязательных компонента: армирующий наполнитель (упрочнитель) и связующее вещество. [4]

Современные полимерные материалы являются многокомпонентными системами, в которых наряду с полимерной основой, присутствуют различные добавки меняющие их технологические возможности. Такие добавки изменяют структуру системы на молекулярном или надмолекулярном уровне. [5]

Полимерные добавки используются для сохранения и улучшения свойств полимеров. Сохранение свойств – это защита от негативных факторов, возникающих в течение всего жизненного цикла полимера.

Использование полимерной основы для создания многокомпонентных композитных материалов обусловлено тем, что полимеры, это очень «удобные» вещества. Химический состав полимеров – длинные цепочки мономерных звеньев, которые могут подвергаться различным воздействиям и не теряя основных физико-химических свойств вещества, варьировать его технологические-производственные возможности в широких пределах.

Возможности синтетической полимерной химии позволяют создавать широкий спектр материалов, однако создание полимера, идеально подходящего для конкретного применения, часто упирается в необходимость одновременного учета множества противоречивых

требований к связующему. Например, задача достижения максимальной прочности композиционного материала и определения соответствующих характеристик связующего усложняется разнообразием механизмов разрушения полимерных композиционных материалов (ПКМ), а также потребностью в точном моделировании процесса разрушения и проведении испытаний, максимально приближенных к условиям эксплуатации изделия. [6]

Одним из ключевых отличий ПКМ от низкомолекулярных веществ является их способность к ориентации, приводящей к резкой анизотропии физических свойств. Это свойство позволяет создавать материалы с заданными характеристиками в различных направлениях. [7]

Для предотвращения потери прочности полимерные матрицы модифицируют с помощью различных добавок (дисперсных, волокнистых, ультрадисперсных). Ультразвуковая обработка является одним из перспективных методов структурной модификации полимеров, позволяющих улучшить их свойства. [8]

Требования к полимерным материалам можно разделить на три группы. При модификации, изменении условий, химической структуры, степени химической сшивки и прочего, стремясь улучшить и улучшать свойства одной группы, мы автоматически ухудшаем другие. К одной группе можно отнести прочность, жесткость, теплостойкость матрицы, к другой — пластичность, вязкость разрушения, трещиностойкость, ударную вязкость, перерабатываемость, технологичность связующего. [6]

Контроль надмолекулярной структуры полимера путем оптимизации количества введенного модификатора представляет собой экономически выгодный метод получения полимерных материалов с варьируемыми эксплуатационными характеристиками. [10]

Задача исследователя, конструирующего композиционный материал, — найти компромисс, как-то оптимизировать выбор связующего, учитывая, впрочем, еще и экологические, экономические, конъюнктурные и другие соображения. [6]

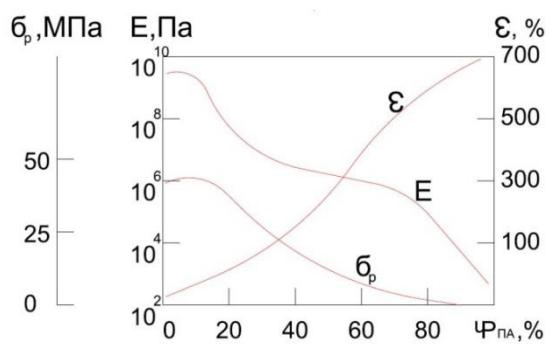


Рисунок 2. Влияние пластификатора на физико-механические свойства полимерного материала (ПВХ+диоктилфталат), зависимость различных параметров (модуль упругости, прочность, относительное удлинение и др.) от содержания пластификатора в полимере. [9]

Figure 2. The influence of the plasticizer on the physical and mechanical properties of the polymer material (PVC + diethyl phthalate), the dependence of various parameters (elastic modulus, strength, relative elongation, etc.) on the content of the plasticizer in the polymer. [9]

Применение полимерных материалов в различных отраслях промышленности РФ, и в том числе, в полиграфической отрасли имеет ряд преимуществ. Высокая устойчивость к внешним воздействиям, термостойкость, устойчивость к УФ излучению позволяет использовать прокрашенные или прозрачные полимерные слои для декорирования или защиты таких видов промышленной продукции как: прокрашенная полимерная пленка получаемая выдувной или плоско-щелевой экструзией, прокрашенная полимерная выдувная упаковка или полученная литьем под давлением, типографская краска для гибкой полимерной, многослойной, картонной упаковки и книжно-журнальной продукции, POS и POSM печатная продукция или самоклеящиеся этикетки, полимерные слои декорирующие наружную рекламную продукцию.

По распространённости полимерных материалов в полиграфическом производстве, самыми распространёнными и наиболее остро реагирующими на любые внешние изменения являются полиграфические печатные краски. Следом идут полиграфические печатные лаки и различные функциональные покрытия. Далее следуют полиграфические и ламинационные клеи, релизы и прочие химические композиции, использующиеся для склеивания, декорирования или обработки различной полиграфической

продукции индустриальным способом или для придания ей различных физико-химических свойств при дальнейшем использовании в технологическом процессе полиграфического, упаковочного или фасовочного производства или в финальном использовании в различных индустриальных производственных процессах. [11]

Полиграфические печатные краски, полиграфические лаки, клеи и прочие полимерные химические составы, применяющиеся в полиграфическом и упаковочном производстве, должны отвечать определенным требованиям:

- Отсутствие вредных химических веществ, экологичность и безопасность при нанесении и последующем использовании в печатной продукции при контакте с конечным потребителем или окружающей средой;

- Технологичности и производственной применимости в полиграфическом процессе изготовления печатной продукции и последующих производственных и индустриальных процессах;

- Повторяемости и предсказуемости использования в полиграфическом производственном процессе и в дальнейшем использования;

- Приемлемой стоимости и доступности на внутреннем рынке РФ.

В полиграфическом производстве широко используются различные виды лаков и красок для создания яркой и качественной полиграфической, упаковочно-этикеточной и оформительско-декоративной печатной продукции. Пигментированные и прозрачные полиграфические краски и чернила позволяют получить высококачественные цветные изображения ре-продукционного качества, а специализированные надпечатные лаки (матовые, глянцевые, с эффектом «софт-тач», «песка» и проч.) оформляют полиграфическую продукцию дополнительными эффектами декорирования, придающими ей специальные производственные, эстетические и маркетинговые характеристики. Использование специальных лаков-релизов и лаков-праймеров позволяет изменять определенные физико-механические и, частично, химические свойства полиграфической продукции, когда стандартными способами невозможно придать запечатываемой поверхности необходимые печатно-технические свойства.

При рассмотрении полиграфических материалов на основе бумаги и картона следует отметить, что такая печатная продукция может

быть без полимерного покрытия и с покрытием, а также с пропиткой и без нее. Упаковочные материалы, которые получают путем сочетания целлюлозного материала (бумага, картон) с природными или синтетическими полимерами или металлическими покрытиями представляют собой комбинированные материалы. Целлюлозные композиционные материалы применяют для упаковки и сохранения пищевых продуктов, технических изделий, различных химических, лекарственных веществ и т.д. Целлюлозный компонент выполняет армирующие функции. Достоинствами целлюлозного компонента являются достаточно высокая прочность волокон основы, большая впитывающая способность, возобновляющаяся сырьевая база и способность подвергаться вторичной переработке. [12]

Полимерное покрытие играет роль дополнительного связующего материала, устраниет дефекты целлюлозного компонента, увеличивает механические свойства, повышает влагостойкость материала, придает ему специальные качества, например, жиростойкость, изменение барьерных свойств для газопроницаемости.

Также, в современной полиграфической промышленности используется огромное количество полимерных материалов в виде тонких пленок, как монопленок, так и многослойных материалов на основе полиэтилентерефталата, полипропилена, полиэтилена, полиамида, полистирола, поливинилхлорида и т.д. для изготовления гибкой упаковочной и этикеточной печатной продукции.

При изготовлении любого типа продукции, особенно упаковки, необходимо приданье ей эстетической привлекательности, придания «продающего» эффекта. Основной проблемой современного полиграфического производства является невозможность перейти на новый уровень качества воспроизведения многокрасочной печатной продукции позволяющий получать репродуцируемое изображение с более высокими линеатурами и разрешающей способностью печати без ухудшения или уменьшения передаваемого диапазона градаций, и, как следствие, передаваемого количества тоновых переходов цветов.

Эта проблема описывалась и ранее, но попытки ее решения упирались в невозможность использования технологии изготовления полимерных композиций с заданными характеристиками. [13,14]

«Умные» материалы могут реагировать на раздражители и адаптировать свои реакции в зависимости от внешних сигналов из окружающей среды. Для такого поведения необходим способ эффективной передачи энергии, а затем ее преобразования для использования в таких приложениях, как приведение в действие, распознавание или передача сигналов. Ультразвук может безопасно передавать энергию с низкими потерями через сложные и непрозрачные среды. Его можно локализовать в небольших областях пространства и подключить к системам в широком диапазоне временных масштабов. Однако те же характеристики, которые позволяют ультразвуку эффективно распространяться в материалах, затрудняют преобразование акустической энергии в другие полезные формы. В последнее время в различных областях начали решать эту проблему, демонстрируя ультразвуковые эффекты, которые позволяют управлять физическими и химическими системами с удивительно высокой точностью. [15]

Развитие научных разработок прикладного характера позволяет подойти к решению этой проблемы с новой стороны – области использования энергии силового ультразвука. [16]

Разработанный Ольшанским Н.А. и Мордвинцевой А.В. в 1958 году способ ультразвукового соединения полимерных материалов стал важным технологическим прорывом. Благодаря высокой производительности и универсальности, метод быстро получил широкое признание и распространение как в Советском Союзе, так и за его пределами. [17]

В последние годы изучается возможность использования ультразвука в качестве внешнего стимула для синтеза полимеров. Идея инициирования полимеризации ультразвуком была предложена ещё в 1951 году Линдстромом и др., которые полимеризовали акрилонитрил в воде под воздействием ультразвука без использования внешних инициаторов. Они описали образование радикалов $\bullet\text{OH}$ под воздействием ультразвука, аналогичное механизму гомолиза воды под воздействием γ -излучения. Органические растворители также могут образовывать радикалы и инициировать полимеризацию, если они способны преодолеть порог кавитации. Таким образом, полимеризация под воздействием ультразвука не ограничивается только водными средами или водорастворимыми мономерами/полимерами.

Преимущества использования опосредованной ультразвуком полимеризации включают:

- 1) более высокую скорость полимеризации;
- 2) пониженную температуру полимеризации; несколько реакций, протекающих при более высоких температурах, могут быть проведены при температуре окружающей среды в присутствии ультразвука, например, термические инициаторы, такие как азобисизобутиронитрил (AIBN), который разлагается при 70 °C, могут быть использованы при термостатировании в сочетании с ультразвуковым воздействием [18],
- 3) повышенная эффективность реакции; поскольку ультразвук не нуждается во внешних инициаторах или катализаторе, вероятность образования побочных продуктов снижается. являются низкими и увеличивают выход полимерного продукта;
- 4) лучшее перемешивание и диспергирование; механическая сила, возникающая в процессе кавитации, обеспечивает лучшее диспергирование, что полезно при постполимеризационной обработке. Отсутствие внешних инициаторов или катализаторов, а также использование водной среды для полимеризации делают полимеризацию под воздействием ультразвука «экологичным» и «устойчивым процессом». [19]

Развитие ультразвуковой обработки стимулировало технологический прогресс, включая разработку усовершенствованного оборудования, новых методов исследований и инновационных технологических операций. Результаты многочисленных исследований подтверждают перспективность использования ультразвуковой обработки (УЗО) для улучшения качества полимеров и интенсификации процессов их переработки. Твердофазная технология, применяемая для переработки модифицированных полимерных материалов, демонстрирует значительные преимущества по сравнению с традиционными методами, обеспечивая повышенную технологичность, улучшенные эксплуатационные характеристики, экономическую эффективность, экологическую безопасность, отсутствие дефектов поверхности и улучшенные реологические свойства, такие как повышенная текучесть расплава. [20]

За последние годы появились разработки по использованию ультразвукового воздействия на полимерные композиции для придания

им новых, дополнительных физико-химических свойств.

Ультразвуковые волны, проходящие через разбавленный раствор высокомолекулярного полимера, инициируют процесс деструкции, характеризующийся уменьшением молекулярной массы. На молекулярном уровне этот процесс представляет собой механическую деструкцию, поскольку полимерные цепи подвергаются высокочастотным колебаниям. Возникающий локальный сдвиговый градиент приводит к разрыву полимерных цепей, что снижает среднюю молекулярную массу. Аналогично механической деструкции, уменьшение молекулярной массы прекращается при достижении определенного предельного значения, независимо от продолжительности воздействия ультразвука. При этом более длинные молекулы разрушаются быстрее, чем короткие. [21]

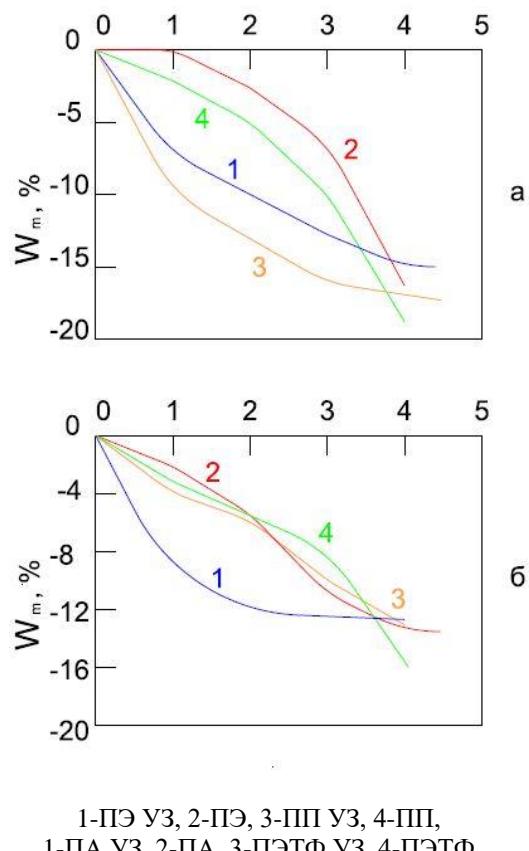


Рисунок 3. Изменение молекулярной массы полимеров от количества циклов обработки УЗ (а – для ПЭ и ПП, б – для ПА и ПЭТФ). [22]

Figure 3. Change in the molecular weight of polymers depending on the number of ultrasound treatment cycles (a – for PE and PP, b – for PA and PET). [22]

Интенсивность воздействия ультразвука на расплавленные полимеры определяется свойствами полимера, в частности, его вязкостью. Более низкая вязкость приводит к менее выраженному изменению эффективной вязкости и структуры под воздействием ультразвука. Сравнение обработанных и необработанных образцов показывает, что ультразвуковая обработка снижает эффективную вязкость расплава. При многократном воздействии ультразвука происходит первоначальное снижение вязкости, за которым следует стабилизация этого параметра. [23]

При обработке полимерных материалов в ультразвуковом поле при постоянной частоте колебаний ультразвука 1МГц и интенсивности поля 5кВт/м² существенно изменяются физико-механические свойства композиций.

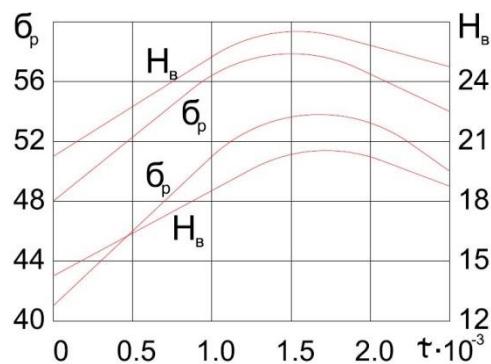


Рисунок 4. Зависимость прочности на разрыв (σ_p) и твердости (H_B) композиционных покрытий от времени воздействия ультразвукового поля. [24]

Figure 4. Dependence of tensile strength (σ_p) and hardness (H_B) of composite coatings on the time of exposure to an ultrasonic field. [24]

Как видно из рис.4 прочность на разрыв и микротвердость увеличиваются в 1,3-1,5 раз. Эти характеристики композиций достигают максимума при обработке ультразвуком продолжительностью 1200-1800 с, а затем практически остаются постоянными. Твердость композиций и их прочность на разрыв с увеличением времени обработки в ультразвуковом поле проходит через максимум, что коррелирует с изменением интенсивности изнашивания от времени обработки. Изменение свойств композиций под воздействием ультразвука, очевидно, связано с увеличением подвижности макромолекул и $h\nu$ сегментов, интенсивности силовых давлений в межфазной границе, ускорением

процессов диффузии, а также уплотнением молекул полимера и композиции, вызываемого большими локальными давлениями и разряжениями от ультразвукового колебания. Кроме того, в случае применения наполнителей увеличивается смачиваемость полимера, расстояние между молекулами уменьшается настолько, что они входят в сферу межмолекулярного притяжения. Происходит диспергирование композиций и их структурирование. Протекают процессы дезагрегации и дегазации в композиции. Все это способствует увеличению плотности композиций и улучшению их свойств. [24]

Большинство работ проведенных за последние годы показали высокие перспективы использования ультразвука при получении полимерных композиций различной химической природы.

Таким образом, использование технологии воздействия ультразвука совместно с традиционными химическими методами видится крайне перспективным для формирования новых свойств полиграфических печатных лаков и красок. Например, диспергирование компонентов красок, повышение прочностных и других эксплуатационных свойств полимерных покрытий может быть достигнуто в результате ультразвуковой обработки покрытий на различных стадиях технологического процесса их формирования: до нанесения покрытия, в процессе формирования покрытия или путем воздействия после формирования покрытия. Адгезионная прочность покрытий, где ультразвуковое воздействие применяется для предварительной обработки олигомерной композиции, то есть до нанесения покрытия, имеет значительно большую адгезионную прочность.

Ультразвуковое воздействие на эпоксидные композиции частотой 22 кГц в процессе, предшествующем отверждению, приводит к формированию структуры, обеспечивающей повышение адгезионной прочности покрытия на 30,65% и увеличение долговечности на 50,65%. [25]

Ультразвуковая обработка расплавов термодинамически несовместимых полимеров (полиамид/полиэтилен и полипропилен/полиэтилентерефталат) приводит к расширению диапазона совместимости компонентов в смеси. Это связано с формированием особой фазовой структуры, диспергированием и, что наиболее важно, образованием сополимеров. Впервые показано образование сополимеров на

основе полиамида/полиэтилена и полипропилен/полиэтилентерефталата под воздействием ультразвука, предложены механизмы их образования. Предложена схема структурных изменений в смесях при ультразвуковой обработке. Оценено энергетическое взаимодействие полимеров. Доказано, что введение силенов в полиэтилентерефталат усиливает эффект ультразвуковой обработки, улучшая механические свойства композиций. Ультразвук ускоряет биоразложение композиций на основе вторичного полиэтилена с биоразлагаемым наполнителем, стимулируя окисление и формирование полярных групп. Полученные результаты открывают перспективы использования модифицированных ультразвуком полимерных композиций в качестве полимерных основ для полиграфических красок и лаков, в частности, для улучшения адгезии, прочности и экологичности покрытий.

Необходимы систематические исследования влияния ультразвуковой обработки на расплавы полимерных смесей различной химической природы, включая вторичные полимеры, поскольку на данный момент такие данные отсутствуют, как и информация об изменениях свойств, вызванных данным воздействием. [26]

Покрытия, отверждаемые УФ-излучением и ультразвуковым узлением, постоянно совершаются в связи с ужесточением экологических требований и норм. Покрытия, отверждаемые излучением, обладают рядом преимуществ, таких как низкое воздействие на окружающую среду, высокая скорость полимеризации и производительность. Чтобы удовлетворить спрос на матовые покрытия, способные подчеркнуть текстуру и поверхность, производителям и исследователям в области покрытий необходимо адаптироваться. Несмотря на то, что для создания эффективных покрытий было разработано множество процессов и технологий, достижение оптимального сочетания высоких механических характеристик и эстетики с низким уровнем блеска по-прежнему остается сложной задачей. [27]

Значительный научный и практический интерес вызывает разработка полимерных покрытий с градиентной структурой, отличающихся плавным изменением состава по толщине от верхнего слоя к подложке. Такая структура позволяет создавать материалы с заданными свойствами, изменяющимися в широком диапазоне. Несмотря на это, традиционный подход к

созданию градиентных покрытий, заключающийся в многократном послойном нанесении лакокрасочных материалов, имеет ряд недостатков, таких как многостадийность, длительность и, что особенно важно, недостаточная адгезия между слоями. [28]

Ультразвуковая обработка полимерной композиции в различных агрегатных состояниях (расплав, раствор, дисперсия) перед нанесением на субстраты обеспечивает значительное повышение адгезионной прочности соединения. Параллельно увеличивается поверхностная энергия полимерного композитного материала. Кроме того, снижение вязкости (особенно актуально для композиций, наносимых типографскими способами) под воздействием ультразвука создает технологическое преимущество, позволяя осуществлять переработку материала при более низких температурах и сниженных энергетических затратах. [29]

Для достижения оптимальных результатов ультразвуковой обработки полимеров необходимо учитывать такие факторы, как: физико-механические свойства материала и геометрия субстратов и поверхностей участвующих в процессе. [30]

Изменение свойств покрытий по толщине обеспечивается в лаковом составе и при введении агентов, пигментов и наполнителей. На процесс расслоения влияют природа и концентрация компонентов, и параметры отверждения.

Исследования показали, что введение минеральных пигментов и наполнителей в полимерные системы (включая лаки, краски и покрытия) позволяет целенаправленно модифицировать широкий спектр их свойств, включая деформационно-прочностные, изолирующие, противокоррозионные и адгезионные характеристики. Кроме того, становится возможным создание составов со специализированными функциональными возможностями, такими как электропроводность, электроизоляция, термостойкость, огнезащита, изменение коэффициента трения и прочее. Эти модифицированные полимеры и покрытия находят широкое применение в различных отраслях, включая полиграфию, для создания печатных красок с улучшенными печатно-техническими свойствами и упаковку для обеспечения заданных барьерных свойств и защиты содержимого. Влияние пигментов и наполнителей определяется двумя ключевыми факторами:

- механическими и реологическими аспектами, связанными с заполнением полимерной матрицы нерастворимой фазой, и

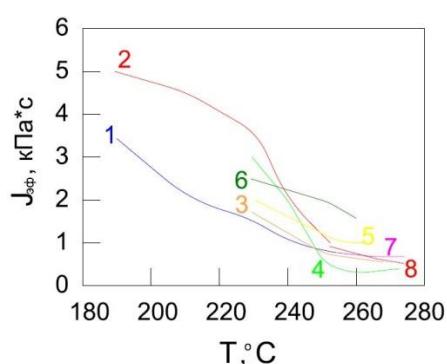
- физико-химическими взаимодействиями между частицами пигмента и/или агента и пленкообразователем. Структурные особенности наполненных систем в значительной степени определяются взаимодействием полимера с поверхностью пигментных частиц. [31]

Использование ультразвуковой обработки вязких композиций с высоким содержанием наполнителей и пигментов демонстрирует позитивное влияние на кинетику диспергирования и гомогенизации. Наблюдается тенденция к улучшению адгезионных свойств формируемого покрытия, а также повышение его устойчивости к эксплуатационным нагрузкам. [28]

В ходе сравнительного анализа полимерных композитных материалов с идентичным составом, изготовленных с использованием и без использования ультразвуковой обработки, установлено, что ультразвук повышает текучесть композиций. Методом электронной микроскопии показано, что ультразвуковая обработка способствует формированию материалов с более однородным распределением компонентов. Дополнительно, зафиксировано улучшение физико-механических свойств ПКМ, в особенности, наблюдается значительное увеличение относительного удлинения при разрыве (в 1,5-2 раза по сравнению с контролем). [32]

Разрушающее действие ультразвука на полимеры, как синтетические, так и природные, хорошо известно. Особый интерес представляют ультразвуковая обработка природных полимеров, поскольку её применение часто приводит к более эффективной переработке натурального сырья в ценные продукты и химикаты. [33]

Повышение температуры ускоряет разрушение полимерных материалов. Увеличение температуры снижает вязкость полимерных покрытий, но ультразвуковая обработка минимизирует это снижение.



1-ПЭ УЗ, 2-ПЭ, 3-ПП УЗ, 4-ПП, 5-ПА УЗ, 6-ПА, 7-ПЭТФ УЗ, 8-ПЭТФ

Рисунок 5. Зависимость эффективной вязкости от температуры для полимеров, полученных при воздействии УЗ (1,3,5,7) и в его отсутствии (2,4,6,8) при влиянии нескольких факторов (механического, структурного, в меньшей степени – кавитационного). [26]

Figure 5. The dependence of effective viscosity on temperature for polymers obtained under the influence of ultrasonic (1,3,5,7) and in its absence (2,4,6,8) under the influence of several factors (mechanical, structural, and to a lesser extent cavitation). [26]

Предполагается, что ультразвук, особенно при высоких температурах, может способствовать воссоединению молекул, что может быть использовано для создания новых материалов, объединяющих разные полимеры. При этом ультразвук практически не меняет размер молекул и содержание кислородных групп в полимере, что хорошо скажется на физико-химических свойствах полиграфических лаков, не изменяя их основных показателей, а, наоборот, придавая им новые печатно-технические свойства. [22]

Заключение

Технологический суверенитет страны направлен на развитие собственного рынка и требует для отечественных производителей полиграфической отрасли новых технологий и технологических решений. Необходимо создание модели оптимального технико-экономического профиля использования отечественной компонентной базы, а также новые расходные материалы для полиграфической промышленности.

Совместив технологический и системный подход для решения задачи обеспечения отрас-

ли лакокрасочными продуктами для полиграфической отрасли отечественного производства ставится цель по разработке технологии получения лакокрасочных покрытий с применением ультразвуковых воздействий на растворы лакокрасочных образцов, обладающих разными реологическими характеристиками.

Список литературы

1. Ляпков А.А., Сутягин В.М., Лопатинский В.П., Бондалетов В.Г. Основы проектирования и оборудования производств полимеров: учебное пособие для вузов // Санкт-Петербург: Лань, 2025г;
2. Композитный мир: Пост-релиз конференции «Композиты и компаунды 2017» . URL:<https://plastinfo.ru/information/articles/624/?t=op=624>.
3. Кордюкова А.П. Перспективные направления развития полимерных связующих и полимерных композиционных материалов на их основе// Молодой ученый.2022г.- №30(425). 1-4с.;
4. Котенко В.Д., Лопатников М.В., Обливин А.Н. и др. Моделирование свойств и процессов прессования реактопластов: монография // Москва. ГОУ ВПО МГУЛ. 2005г., 3с.;
5. Кочнев А.М., Галибейев С.С. Пластификация полимеров. Конспект лекций // ККТУ. Казань. 1996г;
6. Кербер М. Л., Виноградов В.М., Головкин Г.С. Под ред.: Берлин А. А. Полимерные композиционные материалы: структура, свойства, технология. 2008г.;
7. Кочнев А.М., Рязанова Л.З. Ориентационные явления в полимерах. Конспект лекций // ККТУ. Казань. 1996г;
8. Негров Д.А., Плохотнюк П.В., Вебер Д.А., Плохотнюк А.В., Волков Н.А. Влияние ультразвуковых колебаний на структуру полимерного композиционного материала // Машиностроение и машиноведение. – Омский научный вестник №2. 2010;
9. Сапаев Х.Х., Мусов И.В., Хаширова С.Ю. и др. Изучение влияния различных пластификаторов на свойства поливинилхлоридного пластика // Вестник технологического университета 2015. Т18, №9. 102-104с.;
10. Кочнев А.М., Галибейев С.С. Модификация полимеров. Конспект лекций // ККТУ. Казань. 2002г;

11. «Что полиграфист должен знать о красках», пер. с англ. В. А. Наумова; науч. редактура: В. А. Наумов, Н. Г. Друзьев // Москва, ПРИНТ-МЕДИА центр, 2005г.;
12. Ванчаков М.В., Артамонов И.С. Технология и оборудование для производства картонной и бумажной тары. Часть1. Учебное пособие // Санкт-Петербург, ВШТЭ СПбГУПТД, 2022. 15-16с.;
13. Симионеску К., Опреа К. Механохимия высокомолекулярных соединений; Пер. с румын. д-ра физ.-мат. наук И. Б. Берсукера и канд. хим. наук Н. И. Беличука; под ред. проф. Н. К. Барамбайма // Москва: Мир, 1970г.;
14. Казале А., Портрер Р. Реакции полимеров под действием напряжений; перевод с английского А. М. Кнебельмана, С. Г. Куличихина // Ленинград: Химия, Ленингр. отд-ние, 1983г.;
15. Athanasios G. Athanassiadis, Zhichao Ma, Nicolas Moreno-Gomez, Kai Melde,§ Eunjin Choi, Rahul Goyal, and Peer Fischer. Ultrasound-Responsive Systems as Components for Smart Materials // Chemical Reviews, 2022, 122, 5165–5208;
16. Холопов Ю.В. Машиностроение: ультразвук: УЗС, БУФО, ГЕО // Санкт-Петербург: ООО Типография Береста, 2008г.;
17. Мозговой И.В. Сварка фторопласта-4: монография // Минобрнауки России, ОмГТУ. – Омск.2017г.;
18. Максимов А.Л, Антонов С.В, Замрий А.В. и др. Умные контейнеры в процессах полимеризации: влияние физических факторов на протекание реакции. // Журнал “Neftegaz.RU” 2022. URL:<https://magazine.neftegaz.ru/articles/pererabotka/753897-umnye-konteynery-v-protsessakh-polimerizatsii-vliyanie-fizicheskikh-faktorov-na-protekanie-reaktsii/>,
19. Arunjunai R.S. Santha Kumar, Amrishkumar Padmakumar, Uddhab Kalita, Sarthik Samanta, Anshul Baral, Nikhil K. Singha, Muthupandian Ashokkumar, Greg G. Qiao. Ultrasonics in polymer science: applications and challenges // Progress in Materials Science, Volume 136, July 2023, 101113, Version of Record 2 April 2023;
20. Кобзев Д.Е. Интенсификация процесса твёрдофазного формования полимеров и композитов ультразвуковым воздействием. Диссертация. 2012г.;
21. Gowariker V.R., Viswanathan N.V., Sreedhar Jayadev. Polymers science. Перевод Лачинов М.Б. и др. // Москва.” Наука”.1990г.;
22. Кирш И.А., Чалых Т.И. Ультразвуковая обработка расплавов смесей полимеров различной химической природы // МГУПП, РЭУ. Известия высших учебных заведений. Серия "Химия и химическая технология" / №3 2015г. 65-69с.
23. Кирш И.А., Чалых Т.И., Ананьев В.В., Заиков Г.Е. Исследование влияния ультразвука на реологические свойства полимеров различной химической природы для создания нового способа повторной переработки полимерных композиций // Вестник технологического университета 2015. Т18, №4. 182-184с.;
24. Мухитдинов М.Б. Влияния ультразвука на свойства композиционных полимерных материалов и покрытий на их основе // Universum: технические науки : электрон. научн. журн. 2024. 1(118). URL: <https://7universum.com/ru/tech/archive/item/16643> ;
25. Гаджиев А.А., Кононенко А.С, Орлов А.М. Технологические способы повышения механических характеристик композиционных полимерных материалов // журнал «Агроинженерия», 2009;
26. Кирш И.А. Установление закономерностей влияния ультразвукового поля на физико-химические свойства и структуру расплавов полимеров при их вторичной переработке. Диссертация. 2016г.;
27. Ingrid Calvez, Sorour Davoudi, Caroline R. Szczepanski, Véronic Landry. Low-gloss UV-curable coatings: Light mechanisms, formulations and processes — A review. Progress in Organic Coatings, Volume 171, October 2022, 107039;
28. Ганиев М.М. Повышение эксплуатационных характеристик полимерных композиционных материалов ультразвуковой обработкой // Казань: КГТУ. 2007г. 56-60с.;
29. Уткин А.О. Повышение адгезионной прочности многослойных полимерных материалов // Упаковка и логистика. №12, 2010г. 78-79с;
30. Клубович В.В., Клушин В.А., Марусич В.И., Хрущев Е.В. Ультразвуковая сварка полимеров // Белорусский национальных технический университет. Минск. 2017;
31. Осовская И.И., Литвинов М.Ю., Васильева А.П. Технология полимеров. Применение и переработка. Самовосстанавливающиеся покрытия. Учебное пособие // Санкт-Петербург. 2020 г.;
32. Кирш И.А., Тверитникова И.С., Безнаева О.В., Банникова О.А., Кондратова Т.А., Фи-

линская Ю.А., Губанова М.И., Фролова Ю.В. Исследование влияния ультразвуковой обработки полиэтиленовых композиций, содержащих бетулин, на формирование эксплуатационных свойств упаковочных материалов // Здоровье. 2020г. 28-40с.;

33. Гаврилова А.С., Манаенков Р.В., Филатова А.Е. Исследование влияния ультразвукового воздействия на микрокристаллическую целлюлозу // Вестник тверского государственного технического университета. 2015. №1.

Информация об авторах

Перлина М.К. - аспирант кафедры промышленного дизайна, технологии упаковки и экспертизы. Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Российский биотехнологический университет (РОСБИОТЕХ).

Марikuца К.С. - кандидат технических наук, доцент кафедры промышленного дизайна, технологии упаковки и экспертизы. Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Российский биотехнологический университет (РОСБИОТЕХ).

Кирии И.А. - доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой промышленного дизайна, технологии упаковки и экспертизы, директор ЦКП “Перспективные упаковочные решения и технологии рециклинга”. Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Российский биотехнологический университет (РОСБИОТЕХ).

References

1. Lyapkov A.A., Sutyagin V.M., Lopatinsky V.P., Bondaleto V.G. Fundamentals of polymer production design and equipment: a textbook for universities // Saint Petersburg: Lan, 2025;

2. The composite world: Post-release of the Composites and Compounds 2017 conference. URL:<https://plastinfo.ru/information/articles/624/?op=624>.

3. Kordyukova A.P. Promising areas of development of polymer binders and polymer composite materials based on them// A young scientist.2022.- №30(425). 1- 4с.;

4. Kotenko V.D., Lopatnikov M.V., Oblivin A.N. and others. Modeling of properties and pro-

cesses of pressing reactoplasts: monograph // Moscow. MGUL. 2005, 3s.;

5. Kochnev A.M., Galibeev S.S. Plasticization of polymers. Lecture notes // KKTU. Kazan. 1996;

6. Kerber M. L., Vinogradov V.M., Golovkin G.S. Edited by: Berlin A. A. Polymer composite materials: structure, properties, technology. 2008;

7. Kochnev A.M., Ryazanova L.Z. Orientation phenomena in polymers. Lecture notes // KKTU. Kazan. 1996;

8. Negrov D.A., Plokhotnyuk P.V., Weber D.A., Plokhotnyuk A.V., Volkov N.A. Influence of ultrasonic vibrations on the structure of polymer composite material // Mechanical engineering and machine science. – Omsk Scientific Bulletin no.2. 2010;

9. Sapaev H.H., Musov I.V., Hashirova S.Yu. and others. Study of the effect of various plasticizers on the properties of polyvinyl chloride plastic // Bulletin of the Technological University 2015. T18, No. 9. 102-104с.;

10. Kochnev A.M., Galibeev S.S. Modification of polymers. Lecture notes // KKTU. Kazan. 2002;

11. "What a polygraph examiner should know about paints", translated from English by V. A. Naumov; scientific editorial office: V. A. Naumov, N. G. Druzhev // Moscow, PRINT Media Center, 2005;

12. Vanchakov M.V., Artamonov I.S. Technology and equipment for the production of cardboard and paper containers. Part1. Textbook // Saint Petersburg, HSE SPbGUPTD, 2022.15-16 с.;

13. Simionescu K., Oprea K. Mechanochemistry of high-molecular compounds; Translated from Romanian. Doctor of Physico-mathematical Sciences I. B. Bersukera and Candidate of Chemical Sciences N. I. Belichuk; edited by prof. N. K. Baramboim // Moscow: Mir, 1970.;

14. Casale A., Porter R. Reactions of polymers under stress; translated from English by A.M. Knebelman, S. G. Kulichikhin // Leningrad: Chemistry, Leningrad Publishing House, 1983;

15. Athanasios G. Athanassiadis, Zhichao Ma, Nicolas Moreno-Gomez, Kai Melde,§ Eunjin Choi, Rahul Goyal, and Peer Fischer. Ultrasound-Responsive Systems as Components for Smart Materials // Chemical Reviews, 2022, 122, 5165–5208;

16. Kholopov Yu.V. Mechanical engineering: ultrasound: UZS, BUFO, GEO // St. Petersburg: OOO Tipografiya Beresta, 2008.;

17. Mozgovoy I.V. Welding of fluoroplast-4: a monograph // Ministry of Education and Science of Russia, OmSTU. Omsk, 2017;

18. Maksimov A.L., Antonov S.V., Zamri A.V. and others. Smart containers in polymerization processes: the influence of physical factors on the reaction. // Journal “Neftegaz.RU” 2022.

- URL:<https://magazine.neftegaz.ru/articles/pererabotka/753897-umnye-konteynery-v-protsessakh-polimerizatsii-vliyanie-fizicheskikh-faktorov-na-protekanie-reaktsii/>;
19. Arunjunai R.S. Santha Kumar, Amrishkumar Padmakumar, Uddhab Kalita, Sarthik Samanta, Anshul Baral, Nikhil K. Singha, Muthupandian Ashokkumar, Greg G. Qiao. Ultrasonics in polymer science: applications and challenges // Progress in Materials Science, Volume 136, July 2023, 101113, Version of Record 2 April 2023;
20. Kobzev D.E. Intensification of the process of solid-phase molding of polymers and composites by ultrasonic action. Dissertation. 2012;
21. Gowariker V.R., Viswanathan N.V., Sreedhar Jayadev. Polymers science. Translated by Lachinov M.B. and others // Moscow."Science".1990.;
22. Kirsh I.A., Chalykh T.I. Ultrasonic treatment of melts of polymer mixtures of various chemical nature // MGUPP, PRUE. News of higher educational institutions. Series "Chemistry and Chemical technology" / No. 3 2015. 65-69s.
23. Kirsh I.A., Chalykh T.I., Ananyev V.V., Zaikov G.E. Investigation of the effect of ultrasound on the rheological properties of polymers of various chemical nature to create a new method of recycling polymer compositions // Bulletin of the Technological University 2015. T18, No. 4. 182-184c.;
24. Mukhittinov M.B. The effects of ultrasound on the properties of composite polymer materials and coatings based on them // Universum: technical sciences : electron. scientific journal. 2024. 1(118). URL: <https://7universum.com/ru/tech/archive/item/16643>;
25. Gadzhiev A.A., Kononenko A.S., Orlov A.M. Technological methods for improving the mechanical characteristics of composite polymer materials // Journal of Agroengineering, 2009;
26. Kirsh I.A. Establishment of patterns of the influence of the ultrasonic field on the physico-chemical properties and structure of polymer melts during their recycling. Dissertation. 2016;
27. Ingrid Calvez, Sorour Davoudi, Caroline R. Szczepanski, Véronique Landry. Low-gloss UV-curable coatings: Light mechanisms, formulations and processes — A review. Progress in Organic Coatings, Volume 171, October 2022, 107039;
28. Ganiev M.M. Improving the performance characteristics of polymer composite materials by ultrasonic treatment // Kazan:KSTU. 2007.56-60 c.;
29. Utkin A.O. Improving the adhesive strength of multilayer polymer materials // Packaging and Logistics. No. 12, 2010 78-79 c;
30. Klubovich V.V., Klushin V.A., Marusich V.I., Khrushchev E.V. Ultrasonic welding of polymers // Belarusian National Technical University. Minsk. 2017;
31. Osovskaya I.I., Litvinov M.Yu., Vasilyeva A.P. Polymer technology. Application and processing. Self-healing coatings. Study guide // Saint Petersburg, 2020;
32. Kirsh I.A., Tveritnikova I.S., Beznaeva O.V., Bannikova O.A., Kondratova T.A., Filinskaya Yu.A., Gubanova M.I., Frolova Yu.V. Investigation of the effect of ultrasonic treatment of polyethylene compositions containing betulin on the formation of the operational properties of packaging materials // Health. 2020-240 c.;
33. Gavrilova A.S., Manaenkov R.V., Filatova A.E. Investigation of the effect of ultrasound exposure on microcrystalline cellulose // Bulletin of Tver State Technical University. 2015. №1.

Information about the authors

Perlina M.K. - Postgraduate student of the Department of Industrial Design, Packaging Technology and Expertise. Federal State Budgetary Educational Institution of Higher Education "Russian Biotechnological University (ROSBIOTECH).

Marikutsa K.S. - Candidate of Technical Sciences, Associate Professor of the Department of Industrial Design, Packaging Technology and Expertise. Federal State Budgetary Educational Institution of Higher Education "Russian Biotechnological University (ROSBIOTECH).

Kirsh I.A. - Doctor of Chemical Sciences, Professor, Head of the Department of Industrial Design, Packaging Technology and Expertise, Director of the CCG "Promising packaging solutions and recycling technologies". Federal State Budgetary Educational Institution of Higher Education "Russian Biotechnological University (ROSBIOTECH).

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.
The authors declare that there is no conflict of interest.

Статья поступила в редакцию 25.10.2025; одобрена после рецензирования 25.11.2025; принятая к публикации 01.09.2025.

The article was received by the editorial board on 25 Oct. 2025; approved after reviewing 25 Nov. 2025; accepted for publication 01 Sep. 2025.

Отпечатано в типографии АлтГТУ. Адрес: 656038, Алтайский край, г. Барнаул, пр. Ленина, д. 46

Сдано в набор 23.12.2025 г. Подписано в печать 25.12.2025 г. Дата выхода в свет 29.12.2025 г.
Формат 60x84 1/8 Бумага офсет Гарнитура Таймс Печать цифровая
Усл. печ. л. 14,88 / Тираж 250 экз. Заказ № 1